

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

*А.Н. Цмокалиук<sup>1</sup>, Т.Г. Федорченко<sup>2</sup>, Г.Н. Липунова<sup>1,2</sup>, А.Н. Козицина<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,

620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, \*E-mail: [a.n.tsmokaluk@urfu.ru](mailto:a.n.tsmokaluk@urfu.ru)

<sup>2</sup>УрО РАН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского,

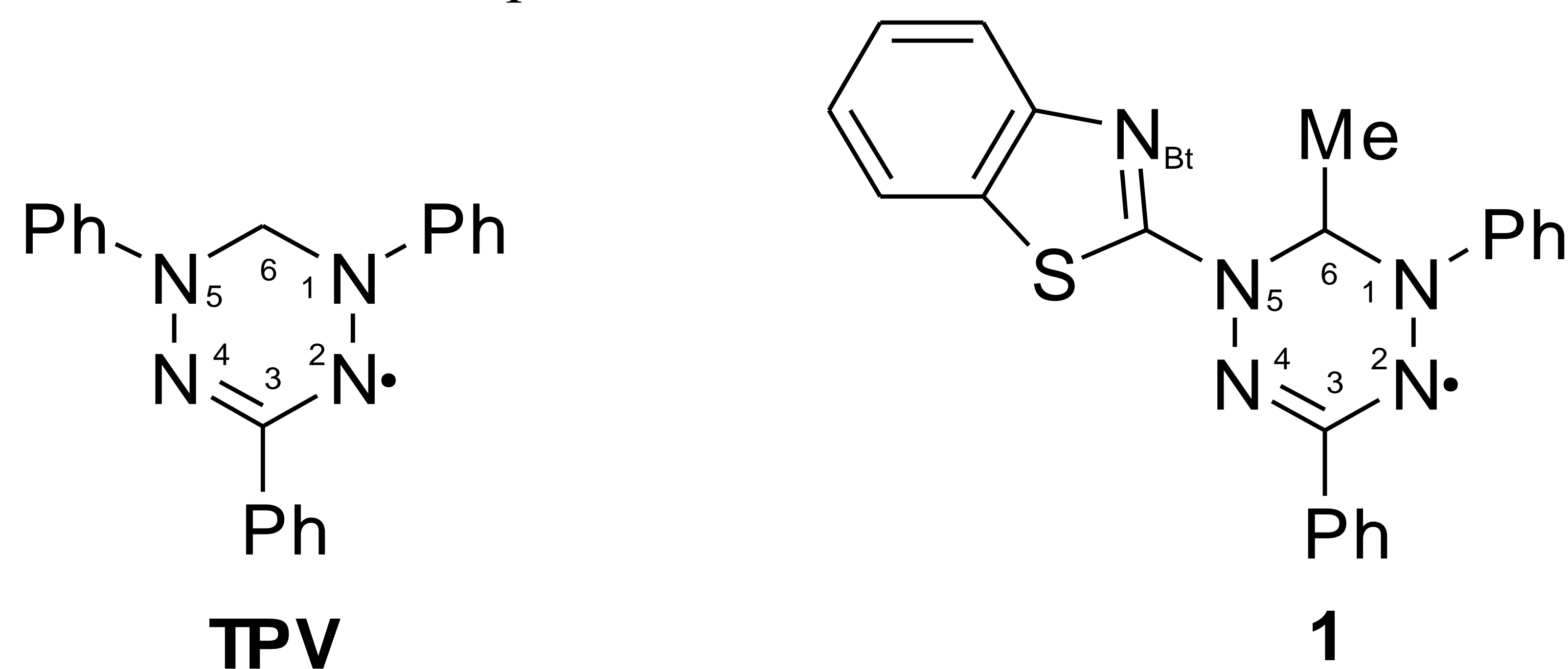
620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22

## ВВЕДЕНИЕ

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

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтезированные ранее 6-R-1,3-дифенил-5-(бензотиазол-2-ил) вердазильные радикалы характеризуются спектрами ЭПР, 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 PСА для этого соединения

## РЕЗУЛЬТАТЫ

На основании данных PСА был выполнен расчет констант сверхтонкого взаимодействия и построен ЭПР спектрограмма. Рисунок 1. На рисунке приведен симулированный спектр ЭПР, смоделированный на основе экспериментального.

Следует отметить, что при этом были учтены не только атомы азота тетразинового цикла, но и атом азота бензтиазола ( $a_{NBt}$ ) (Таблица 1). На основании расчетных данных построен ЭПР спектр. Рисунок1. Расчёты проведены с использованием пакета Orca 4.0.1 методом ТФП [B3LYP/6-31+G(d)].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что у азотов тетразинового цикла наименьшее значение имеет величина  $a_{N5}$ , а наибольшее -  $a_{N2}$ , спиновая плотность, локализованная на азоте бензотиазола, дает вклад в расщепление ЭПР спектра.

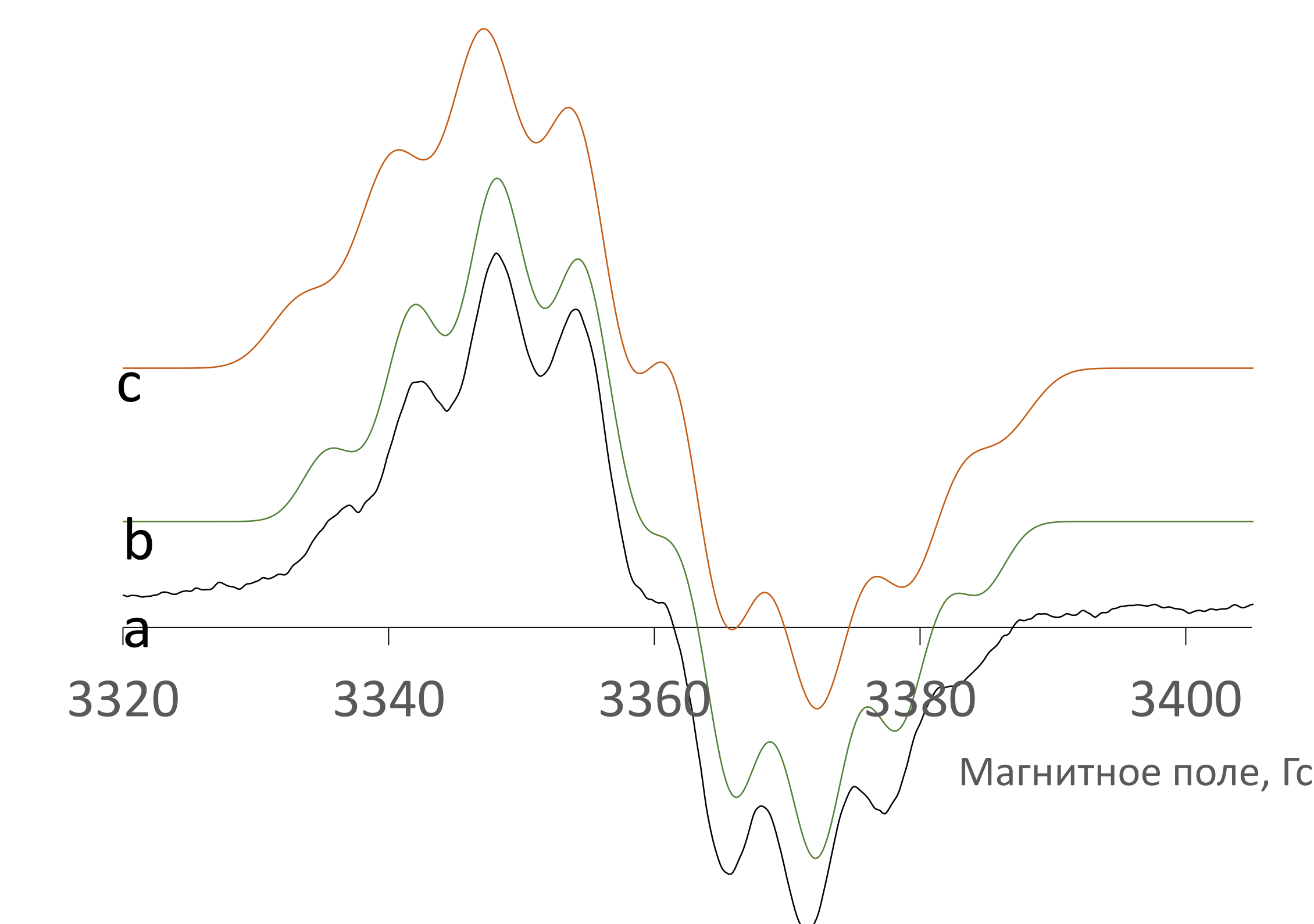


Рисунок 1. . ЭПР спектр вердазила 1: экспериментальный [в бензоле при 15°C] (a), симулированный (b), расчётный (c)

Таблица1  
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