

СИНТЕЗ ВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИНТЕРНАЛЬНЫЙ СОПРЯЖЕННЫЙ ДИИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ, ОТЛИЧАЮЩИЙСЯ ЧИСЛОМ МЕТИЛЕНОВЫХ ГРУПП, И ИХ СПОСОБНОСТЬ К ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 2020 г. С. Г. Кострюков*, М. К. Пряничникова, А. Ш. Козлов,
А. А. Бургасов, Б. С. Танасейчук

*Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени
Н. П. Огарёва, ул. Большевикская 68, Саранск, 430005 Россия*

**e-mail: kostyukov_sg@mail.ru*

Поступило в Редакцию 21 ноября 2019 г.

После доработки 21 ноября 2019 г.

Принято к печати 28 ноября 2019 г.

На основе несимметричных алкадиинильных эфиров *n*-гидроксibenзальдегида получены вердазильные радикалы, на примере которых изучено влияние степени удаленности сопряженного диинильного фрагмента от объемного тетразинильного заместителя на способность к твердофазной полимеризации при УФ облучении. Показано, что скорость твердофазной полимеризации увеличивается с ростом числа метиленовых групп в алкадиине и сопровождается сохранением радикального центра.

Ключевые слова: вердазил, лейкооснование, гидразон, формазан, несимметричный диин, твердофазная полимеризация

DOI: 10.31857/S0044460X20050121

Полимеры, содержащие в боковой цепи в качестве заместителей стабильные радикалы, такие как феноксины, нитроксилы, вердазилы и другие, привлекают широкое внимание исследователей в связи с возможностью их использования в качестве строительных блоков при создании материалов для органических аккумуляторов [1–4] и магнитов [5–9]. Наибольший интерес в этом плане представляют полимеры, полученные из алкадинов, содержащих свободнорадикальный фрагмент, так как при их полимеризации образуется сопряженная полимерная цепь, а наличие в ней заместителей с неспаренным электроном придает данным полимерам магнитные, оптоэлектронные, электро- и фотопроводящие, люминесцентные и другие уникальные свойства [10, 11].

Как известно, сопряженные алкадины при фотохимическом иницировании легко полимеризуются с образованием полиеновой структуры [12] (схема 1).

Ранее нами была изучена полимеризация диациетиленов, содержащих в качестве заместителей имидазолильные радикалы [13]. Было показано, что существуют стерические затруднения при проведении полимеризации таких радикалов в твердой фазе. Большие по объему дифенилимидазолильные фрагменты мешают образованию правильным образом структурированных полимеров. Большое значение для процесса полимеризации имеют также наличие и характер функциональных групп в радикальном фрагменте, а также степень удаленности диалкинильного фрагмента от ра-

Схема 1.

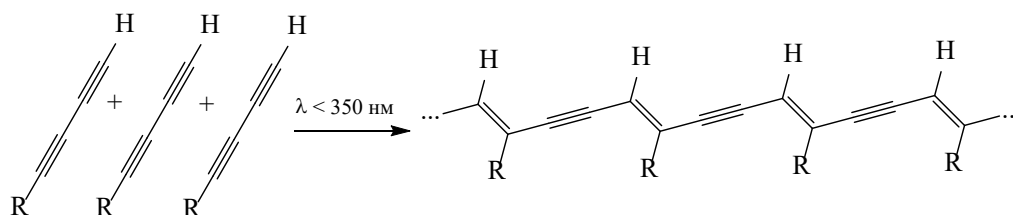
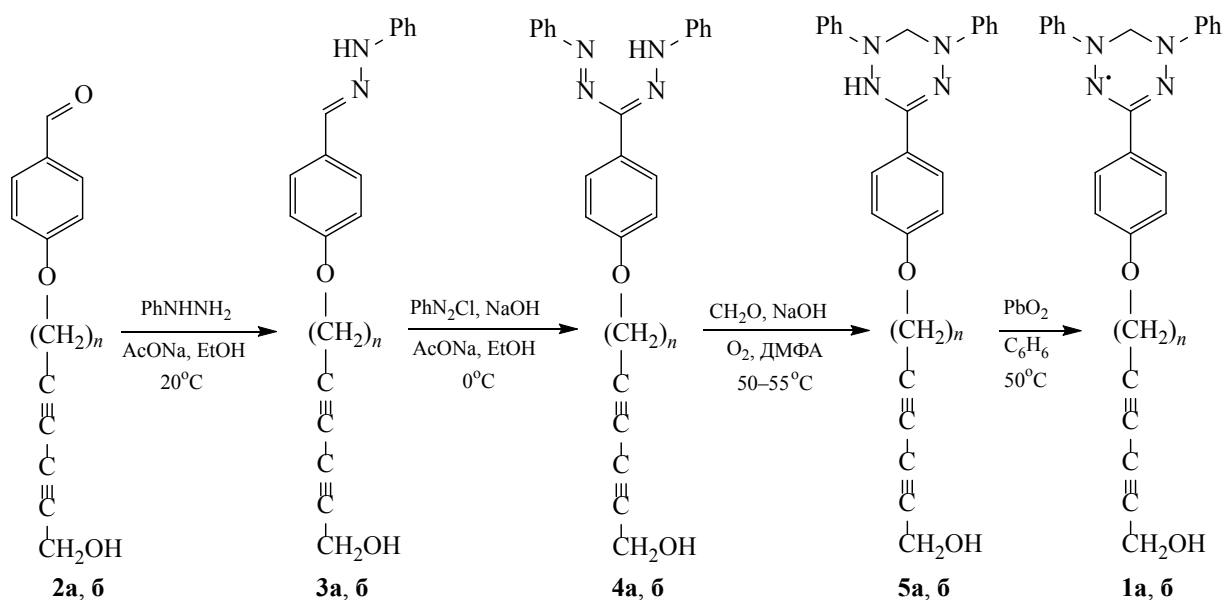


Схема 2.



$n = 1$ (а), 2 (б).

дикального центра [11–14]. Кроме того, имидазолильные радикалы в обычных условиях существуют в виде димеров, распадающихся на радикалы в твердой фазе при фотохимическом воздействии, поэтому изучить процесс твердофазной полимеризации на примере дифенилимидазолильных радикалов, содержащих диинильный фрагмент, оказалось весьма проблематично.

Вердазильные радикалы, как известно, не способны к образованию димеров. В мягких условиях при обычной температуре они существуют неограниченно долгое время и могут вступать в реакции, характерные для обычных химических соединений, не теряя парамагнитных свойств [15].

Однако, в связи с тем, что объемные заместители, стоящие вблизи от диинового фрагмента, препятствуют процессу полимеризации [16] в силу создания значительных стерических затруднений,

наличие в качестве заместителя вердазильного радикала должно мешать процессу полимеризации. Удаление же объемного радикального центра от диинильного фрагмента должно способствовать упорядоченной твердофазной полимеризации алкадиина.

В связи с этим, мы обратились к изучению возможности твердофазной полимеризации на примере несимметричных сопряженных алкадиинов **1а, б**, содержащих с разной степенью удаленности от тройной связи свободнорадикальный вердазильный фрагмент. Алкадиины **1а, б** были получены из алкадиинильных эфиров *n*-гидроксibenзальдегида **2а, б** [16].

Вердазильные радикалы **1а, б** получали согласно схеме 2, исходя из соответствующих формазанов **4а, б**, которые, в свою очередь, получали из фенилгидразонов **3а, б**. Формазаны **4а, б** циклизо-

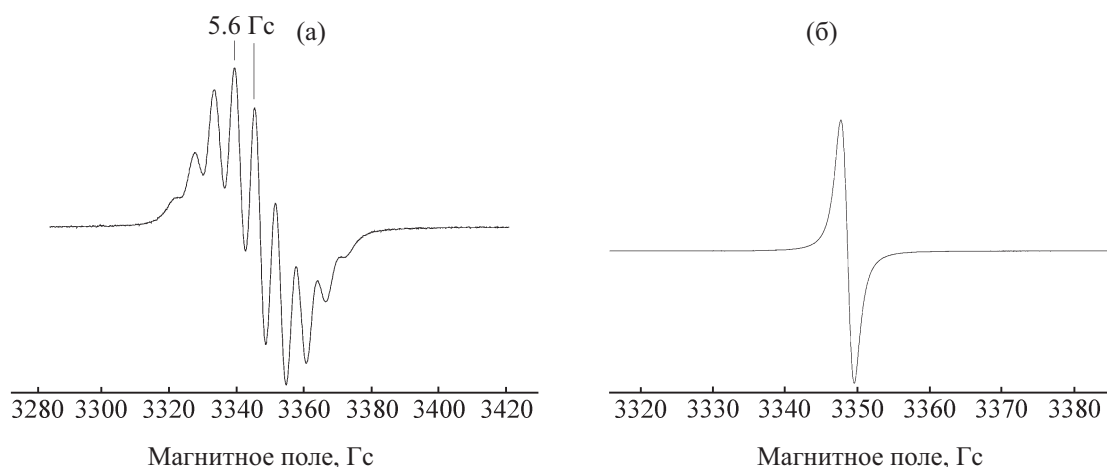


Рис. 1. Спектры ЭПР вердазила **1a** в бензоле (а) и твердом состоянии (б).

вали формальдегидом в присутствии гидроксида натрия и кислорода с последующим окислением образовавшегося лейкооснования **5a, б** диоксидом свинца.

Гидразоны **3a, б** получены конденсацией альдегидов **2a, б** с солянокислым фенилгидразином с выходом ~60–65% (схема 2) и охарактеризованы с помощью ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии. Так, в ИК спектрах соединений **3a, б** присутствуют полосы валентных колебаний, характерные для ароматического кольца, связи $\text{C}=\text{N}$ гидразона, CH_2 -, NH - и OH -групп.

Азосочетание соединений **3a, б** с хлоридом фенилдиазония приводит к образованию формазанов **4a, б** с выходом ~70% (схема 2). Строение соединений **4a, б** также подтверждено данными ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии и масс-спектрометрии.

Стандартная циклизация формазанов **4a, б** с использованием в качестве алкилирующего агента формальдегида в присутствии молекулярного кислорода воздуха [17] протекает в течение ~15 мин, но приводит в нашем случае к образованию лейкооснований **5a, б**, которые являются устойчивыми по отношению к кислороду воздуха. Для последующего окисления лейкооснований **5a, б** до радикалов **1a, б** был использован диоксид свинца. При этом в течение 5–10 мин происходило окисление лейкооснований **5a, б** до соответствующих радикалов **1a, б**, о чем свидетельствует изменение окраски бензольного раствора от практически бесцветной до темно-зеленой.

Радикалы **1a, б** представляют собой мелкокристаллические вещества темно-зеленого с буrowатым оттенком цвета. Вердазины **1a, б** охарактеризованы с использованием ИК, УФ, ЭПР спектроскопии и масс-спектрометрии. В ИК спектрах присутствует полоса колебаний в области ~1150–1160 нм, характерная для вердазильных радикалов. Бензольные растворы соединений **1a, б** дают устойчивые во времени типичные спектры ЭПР, содержащие 9 широких линий с отношением интенсивностей 1:4:10:16:19:16:10:4:1, вызванным взаимодействием неспаренного электрона с четырьмя спектрально эквивалентными атомами азота тетразинового цикла. В качестве примера на рис. 1 представлен спектр ЭПР вердазила **1a** в растворе и твердом состоянии. В видимой области спектра вердазилов **1a, б** присутствуют максимумы поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 355$ ($\epsilon = 13500$) и 718 нм ($\epsilon = 6500$) (**1a**) и $\lambda_{\text{max}} = 380$ ($\epsilon = 14100$) и 735 нм ($\epsilon = 6950$) (**1b**).

В процессе УФ облучения радикалов **1a, б** в твердом состоянии происходит изменение их окраски до темно-бурой, что косвенно свидетельствует о процессе твердофазной полимеризации. При этом сигнал ЭПР сохраняется, но форма сигнала меняется. На рис. 2 приведены спектры ЭПР полимеров, полученных из соединений **1a, б**. Бензольные растворы радикалов **1a, б** после УФ облучения также приобретают темно-бурю окраску и сохраняют устойчивый сигнал ЭПР (рис. 2), что указывает на протекание процесса полимеризации без затрагивания радикального центра и в растворах.

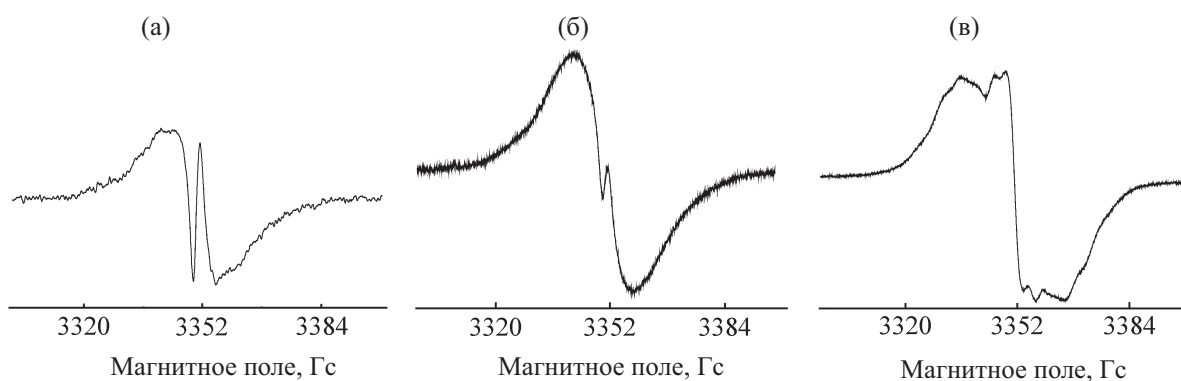


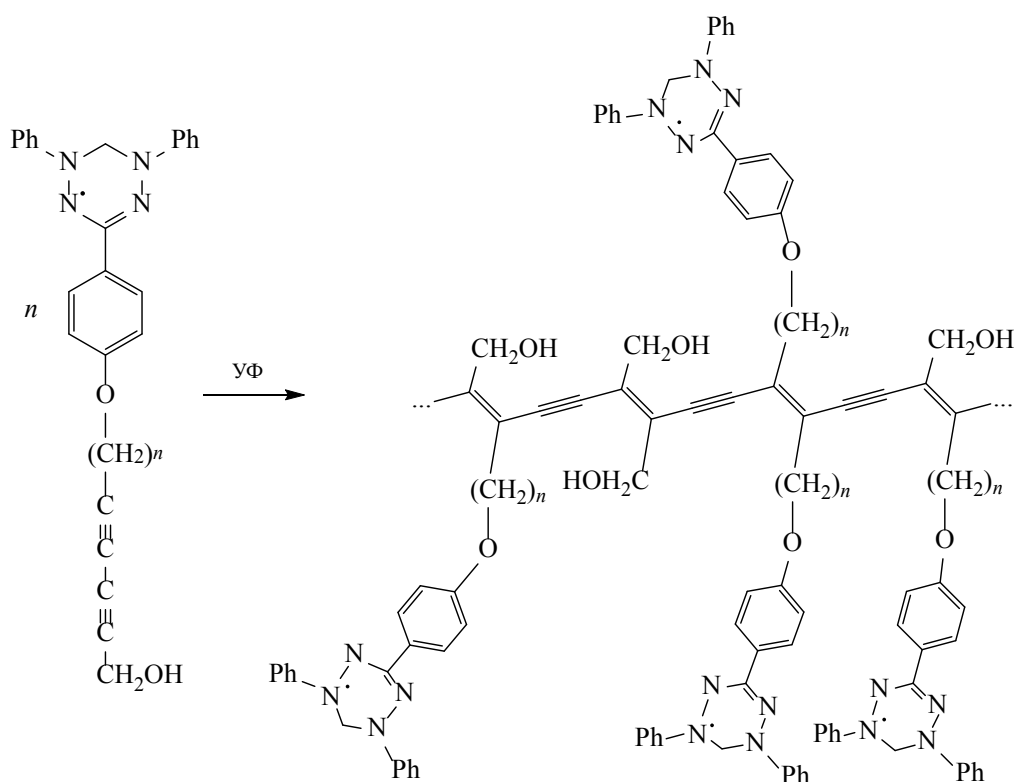
Рис. 2. Спектры ЭПР полимеров радикала **1a** (а), радикала **1b** (б) и радикала **1c** в бензоле (в).

Уширение сигнала ЭПР, по нашему мнению, свидетельствует об образовании полимера неупорядоченного строения, а наличие в спектре острого пика говорит о присутствии исходных мономеров. Разная интенсивность данного пика у радикалов **1a**, **1b** свидетельствует о различной конверсии мономеров в полимер. Таким образом, можно констатировать, что соединение **1c** с двумя метиленовыми группами полимеризуется значительно легче соединения **1a**, которое имеет в

своем составе лишь одну метиленовую группу. Об этом свидетельствует и визуальное наблюдение за изменением окраски соединений **1a**, **1b** в процессе УФ облучения во времени. Предполагаемый в нашем случае процесс полимеризации вердазильных радикалов, содержащих диалкинильный фрагмент, представлен на схеме 3.

Более быстрое изменение окраски в процессе УФ облучения протекает в случае вердазильного

Схема 3.



Диапазон изменения окраски кристаллов тетразинов **1a**, **6** при УФ облучении во времени

Соединение и окраска кристаллов	Время УФ облучения, ч			
	2	5	10	24
1a (зеленые с буроватым оттенком)	Без видимых изменений	Незначительное побурение	Незначительное побурение	Появление бурой окраски
16 (зеленые с буроватым оттенком)	Незначительное побурение	Появление бурой окраски	Появление бурой окраски	Появление темно-бурой окраски

радикала **16**, в котором диинный фрагмент от радикального центра отделен двумя метиленовыми группами (см. таблицу). Так, если кристаллы соединения **16** становятся бурыми по истечении ~4–5 ч, то кристаллы вердазила **1a** в течение этого времени только слегка буреют. Кроме того, кристаллы соединения **16** и по мере стояния на воздухе буреют значительно быстрее, чем кристаллы вердазила **1a**. Разное по времени протекание изменения окраски кристаллов радикалов **1a** и **16**, содержащих один или два метиленовых фрагмента соответственно, указывает на то, что введение второй метиленовой группы, отделяющей диинильный фрагмент от объемного радикального, приводит к ускорению полимеризации, так как в этом случае изменение окраски от буро-зеленой до темно-бурой наступает быстрее.

Таким образом, с определенной долей уверенности можно сказать, что введение метиленовых фрагментов, отделяющих объемный вердазильный фрагмент от сопряженного диинильного, способствует твердофазной полимеризации несимметричных сопряженных диinov, т. е. структурные особенности мономерных радикалов **1a**, **6** определяют их поведение в процессе полимеризации. Это согласуется и с исследованиями, проведенными нами ранее на несимметричных сопряженных динах с разной степенью удаленности диинового фрагмента от объемного *n*-гидроксibenзальдегидного [16].

Однако говорить о том, что произошла упорядоченная твердофазная полимеризация радикалов **1a**, **6**, мы не вправе, так как УФ облучение проводили при атмосферном давлении, когда контролируемая упорядоченная твердофазная полимеризация практически невозможна [1]. Кроме того, как правило, полимеры с упорядоченной полиеновой структурой имеют глубокую интенсивную окраску

[12], вызванную поглощением в синей или красной области видимой части спектра в зависимости от структуры образующегося полимера [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители перед использованием высушивали и перегоняли. ИК спектры получены в таблетках KBr на Фурье-спектрометре ИнфраЛИОМ ФТ-02. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C сняты на спектрометре JNM-ECX400 Jeol (400.1 и 100.6 МГц соответственно) для растворов веществ в CDCl_3 . Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе Vario MICRO. Условия аналитической ТСХ: адсорбент – Silufol UV-245, элюент – бензол; проявление в иодной камере. Для колоночной хроматографии использовали силикагель L40/100 μ ; элюент – бензол. Температуры плавления определены в запаянных стеклянных капиллярах с использованием анализатора точки плавления MP-50 MettlerToledo. Масс-спектры получены с помощью электронной ионизации (70 эВ) на спектрометре KONIK RBK-HRGC 5000B-MSQ12 в режиме положительной ионизации. Электронные спектры в видимой области (бензол) зарегистрированы на спектрофотометре Shimadzu UV-2600. Спектры ЭПР сняты с помощью спектрометра ESP 70–03 XD/2.

(*n*-Формилфенокси)гекса-2,4-диин-1-ол **2a** и (*n*-формилфенокси)гепта-2,4-диин-1-ол **26** были получены по литературной методике [16].

Общая методика синтеза фенилгидразонов 3a, 6. К раствору 0.0055 моль (0.80 г) гидрохлорида фенилгидразина и 1.13 г безводного ацетата натрия в 15 мл воды добавляли при постоянном перемешивании небольшими порциями раствор 0.005 моль альдегида **2** в 20 мл этанола. По окончании прибавления реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре ~20 мин. Осадок отфильтровывали и промывали на фильтре водой,

затем сушили на воздухе. Целевые продукты **3а** и **3б** очищали перекристаллизацией.

Фенилгидразон 6-(*n*-формилфенокси)гекса-2,4-диин-1-ола (3а). Выход 1.12 г (74%), белые кристаллы, т. пл. 95–96°C (вода–пропан-2-ол, 2:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1250 (C–O–C), 1480, 1520 (Ar), 1620 (C=N), 2970 (C–H CH₂), 2280 (–C≡C–C≡C–), 3250 (N–H), 3350 (O–H). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 3.82 с (2H), 4.50 с (2H), 7.08 т. т (1H, J = 7.9, 1.2 Гц), 7.17 д. т (2H, J = 8.2, 1.2 Гц), 7.25 д. д (2H, J = 8.8, 1.1 Гц), 7.33 д. д (2H, J = 8.8, 1.9 Гц), 7.40–7.47 м (2H), 7.85 с (1H), 14.49 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 50.3 (CH₂OH), 57.2 (CH₂), 66.1 (–C≡), 70.7 (–C≡), 71.3 (–C≡), 77.8 (–C≡), 114.6, 115.4, 124.8, 127.1, 129.3, 129.7, 134.3, 142.6, 145.5, 160.6. Найдено, %: C 74.96; H 5.32. C₁₉H₁₆N₂O₂. Вычислено, %: C 74.98; H 5.30.

Фенилгидразон 6-(*n*-формилфенокси)гепта-2,4-диин-1-ола (3б). Выход 1.08 г (67.8%), белые кристаллы, т. пл. 140–141°C (вода–пропан-2-ол, 2:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1270 (C–O–C), 1502, 1611 (Ar), 1621 (C=N), 2950 (C–H, CH₂), 2250 (–C≡C–C≡C–), 3210 (N–H), 3351 (O–H). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 2.72 т (2H, J = 7.3 Гц), 3.81 с (2H), 4.51 т (2H, J = 7.3 Гц), 7.07 т. т (1H, J = 7.9, 1.2 Гц), 7.16 д. т (2H, J = 8.2, 1.2 Гц), 7.24 д. д (2H, J = 8.8, 1.1 Гц), 7.32 д. д (2H, J = 8.8, 1.9 Гц), 7.40–7.47 м (2H), 7.84 с (1H), 14.48 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 19.9 (CH₂), 50.2 (CH₂OH), 65.2 (CH₂), 67.1 (–C≡), 70.7 (–C≡), 73.3 (–C≡), 78.9 (–C≡), 114.5, 115.3, 124.7, 127.1, 129.2, 129.8, 134.2, 142.5, 145.4, 160.5. Найдено, %: C 75.43; H 5.72. C₂₀H₁₈N₂O₂. Вычислено, %: C 75.45; H 5.70.

Общая методика синтеза формазанов 4а, б. К охлажденному до ~0°C раствору 0.0026 моль соединения **3** в 6 мл бутан-2-ола прибавляли охлажденный до ~0°C раствор 0.47 г гидроксида натрия и 0.67 г ацетата натрия в 10 мл бутан-2-ола. Отдельно готовили хлорид фенилдиазония следующим образом: к раствору 0.0028 моль (0.360 г) гидрохлорида анилина в 2 мл воды добавляли раствор 0.0042 моль (0.31 г) нитрита натрия в 1.5 мл воды, затем 1 мл концентрированной соляной кислоты, поддерживая температуру реакционной смеси в интервале 0–5°C. Полученный раствор соли фенилдиазония по каплям при постоянном перемешивании приливали к раствору фенилгидразона **3**, не допуская повышения температуры реакцион-

ной смеси выше 5°C. По окончании прибавления реакционную смесь выдерживали в течение 12 ч при температуре ~5°C. Осадок отфильтровывали, промывали на фильтре горячей водой и сушили на воздухе. Целевые соединения очищали перекристаллизацией из этанола.

3-{4-[(6-Гидроксигекса-2,4-диин-1-ил)окси]-фенил}-1,5-дифенилформаза (4а). Выход 0.50 г (43.3%), мелкокристаллическое вещество темно-вишневого цвета, т. пл. 183–184°C (этанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1250 (C–O–C), 1495, 1610 (Ar), 1615 (C=N), 2950 (C–H CH₂), 2400 (–C≡C–C≡C–), 3200 (N–H), 3400 (O–H). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 3.81 с (2H), 4.54 с (2H), 5.22 уш. с (1H), 7.04 д. д (2H, J = 8.3, 1.1 Гц), 7.27 д. т (2H, J = 8.1, 1.2 Гц), 7.34 т. т (1H, J = 7.6, 1.2 Гц), 7.40–7.51 м (9H), 14.56 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 50.2 (CH₂OH), 56.9 (CH₂), 69.7 (–C≡), 70.7 (–C≡), 70.8 (–C≡), 78.9 (–C≡), 114.5, 114.7, 122.1, 124.7, 124.7, 127.0, 129.2, 129.2, 131.7, 145.4, 153.1, 155.2, 161.1. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 408 (5) [M]⁺, 390 (15), 316 (60), 304 (40), 211 (100), 93 (60). Найдено, %: C 73.33; H 7.83. C₂₅H₂₀N₄O₂. Вычислено, %: C 73.24; H 7.85.

3-{4-[(7-Гидроксигепта-3,5-диин-1-ил)окси]-фенил}-1,5-дифенилформаза (4б). Выход 0.38 г (35.0%), мелкокристаллическое вещество темно-вишневого цвета, т. пл. 105–106°C (этанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1251 (C–O–C), 1500, 1620 (Ar), 1615 (N=N), 2950 (C–H, CH₂), 2400 (–C≡C–C≡C–), 1640 (N–H), 3400 (O–H). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 2.72 т (2H, J = 7.2 Гц), 3.81 с (2H), 4.52 т (2H, J = 7.2 Гц), 5.19 уш. с (1H), 7.11 д. д (2H, J = 8.3, 1.2 Гц), 7.26 д. т (2H, J = 8.1, 1.2 Гц), 7.34 т. т (1H, J = 7.6, 1.2 Гц), 7.39–7.50 м (9H), 14.60 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ , м. д.: 19.9 (CH₂), 50.2 (CH₂), 60.2 (CH₂), 67.1 (–C≡), 70.7 (–C≡), 73.3 (–C≡), 78.9 (–C≡), 114.5, 114.7, 122.2, 124.7, 127.1, 129.2, 129.2, 131.7, 145.4, 153.1, 155.0, 160.5. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 422 (4) [M]⁺, 392 (12), 330 (50), 316 (40), 211 (100), 93 (60). Найдено, %: C 73.85; H 5.31. C₂₆H₂₂N₄O₂. Вычислено, %: 73.92; H 5.25.

Общая методика синтеза тетразинилов 1а, б. Через смесь 0.56 ммоль формаза **4**, 0.013 моль формальдегида в виде 1 мл 40%-ного раствора формалина, 12.5 мл *N,N*-диметилформамида и 1 мл 2 н. раствора гидроксида натрия пропускали при

комнатной температуре в течение 2 ч кислород воздуха.¹ Реакционную смесь выдерживали 30 мин при температуре 50–55°C, продолжая пропускать воздух. После охлаждения до комнатной температуры смесь выливали в 50 мл дистиллированной воды и экстрагировали диэтиловым эфиром. Эфирный экстракт промывали водой до нейтральной реакции промывных вод и сушили безводным сульфатом магния. После отгонки эфира получали мелкокристаллический продукт **5** светло-бурого цвета.

Смесь 0.56 моль соединения **5**, 0.0005 моль (0.120 г) оксида свинца(IV) и 50 мл бензола выдерживали 2 ч при постоянном перемешивании при ~50°C. Осадок отфильтровывали, фильтрат упаривали. Сырой продукт очищали хроматографией на силикагеле L 400/100 (элюент – бензол).

6-Гидроксигекса-2,4-диинный эфир 2,4-дифенил-6-п-оксифенил-1,2,3,4-тетрагидро-симм-тетразинила (1а). Выход 0.100 г (42.3%), мелкокристаллическое вещество темно-зеленого цвета, т. пл. 101–102°C (бензол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 752.5, 1145.6, 1207.9, 1252 (C–O–C), 1265.1, 1323.0, 1488.9, 1505.7, 1585.3, 1615.9 (N=N), 1627.3 (Ar), 2950.7 (C–H, CH₂), 2402.8 (–C≡C–C≡C–), 3405.1 (O–H). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 421 (3) [M]⁺, 405 (18), 393 (34), 331 (100), 315 (24). Найдено, %: C 74.10; H 5.06. C₂₆H₂₁N₄O₂. Вычислено, %: C 74.09; H 5.02.

7-Гидроксигепта-2,4-диинный эфир 2,4-дифенил-6-п-оксифенил-1,2,3,4-тетрагидро-симм-тетразинила (1б). Выход 0.088 г (36.1%), мелкокристаллическое вещество темно-зеленого цвета, т. пл. 115–116°C (бензол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 750.1, 1145.6, 1207.29, 1252.5 (C–O–C), 1265.1, 1323.0, 1488.9, 1505.6, 1585.3, 1622.7 (Ar), 1615.9 (N=N), 2950.4 (C–H, CH₂), 2400.6 (–C≡C–C≡C–), 3400.8 (O–H). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 435 (3) [M]⁺, 419 (19), 407 (37), 331 (100), 315 (21). Найдено, %: C 74.50; H 5.36. C₂₇H₂₃N₄O₂. Вычислено, %: C 74.46; H 5.32.

Твердофазная полимеризация. Кристаллы тетразинильных радикалов **1а**, **б** облучали УФ лампой ДРТ-400 при комнатной температуре и визуально отмечали изменение окраски во времени.

¹ Вишневая окраска формазанов **4а**, **б** исчезала в течение 15 мин и реакционная смесь приобретала светло-бурю окраску.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schwartz P.-O., Pejic M., Wachtler M., Bäuerle P. // Synth. Met. 2018. Vol. 243. P. 51. doi 10.1016/j.synthmet.2018.04.005
2. Gopinath A., Sultan Nasar A. // Polymer. 2019. Vol. 178. N 12 P. 1601. doi 10.1016/j.polymer.2019.121601
3. Liang Y., Yao Y. // Joule. 2018. Vol. 2. N9. P. 1690. doi 10.1016/j.joule.2018.07.008
4. Muench S., Wild A., Friebe C., Häupler B., Janoschka T., Schubert U.S. // Chem. Rev. 2016. Vol. 116. N 16. P. 9438. doi 10.1021/acs.chemrev.6b00070
5. Train C., Norel L., Baumgarten M. // Coord. Chem. Rev. 2009. Vol. 253. N 19–20. P. 2342. doi 10.1016/j.ccr.2008.10.004
6. Novitchi G., Shova S., Lan Y., Wernsdorfer W., Train C. // Inorg. Chem. 2016. Vol. 55. N 23. P. 12122. doi 10.1021/acs.inorgchem.6b02380
7. Koivisto B.D., Hicks R.G. // Coord. Chem. Rev. 2005. Vol. 249. N 23. P. 2612. doi 10.1016/j.ccr.2005.03.012
8. Miyamoto S., Iwasaki Y., Uemoto N., Hosokoshi Y., Fujiwara H., Shimono S., Yamaguchi H. // Phys. Rev. Mat. 2019. Vol. 3. N 6. P. 064410. doi 10.1103/PhysRevMaterials.3.064410
9. Brook D.J.R., Fleming C., Chung D., Richardson C., Ponce S., Das R., Srikanth H., Heindl R., Noll B.C. // Dalton Trans. 2018. Vol. 47. N 18. P. 6351. doi 10.1039/c8dt00805a
10. Liu Y., Qin A., Tang B.Z. // Progr. Polymer Sci. 2018. Vol. 78. P. 92. doi 10.1016/j.progpolymsci.2017.09.004
11. Liu J., Lam J.W.Y., Tang B.Z. // Chem. Rev. 2009. Vol. 109. N 11. P. 5799. doi 10.1021/cr900149d
12. Menzel H., Horstmann S., Mowery M.D., Cai M., Evans C.E. // Polymer. 2000. Vol. 41. N 22. P. 8113. doi 10.1016/S0032-3861(00)00148-8
13. Пряничникова М.К., Тихонова Л.Г., Танасейчук Б.С. // ЖОрХ. 1997. Вып. 9. С. 1386.
14. Виноградов Т.А. // Усп. хим. 1984. Т. 4. № 1. С. 135.
15. Липунова Г.Н., Федорченко Т.Г., Чупахин О.Н. // Усп. хим. 2013. Т. 82. № 8. С. 701; Lipunova G.N., Fedorchenko T.G., Chupakhin O.N. // Russ. Chem. Rev. 2013. Vol. 82. N 8. P. 701. doi 10.1070/RC2013v082n08ABEN004341
16. Танасейчук Б.С., Пряничникова М.К., Буртасов А.А. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2019. Т. 62. № 6. С. 15. doi 10.6060/ivkkt201962fp.5860
17. Цебулаева Ю.В., Пряничникова М.К., Танасейчук Б.С. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2018. Т. 61. № 1. С. 23. doi 10.6060/tcct.20186101.5528

Synthesis of Verdazyl Radicals Differing in Number of Methylene Fragments and Their Ability to Solid State Polymerization

S. G. Kostyukov*, M. K. Pryanichnikova, A. Sh. Kozlov, A. A. Burtasov, and B. S. Tanaseichuk

N.P. Ogarev Mordovia State University, Saransk, 430005 Russia

**e-mail: kostyukov_sg@mail.ru*

Received November 21, 2019; revised November 21, 2019; accepted November 28, 2019

Verdazyl radicals were obtained based on non-symmetric alkadiynyl ethers of *p*-hydroxybenzaldehyde. Using these radicals, the effect of the degree of remoteness of the conjugated diyne fragment from the radical size on the ability to solid-state polymerization under UV irradiation was studied. It was shown, that the rate of solid-state polymerization increases with an increase in the number of methylene groups in alkadiyne and is accompanied by the conservation of the radical center.

Keywords: verdazyl, tetrazinyl, leuco base, hydrazone, formazan, non-symmetric alkadiyne, solid-phase polymerization