

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 π -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 π -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

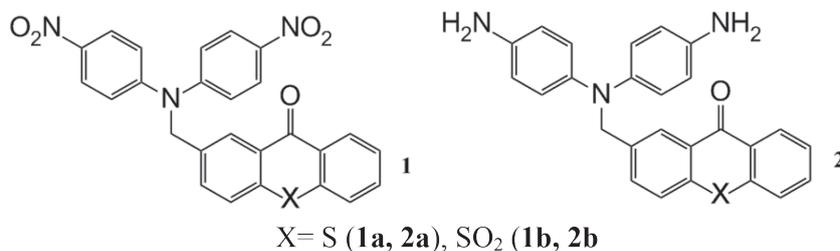


Рис. 1. Структуры синтезированных соединений

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 ¹H И ¹³C ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЕЙ

С.Ю. Паньшина¹, В.Р. Куцербаяева²

Научный руководитель – к.х.н., профессор А.Н. Пестряков¹; д.х.н. профессор А.А. Бакибаев²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, janim_svetatusik@mail.ru

²Национальный 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.

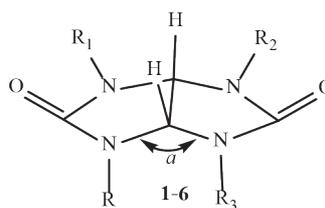
Спектроскопия ЯМР успешно применяется для установления структуры и определения состава метаболитов [3] и в качестве инструмента для идентификации и установления механизма действия биологически активных соединений [4].

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 ¹H и ¹³C соответственно в растворе DMSO-d₆.

Обсуждение результатов. Методы ЯМР ¹H и ¹³C высоко информативны для идентификации МеГУ **2–6**. Так, мы установили, что, наличие СН₃-групп в МеГУ **2–6** в спектрах ЯМР ¹H приводит к экранированию СН-протонов и дезэкранированию NH-протонов относительно ГУ **1**. Аналогичный антибатный эффект обнаружен в химических сдвигах в спектрах ¹³C 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 ¹H составляет 0,18 м.д., а для сигналов ¹³C 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=R₁=R₂=R₃=H;
2. R=Me, R₁=R₂=R₃=H;
3. R=R₂=Me, R₁R₃=H;
4. R=R₁=Me, R₂–R₃=H;
5. R=R₃=Me, R₁R₂=H;
6. R=R₁=R₂=R₃=Me.

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