СИНТЕЗ НОВОГО 2,3,4,6-ЗАМЕЩЕННОГО ВЕРДАЗИЛЬНОГО РАДИКАЛА – ПЕРСПЕКТИВНОГО АГЕНТА ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Е.А.Мартынко, П.В. Петунин

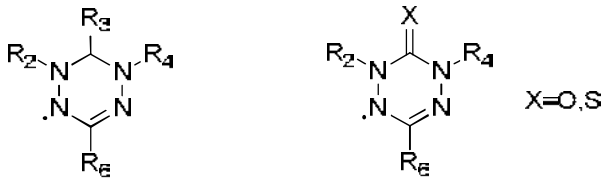
Научные руководители: доцент, к. х. н. М.Е.Трусова; доцент, к. х. н. П.С. Постников
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: eam22@tpu.ru

Технология модификации поверхностей – область материаловедения, цель которой – создание материалов с заданными свойствами путем функционализации поверхности носителя различными молекулами. Функциональные материалы получают путем физической сорбции молекул поверхностью или путем образования химических связей между модификатором и поверхностью.

В настоящее время путем модификации создаются материалы, которые используются для создания химических сенсоров [1,2], иммобилизации биомолекул [3], а также материалы с контролируемой смачиваемостью [4] или с нелинейными оптическими свойствами [5].

Для ковалентной модификации поверхностей применяются различные типы молекул. Среди них – свободные органические радикалы, которые традиционно используют для создания функциональных магнитных материалов [6], однако этим область их применения в модификации поверхностей не ограничивается. На основе свободных радикалов создаются спин-метки и спиновые ловушки [7], органические аккумуляторы [8], поляризационные агенты для динамической поляризации ядер, позволяющие увеличить чувствительность ЯМР [9].

Вердазильные (тетрагидро-*s*-тетразин-1-(2H)-ильные) радикалы **1,2** обладают рядом преимуществ: они могут быть выделены в твердом виде, обычно стабильны при хранении, не диспропорционируют, не димеризуются в растворах, устойчивы к воздействию влаги и кислорода воздуха [10], что делает их перспективными агентами для модификации поверхностей, однако в литературе не описаны примеры такой модификации.



1 **2**

Синтез вердазильного радикала 1 включает три основных стадии. [1,1'-бифенил]-4-илгидразин 6 вводили в реакцию конденсации с бензальдегидом **7** с образованием 1-([1,1'-бифенил]-4-ил)-2-бензилиденгидразона **4**, при взаимодействии которого с арендиазоний тозилатом **5** в присутствии основания – триэтиламина – был получен формазан **3**. Для синтеза несимметричного вердазильного радикала **1** был модифицирован подход, описанный ранее [11] (рис. 1). Предложенная нами синтетическая процедура позволила отказаться от использования катализатора межфазного переноса и смеси $BaO/Ba(OH)_2$ в пользу чистого гидроксида бария и уменьшить необходимый избыток алкилирующего агента. Радикал **1** был получен алкилированием формазана **3** бромистым бензилом с последующим окислением атмосферным кислородом.

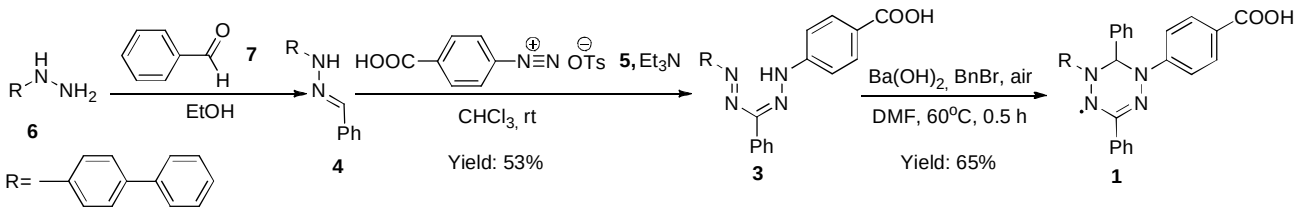


Рис. 1. Синтез вердазильного радикала **1**

Циклическая вольтамперограмма (ЦВА) радикала (рис. 2) показывает наличие двух обратимых электрохимических процессов, характерных для вердазильных радикалов данного типа [12]. На основании данных ЦВА также был сделан вывод об устойчивости к окислению атмосферным кислородом, которая является одним из основных факторов, обуславливающих стабильность свободных радикалов.

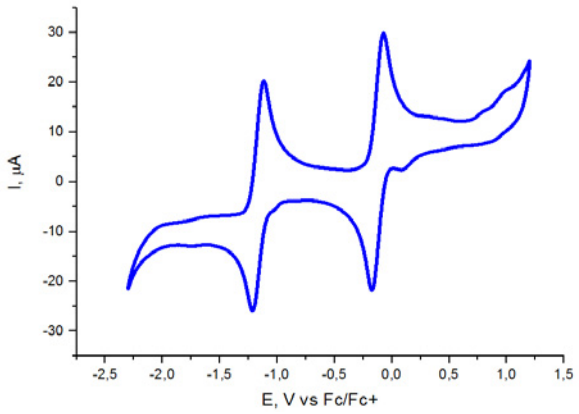


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма вердазильного радикала **1** (0.1 M Bu_4NPF_6 в CH_2Cl_2 vs. Fc/Fc^+)

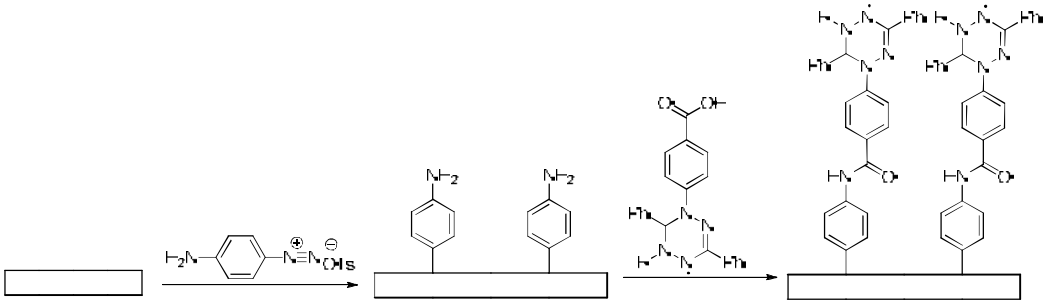


Рис. 3. Планируемый подход к модификации поверхностей радикалом **1**

В дальнейшем планируется использование полученного радикала для модификации поверхностей путем образования амидных связей (рис. 3) с предварительной активацией системой дициклогексилкарбодиимид/N-гидроксисукцинимид (DCC/NHS), успешно применяемой ранее для иммобилизации соединений, содержащих карбоксильную группу [13, 14].

Список литературы

1. Diez-Gil C. et al. // Chem. Comm. – 2011. – Vol. 47, No. 6. – P. 1842–1844.
2. De Ruiter G. et.al. // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – Vol. 130, No. 9. – P. 2744–2745.
3. Mendes P.M. // Chem. Soc. Rev. – 2008. – Vol. 37, No. 11. – P. 2512–2529.
4. Feng X. J., Jiang L. // Adv. Materials. – 2006. – Vol. 18, No. 23. – P. 3063–3078.
5. van der Boom M. E. et al. // Langmuir. – 2003. – Vol. 19, No. 25. – P. 10531–10537.
6. Train C., Norel L., Baumgarten M. // Coord. Chem. Rev. – 2009 – Vol. 253. – P. 2342.
7. Hicks R.G. // Organic & biomolecular chemistry. – 2007. – Vol. 5, No. 9. – P. 1321–1338.
8. Morita Y. et al. // Nature materials. – 2011. – Vol. 10, No. 12. – P. 947–951.
9. Gabellieri C. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. – 2010. – Vol. 49, No. 19. – P. 3360–-3362.
10. Hicks R.G. – John Wiley & Sons, 2010.
11. Katritzky A.R. et.al. // Canadian Journal of Chemistry. – 1994. – Vol. 72 – P. 1849–1856.
12. Gilroy J.B. et.al. // Org. Lett. – 2007. – Vol. 9, No. 23 – P. 4837–4840.
13. Nicolas J. et al. // Chem. Soc. Rev. – 2013. – Vol. 42, No. 3. – P. 1147–1235.
14. Liu X. et al. // Appl. Surf. Sci. – 2015. – Vol. 327. – P. 226–232.