

На основании линейной регрессии между энергией сродства к электрону катионов гидразонов **1** и потенциала их окисления было сделано предположение об одноэлектронном характере процесса.

Для раствора соединения **1b** в ацетонитриле, имеющего минимальный потенциал окисления, зарегистрирован сигнал в ЭПР-спектре. Экспериментальный спектр сигнала совпадает с расчетным спектром катион радикала этого соединения.

Квантово-химические расчеты электронной плотности трех верхних МО для гидразона **1d** позволили оценить локализации электронной плотности и выявить нуклеофильные центры в молекуле соединения.

Из визуального анализа распределения электронной плотности можно предположить, что С-нуклеофильными центрами соединений **1** могут быть С2-, С5-, С7-атомы, что согласуется экспериментальными данными реакций С,С-сочетания гидразонов **1** с хинозаломом.

** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-00727 мол_а .*

УДК 544.169

А. Н. Цмокалюк¹, Т. Г. Федорченко², Г. Н. Липунова^{1,2}, А. Н. Козицина¹

*¹Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620078, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28,
atsmok@mail.ru,*

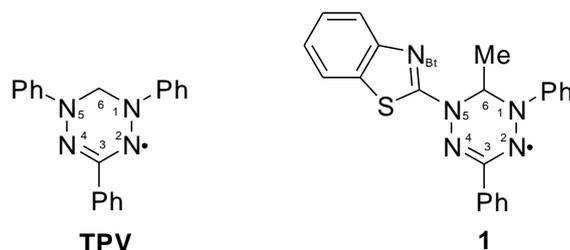
*²Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ СВОЙСТВ 6-R-1,3-ДИФЕНИЛ-5-(БЕНЗОТИАЗОЛ-2-ИЛ) ВЕРДАЗИЛОВ МЕТОДАМИ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ И ТФП РАСЧЁТОВ

Ключевые слова: вердазилы, ТФП метод, ЭПР, радикалы.

Вердазилы относятся к N-центрированным органическим радикалам и, благодаря уникальной высокой химической стабильности, обратимости окислительно-восстановительных процессов, способности к координации и синтетическому потенциалу, пользуются спросом для конструирования современных материалов [1].

Синтезированные нами ранее 6-R-1,3-дифенил-5-(бензотиазол-2-ил) вердазильные радикалы характеризуются спектрами ЭПР [2], состоящими, как и спектр трифенилвердазила (TPV), из 9 широких линий, обусловленных взаимодействием неспаренного электрона с четырьмя атомами азота тетразинового цикла.



Однако, если в TPV при одинаковых заместителях у атомов азота 1 и 5 значения констант сверхтонкого взаимодействия (a_N) попарно одинаковы, то в 6-R-1,3-дифенил-5-(бензотиазол-2-ил) вердазилах все четыре константы a_N различны. На примере 1,3-дифенил-5-(бензотиазол-2-ил)-6-метилвердазила **1** было проведено отнесение констант a_N к атомам азота на основании квантово-химических расчетов с использованием данных РСА для этого соединения. Следует отметить, что при этом были учтены не только атомы азота тетразинового цикла, но и атом азота бензтиазола (a_{NBt}) (таблица). Расчёты проведены с использованием пакета Orca 4.0.1 методом ТФП [B3LYP/6-31+G(d)] [3].

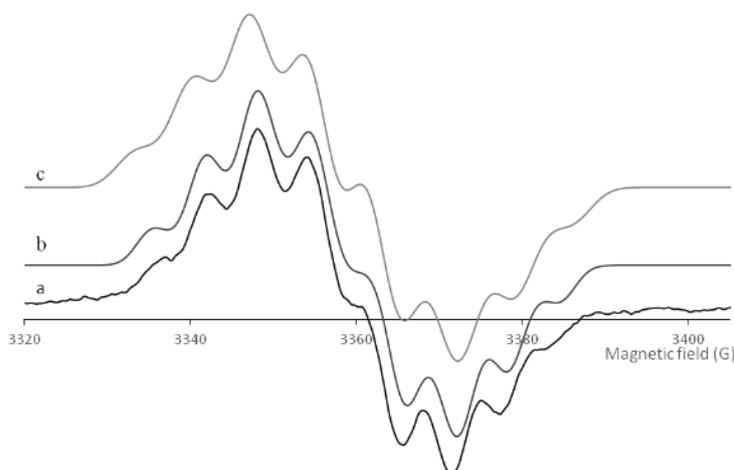


Рисунок 1. ЭПР спектр вердазила **1**: экспериментальный [в бензоле при 15°C] (а), симулированный (b), расчётный (с)

Таблица

Константы СТВ ЭПР спектра вердазила **1**

	a_{N1} , G	a_{N2} , G	a_{N4} , G	a_{N5} , G	a_{NBt} , G
Расчет	5.89	7.30	6.77	4.06	1.57
Симуляция	5.89	6.49	6.03	4.04	1.60

Показано, что наименьшее значение имеет величина a_{N5} , а наибольшее – a_{N2} .

Список литературы

1. *Липунова Г. Н., Федорченко Т. Г., Чупахин О. Н.* Вердазилы: синтез, свойства, применение // *Успехи химии*. 2013. Т. 82. С. 701–734.
2. *Fedorchenko T. G., Lipunova G. N., Shchepochkin A. V. et al.* // *Mendeleev Commun*. 2018. Vol. 28. P. 297–299.
3. *Neese F.* The ORCA program system// *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. 2012. Vol. 2, № 1. P. 73–78.

УДК 547.221

**А. С. Цырульникова¹, С. В. Вершилов¹,
Л. М. Попова^{1,2}, Н. В. Лебедев¹**

¹*ФГУП НИИСК им. академика С. В. Лебедева,
198035, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Гансальская, 1,
sversh@mail.ru,*

²*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29,
lorapopova@mail.ru*

СИНТЕЗ ПОЛИФТОРАЛКИЛБУТИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Ключевые слова: полифторалкилбутиловые эфиры, полифторалканолы, амфифильные растворители.

В последние два десятилетия относительно простые по своему строению соединения (алканы, эфиры и т. п.), содержащие значительное количество фтора (не менее 60 масс. % [1]), находят все более широкое применение в научно-исследовательской и производственной деятельности.

Фторсодержащие простые эфиры используются в качестве теплоносителей, технических смазок, пенообразователей, чистящих средств для электронных устройств и прецизионного оборудования. Эти вещества имеют большой медико-биологический потенциал [2]. Недавно было показано, что фторсодержащие эфиры являются эффективными теплоносителями для органических светодиодов [3], а также амфифильными растворителями для проведения химических реакций при повышенных температурах [4].

Одним из широко используемых методов синтеза простых эфиров является реакция Вильямсона. Этот метод успешно применялся для синтеза аллиловых эфиров полифторалканолов [5, 6]. Известны простые эфиры спиртов-теломеров