

Ответы на вопросы

Вопрос 1: Почему по данным расчетов реакция замещения атома фтора под действием литированного нитронилнитроксила реализуется по согласованному (концертному) механизму? (Е.В. Третьяков)

Заключение о возможности одностадийного механизма сделано на основании исследования энергетики реакционного пути и структурных характеристик найденных на этом пути стационарных точек. Обнаружено, что первоначально формируется предреакционный комплекс между литий-производным и пентафторбензонитрилом, в котором катион лития расположен практически в плоскости неправильного треугольника с вершинами из атома кислорода и двумя атомами фтора. Расстояние между моном лития и атомом кислорода, равное 1.86 Å практически равно расстоянию в твёрдом гидроксиде лития, 1.90 Å. На пути от предреакционного комплекса к переходному состоянию расстояние происходит значительное сокращение расстояний Li...F, от 2.41 и 2.25 Å до 1.96 Å и 2.03 Å, которые меньше чем в ионном кристалле LiF, 2.13 Å. В целом, в переходном состоянии связь C...C образована частично, а связь C-F лишь минимально изменена, т.е. в раннем переходном состоянии связь C...C практически не нарушает ароматичность бензольной части, а уходу аниона фтора способствует ассоциация с литием на ранней стадии, когда связь C...C только начинает формироваться.

Вопрос 2. В презентации приведены данные по измерению магнитной восприимчивости и магнитного момента ряда вновь синтезированных соединений, слайды 13, 18 и 24. Экспериментальные данные количественно аппроксимируются во всех случаях, кроме соединения **9** (слайд 18), где хорошо заметно систематическое отклонение теоретической кривой от результата измерений. Почему введение аминогруппы изменило магнетохимические свойства столь значительно? Связано ли отличие в температурной зависимости восприимчивости с межмолекулярными взаимодействиями? (А. Г. Марьясов.)

Речь, как можно полагать, идет о соединении 4-(4,4,5,5-тетраметил-1-оксил-4,5-дигидро-1H-имидазол-2-ил)-5-амино-3,6-дифторфталонитрил) **11**, для которого действительно наблюдается систематическое отклонение теоретической кривой от

результата измерений. Полагаем, что причина данного явления кроется в условиях проведения измерений, которые привели к появлению постоянного и линейного отклонения величины эффективного магнитного момента.

Вопрос 4. Общее замечание - нужно приводить на графиках экспериментальную ошибку. (А. Г. Марьясов.)

Замечание справедливое, мы его учтем в последующих выступлениях.

Вопрос 5. Чем обусловлен выбор функционализированных фторированных субстратов? (Е. В. Пантелеева)

В настоящее время полифторарил-замещенные нитроксильные радикалы практически не исследованы. Вместе с тем, такие полифторированные нитроксилы представляют интерес, поскольку они могут обладать повышенной кинетической стабильностью, способностью образовывать стопочные структуры с донорными ароматическими системами. Кроме того, наличие полифторированного заместителя в составе нитроксильного радикала открывает новые возможности функционализации парамагнитных молекул с использованием реакции нуклеофильного замещения атома фтора.

Вопрос 6. Есть ли разница в магнитных свойствах новых функционализированных полифторированных нитроксидов и комплексов с их нефторированными структурными аналогами? (Е. В. Пантелеева)

Да разница есть. Для 2-(4-циано-2,3,5,6-тетрафторфенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил магнетохимические эксперименты не выявили существенных обменных взаимодействий. В твердой фазе его нефторированного аналога 2-(4-цианофенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила преобладают межмолекулярные обменные взаимодействия ферромагнитного характера обусловленные короткими межмолекулярными контактами цианогруппы и нитроксильного фрагмента.

Вопрос 7. В каком практически значимом направлении перспективно использование полученных в работе нитроксидов? (Е. В. Пантелеева)

Полученных в работе нитроксилы обладают гораздо большей устойчивостью по сравнению с их нефторированными аналогами, а их гетероспиновые комплексы имеют высокую температурную стабильность. Эти качества определяют перспективу направленного дизайна новых магнитных материалов на основе комплексов металлов с фторированными радикалами как устойчивых при обычных условиях ферромагнетиков с высокими критическими температурами для использования, например, в устройствах хранения и манипулирования информацией.

Спасибо за вопросы!