

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА**

На правах рукописи

Сентюрин Вячеслав Владимирович

**ДИЗАЙН И СИНТЕЗ АМБИПОЛЯРНЫХ РЕДОКС-
АКТИВНЫХ РАДИКАЛОВ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ
ДЛЯ УСТРОЙСТВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ**

1.4.3 — органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Диссертация подготовлена на кафедре органической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: **Магдесиева Татьяна Владимировна** — доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Третьяков Евгений Викторович** — доктор химических наук, ФГБУН «Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской Академии Наук», заместитель директора по научной работе, заведующий Лабораторией гетероциклических соединений

Чусов Денис Александрович — доктор химических наук, ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской Академии Наук», заведующий лабораторией № 103 стереохимии металлоорганических соединений

Луконина Наталья Сергеевна — кандидат химических наук, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра физической химии, лаборатория термохимии, доцент

Защита диссертации состоится «28» февраля 2024 г. в 12:30 часов на заседании диссертационного совета МГУ.014.1 Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ, химический факультет, аудитория 446.

E-mail: maloshitskaya@org.chem.msu.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/014.1/2866>.

Автореферат разослан «__» января 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.1

кандидат химических наук

О. А. Малошицкая

1. Общая характеристика работы

Актуальность темы. Проблема разработки новых альтернативных источников энергии на сегодняшний день является одной из наиболее острых. Современные требования химии устойчивого развития настойчиво диктуют жесткие ограничения, направленные на сохранение окружающей среды и рациональное расходование природных ресурсов. Переход на использование возобновляемого сырья, рано или поздно, окажется неизбежным. В первую очередь, это касается создания «полностью органических» устройств хранения и превращения энергии как альтернативы широко используемым в настоящее время неорганическим устройствам.

Необходимым требованием, определяющим возможность использования органических соединений в качестве редокс-активных и полупроводниковых материалов, является способность к образованию как минимум двух устойчивых редокс-форм. Этому требованию удовлетворяют многие молекулы. Между тем, гораздо более редки, но крайне востребованы органические, не содержащие атомов металла, соединения, способные существовать в трех и более редокс-состояниях, например, образующие устойчивую катионную, нейтральную и анионную формы. Они создают основу для создания амбиполярных редокс-активных материалов для так называемых «бесполюсных» батарей, которые безопасны при длительном хранении и гораздо менее требовательны к свойствам разделительной мембраны, т.к. катодное и анодное пространство в незаряженном состоянии содержит одно и то же вещество. В настоящее время такие устройства находятся только в стадии разработки и пока известно всего несколько потенциальных кандидатов на роль амбиполярного редокс-активного материала, однако перспективность этого направления очевидна. Амбиполярные молекулы также составляют основу фотопреобразующих устройств, построенных по принципу «искусственного фотосинтеза». В связи с этим, разработка научно обоснованных принципов структурного дизайна и последующий направленный синтез новых амбиполярных редокс- и фоторедокс-активных органических соединений, которые могли бы послужить основой для создания принципиально новых фото- и электрохимических энергопреобразующих устройств, отличающихся высокой стабильностью, эффективностью и технологичностью, является стратегической и актуальной задачей.

С фундаментальной точки зрения получение и исследование таких соединений позволяет расширить теоретические представления о механизмах переноса заряда внутри молекулы и возможностях термодинамической и кинетической стабилизации частиц

различного зарядового типа.

Степень разработанности темы. К началу наших исследований было известно много примеров органических молекул, устойчивость окисленной и восстановленной формы которых подтверждена только в вольтамперометрической временной шкале. Очевидно, что этого недостаточно для использования таких соединений в реальных устройствах. Есть масса публикаций по стабилизации органических радикалов, но обеспечение устойчивости радикала, катиона и аниона одновременно – задача в разы более сложная и в чем-то даже противоречивая. Фундаментальная задача разработки общих подходов к решению этого вопроса в литературе не ставилась. Наиболее часто используемыми «инструментами» дизайна таких систем является π -сопряжение и стерическое экранирование реакционного центра в необычном валентном состоянии. Реализация динамической и смешанно-валентной стабилизации мало изучена, такие примеры весьма редки. Между тем, это направление исследований кажется весьма перспективным.

Цель работы: разработка принципов фундаментально-обоснованного дизайна и синтез новых амбиполярных радикалов, в которых устойчивость редокс-состояний обеспечивается динамической стабилизацией и/или смешанно-валентной структурой.

Задачи исследования: 1. разработка принципов эффективного дизайна амбиполярных молекул; 2. Синтез новых устойчивых радикалов, удовлетворяющих критерию амбиполярности; 3. Исследование электронного строения, спектральных и редокс-свойств новых соединений; 4. Выявление фундаментальных закономерностей типа «структура – свойство», определяющих устойчивость и амбиполярность органических радикалов.

Объекты исследования: органические азот- и кислород-центрированные радикалы, в которых есть один редокс-центр и переключаемое влияние D и A заместителей; либо два одинаковых центра в разных валентных состояниях, участвующих в редокс-процессах, с реализацией смешанно-валентной стабилизации.

Предмет исследования: особенности электронного строения радикалов, обеспечивающие устойчивость и амбиполярность; методы синтеза устойчивых амбиполярных радикалов; электрохимическое поведение новых радикалов.

Научная новизна работы: 1. Предложены фундаментально-обоснованные принципы молекулярного дизайна амбиполярных структур; 2. Синтезирована новая серия амбиполярных диарилнитроксильных радикалов; 3. Предложен принципиально новый тип нейтральной спиросопряженной смешанно-валентной системы на основе аминильных

радикалов, которые можно также рассматривать как «катион-радикалы с погашенным зарядом», и разработан синтетический подход к ним; 4. Показано с помощью DFT-расчетов и экспериментально доказано, что для новых аминильных радикалов характерно явление ОЗМО-ВЗМО орбитальной инверсии (SOMO-HOMO inversion); 5. Синтезирован первый пример нейтрального смешанновалентного диаминильного бирадикала; 6. Определена физическая природа электрохимического окна ($\Delta E = E_{Ox} - E_{Red}$) в радикалах; на широкой серии радикалов впервые показана и доказана принципиальная взаимосвязь между электрохимическим окном потенциалов ($E_{Ox} - E_{Red}$) и распределением спиновой плотности в радикале; 7. Амбиполярные свойства новых соединений подтверждены экспериментально.

Теоретическая и практическая значимость. Новые радикальные структуры, сконструированные и синтезированные в работе, являются важным шагом в развитии перспективного направления исследований, связанных с дизайном и синтезом молекул, устойчивых в необычных валентных состояниях и обладающих необычными свойствами, перспективных для практического использования. Синтезирован принципиально новый тип нейтральной спиросопряженной смешанно-валентной системы на основе аминильных радикалов и бирадикалов. Ранее было известно всего три типа нейтральных смешанно-валентных систем. Между тем, они часто обладают уникальными свойствами, важными для различных практических приложений, а также востребованы как перспективные модели для фундаментальных исследований процессов переноса электрона в живых системах. Важно подчеркнуть, что нейтральные смешанно-валентные системы более устойчивы, чем распространенные ион-радикальные системы, которые получают и исследуют *in situ*.

Предложена теоретическая модель, согласно которой Кулоновский интеграл спиновой плотности (K) позволяет провести количественную оценку степени делокализации спина и энергии вертикального переноса электрона в радикале. Для 46 радикалов различной природы показано наличие корреляции между кулоновским интегралом спиновой плотности K и величиной вертикального электрохимического окна $G_V = |IP_{el}| - |EA_{el}|$. Предложенный подход высвечивает физическую природу электрохимического окна в радикалах и может быть полезен для направленного дизайна систем с открытой электронной оболочкой, обладающих заданными свойствами.

Разработанные подходы к молекулярному дизайну амбиполярных молекул с использованием динамической и смешанно-валентной стабилизации найдут практическое применение, поскольку такие структуры востребованы в различных прикладных областях.

Методология диссертационного исследования заключалась: в проведении

направленного синтеза целевых радикальных структур и их прекурсоров; изучении их структуры и электронного строения с использованием широкого спектра методов (РСА, ЭПР, HRMS, ЯМР, электронная спектроскопия, спектроэлектрохимические исследования); широком использовании квантово-химических расчетов для определения энергии и локализации молекулярных орбиталей, расчета кулоновских интегралов, оптимизации геометрии, расчёта электронных спектров; использовании электрохимических методов для изучения редокс-свойств новых соединений и их функционирования в модельных электрохимических устройствах.

Положения, выносимые на защиту:

1. Принципиально новый тип нейтральной устойчивой спиросопряженной смешанно-валентной системы на основе аминильных радикалов и бирадикалов может быть получен путем спиросочленения редокс-центров через тетракоординированный атом бора и дополнительной сшивки бифенильным мостиком.
2. Новые спиросочлененные аминильные радикалы могут быть получены из легко доступных замещенных ди(гидроксиариламино)бифенилов путем *one-pot* протокола.
3. Интересной особенностью новых радикалов является нарушение “Aufbau” принципа, когда однократно занятая молекулярная орбиталь (ОЗМО) по энергии ниже высшей дважды заполненной орбитали (ВЗМО).
4. Динамическая стабилизация редокс-форм – путь к созданию амбиполярных диарилнитроксильных радикалов.
5. Главным фактором, обеспечивающим существование радикалов в растворе, препятствуя их диспропорционированию, является кулоновское отталкивание между двумя электронами, заселяющими ВЗМО аниона, образующегося при восстановлении.
6. Между электрохимическим окном потенциалов ($E_{Ox} - E_{Red}$) и распределением спиновой плотности в радикале существует принципиальная взаимосвязь.

Личный вклад автора состоял в подборе и анализе литературных данных по теме исследования, проведении синтетических и спектральных экспериментов, интерпретации полученных результатов, подготовке материалов к публикации.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Апробация результатов. Результаты работы были представлены в виде докладов на следующих конференциях: 1) Всероссийская конференция «Органические радикалы:

фундаментальные и прикладные аспекты», Москва, 2022, 2) 72nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Jeju, Korea, 2021, P. 25-034.

Структура и объем работы. Работа состоит из пяти разделов: введения, обзора литературы, содержащего данные о ранее известных амбиполярных органических радикалах, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 159 страницах текста и включает 59 рисунков, 65 схем, 5 таблиц и список цитируемой литературы из 181 наименования.

2. Основное содержание работы

2.1. Молекулярный дизайн амбиполярных радикалов

Устойчивый радикал – удобная платформа для реализации идеи амбиполярности, поскольку большинство радикалов способно и окисляться, и восстанавливаться. Но стабилизация противоположно заряженных редокс-форм требует, как правило, различных структурных факторов (наличия либо доноров, либо акцепторов), поэтому «классического» инструмента стабилизации – π -сопряжения – оказывается недостаточно. Разумным кажется переход к динамическим системам, в которых появляется какой-то дополнительный фактор, например, к радикалам с переключаемым влиянием заместителей (конформационно-зависимое сопряжение) или к спиросопряженным смешановалентным радикалам, в которых электрон способен перемещаться между двумя редокс-центрами.

В работе рассмотрены и реализованы два подхода к молекулярному дизайну нейтральных амбиполярных радикалов. В рамках динамической стабилизации радикальный центр соединён с группами, способными при повороте вокруг σ -связи подстраивать своё электронное влияние (Рис. 1а). Благодаря этому такая группа может стабилизировать одно редокс-состояние, но, изменив диэдральный угол, как минимум не будет дестабилизировать противоположно заряженную редокс-форму (в идеальном случае, возможна и стабилизация обоих состояний).

Устойчивая электронейтральная смешановалентная система также может быть предпосылкой для реализации амбиполярности с редокс-переходами «катион - радикал - анион». Один центр (окисленный) может быть восстановлен, а другой, более богатый электронами, - окислен. Взаимодействие между двумя центрами должно быть ослаблено, например, за счет спиросочленения, что открывает возможность для их «независимой» редокс-модификации (Схема 1б).

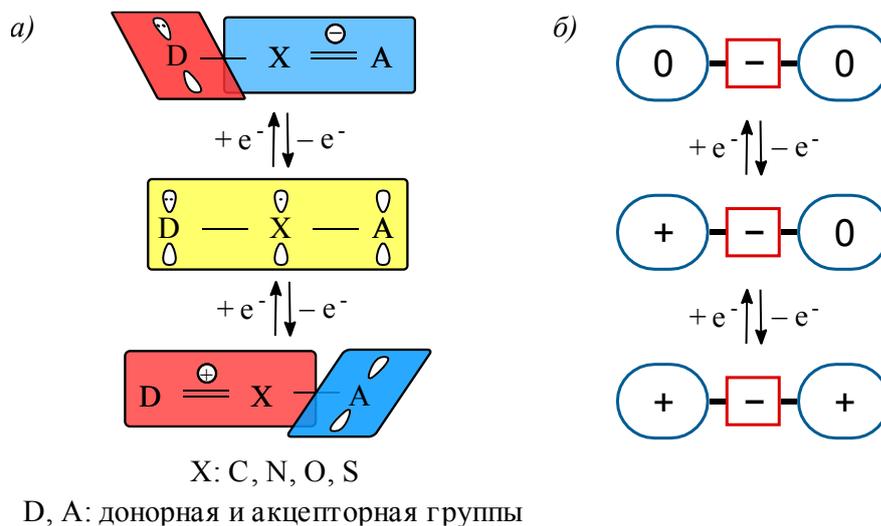


Рис. 1. Иллюстрация динамического (а) и смешанновалентного подходов к амбиплярности (б).

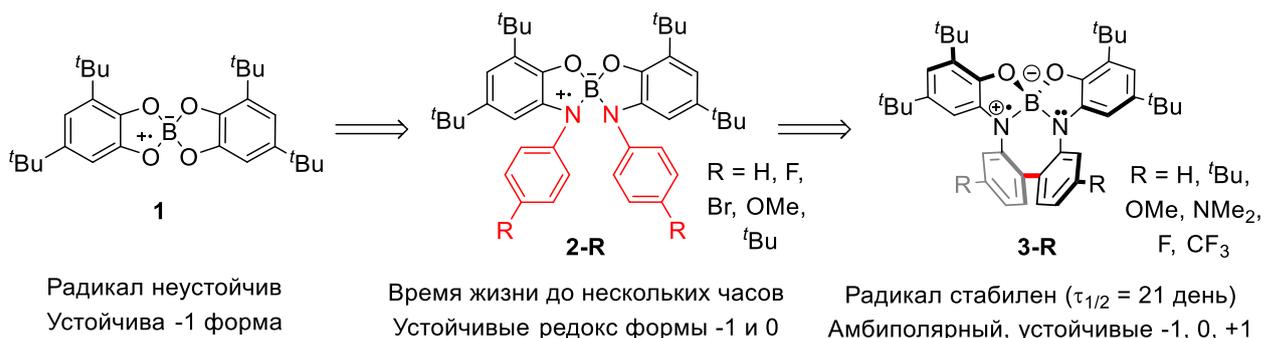
К настоящему времени известно всего два примера устойчивых нейтральных вырожденных смешанно-валентных чисто органических радикальных систем, причем в обоих используется спиросопряжение. Задача рассмотрения этих систем в контексте амбиплярности в литературе не ставилась.

2.2. Смешанновалентные системы

Логика молекулярного дизайна

«Структурную эволюцию» смешанновалентных радикалов начинали с пирокатехина, легко образующего борат-анион, который может быть одноэлектронно окислен до нейтрального смешанновалентного радикала **1** (Схема 1).

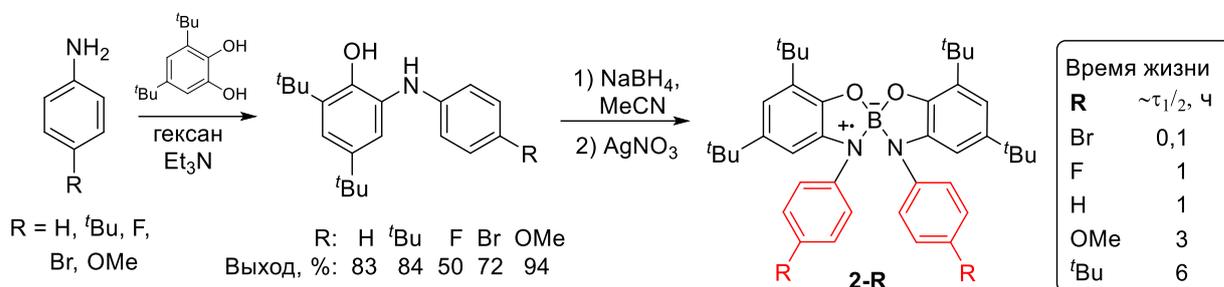
Схема 1:



Такой радикал оказался нестабилен, как показало вольтамперометрическое экспресс-тестирование. Модификация структуры, связанная с заменой двух атомов кислорода на N-арильные группы, привела к радикалам **2-R** с временем жизни до нескольких часов (синтез показан на Схеме 2). Замена двух фенильных групп на бифенильный мостик (выведенный из сопряжения с радикальным центром) позволила не только стабилизировать сам радикал **3-R**, но и его редокс-формы. Амбиплярность обеспечивается уникальной архитектурой нового класса радикалов: молекула состоит из

трёх непосредственно соединённых друг с другом, но в то же время практически независимых фрагментов (два аминифенольных и один бифенильный фрагмент). Такой молекулярный дизайн приводит к целому ряду интересных свойств.

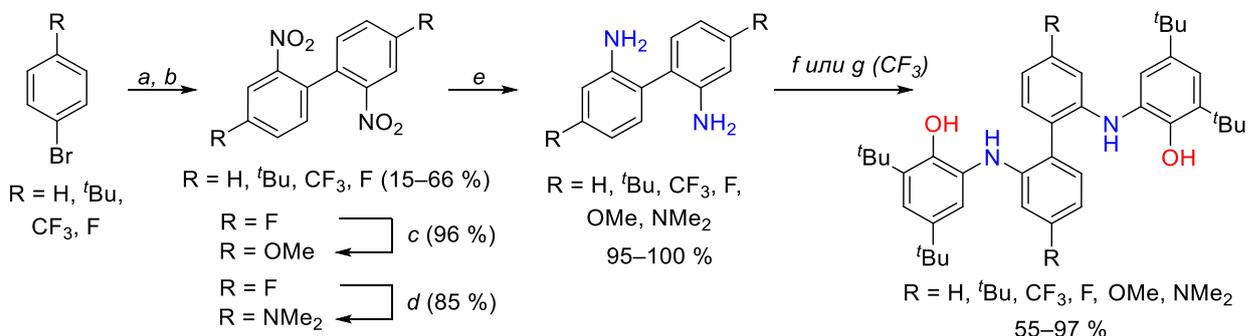
Схема 2:



Синтез нейтральных смешанновалентных радикалов 3-R

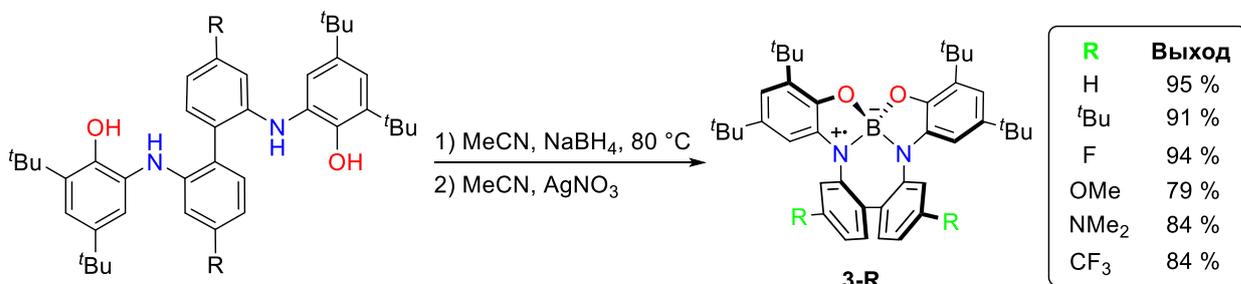
Лиганды-прекурсоры радикалов 3-R с различными заместителями в бифенильном фрагменте были получены по Схеме 3. Далее, реакцией с NaBH₄ и последующим *one-pot* окислением AgNO₃, лиганды были превращены с высокими выходами в соответствующие стабильные радикалы (Схема 4). Предложенную методику легко масштабировать до граммовых количеств, что было показано на примере радикала 3-tBu.

Схема 3:



a) HNO₃, H₂SO₄; b) Cu, DMF; c) MeOH, K₂CO₃; d) NMe₂·HCl, K₂CO₃, DMSO; e) Sn, HCl, EtOH; f) 3,5-дипрет-бутилпирокатехин, NEt₃, гексан; g) 3,5-дипрет-бутилпирокатехин, TsOH, PhMe

Схема 4:



Радикалы 3-R представляют собой кристаллические вещества, устойчивые при комнатной температуре в течение многих месяцев. Радикалы растворимы как в полярных (ацетонитрил, хлороформ), так и в неполярных (гексан, бензол) растворителях

(исключение: радикал **3-NMe₂** растворяется только в хлорированных углеводородах). В растворе радикалы чувствительны к нуклеофилам, таким как вода и спирты. Значение $\tau_{1/2}$ для раствора **3-H** в гексане (хранение в тефлоновой таре) составляет 3 недели, после этого количество радикальных частиц остается постоянным (все микропримеси исчерпаны) в течение 2-х месяцев (далее эксперименты не проводились). Радикалы охарактеризованы методами HRMS, PCA, ЭПР, электрохимическими и спектральными методами.

По данным PCA (Рис. 2), структура всех исследованных радикалов является несимметричной: длины связей В–О и В–N в одном аминофенольном фрагменте на 0,1 Å больше, чем в другом (Рис. 3б–в), что свидетельствует о несимметричном распределении спиновой плотности между спиросочлененными фрагментами. Результаты расчетов (PBEh-3с, UKS, SMD(MeCN)) спиновой плотности (Рис. 3а) согласуются с экспериментальными значениями. Интересно, что в восстановленной форме радикалов длины связей выравниваются. Большие двугранные углы CNCC (58–77 °) минимизируют делокализацию спина по бифенильному фрагменту. Таким образом, радикал состоит из двух «половинок», находящихся в разных редокс-состояниях, т.е. он может быть отнесен к классу смешанновалентных соединений.

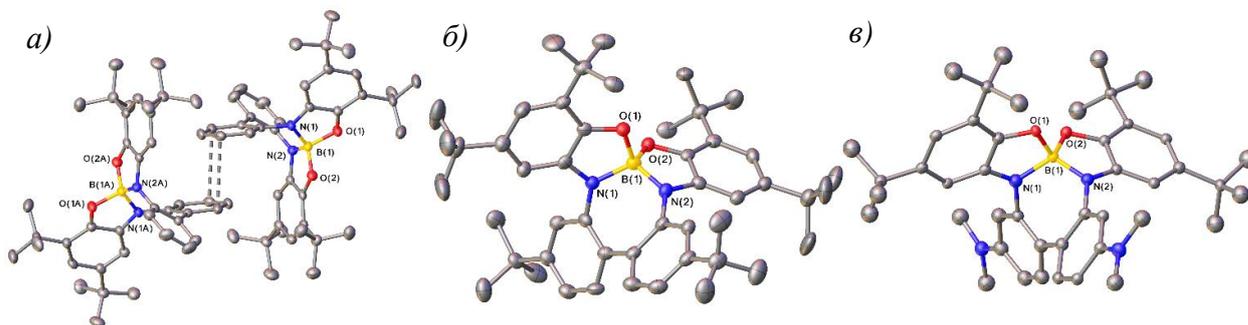


Рис. 2. π -стэкингвый димер в кристалле **3-H** (а); радикалы **3-¹Bu** (б) и **3-NMe₂** (в) в представлении атомов как термических эллипсоидов с $p = 50\%$.

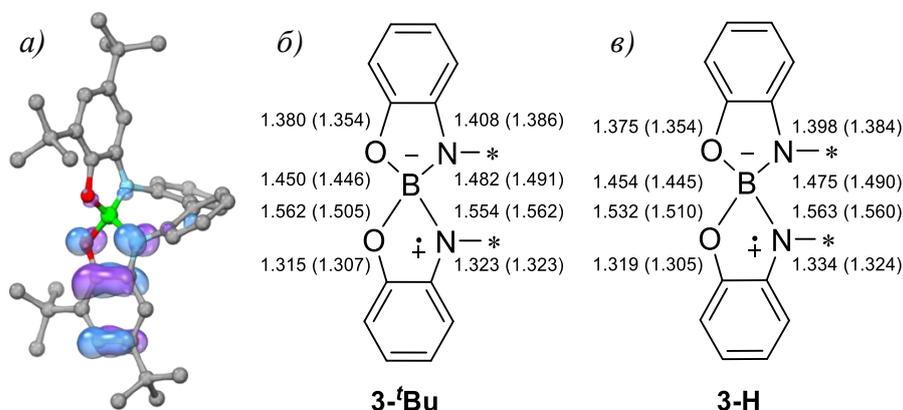
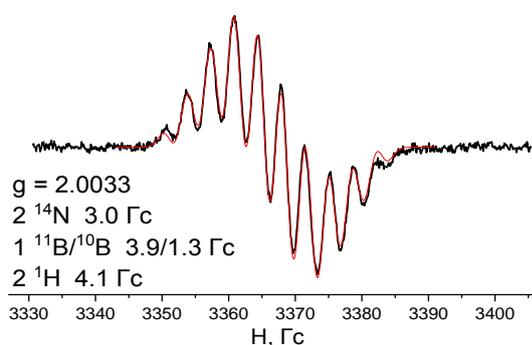


Рис. 3. ОЗМО (а), длины связей в радикале **3-¹Bu** (б) и **3-H** (в) по данным PCA и DFT расчетов (PBEh-3с, UKS, SMD(MeCN), приведены в скобках).

По данным ЭПР спектров атомы азота оказались неразличимы; наблюдаются расщепления на ядрах ¹⁴N, ¹¹B/¹⁰B и ¹H обеих «половинок». Согласно расчетам (PBEh-3с,

UKS), константа скорости переноса электрона с одного аминфенольного фрагмента на другой в радикале **3-H** в газовой фазе составляет $\sim 10^{11} \text{ c}^{-1}$ (т.е. время переноса заряда меньше характерного времени метода ЭПР (10^{-9} c)). Быстрый перенос электрона сохраняется вплоть до 163 К, что указывает на низкую энергию активации. Следовательно, полученный радикал является вырожденным смешанновалентным соединением с быстрым переносом электрона между частями, что соответствует классу II по классификации Робина-Дея.

Интересно, что природа заместителя в бифенильном фрагменте не влияет на ЭПР спектр радикалов **3-R**, что указывает на практически полное отсутствие вклада этого фрагмента в распределение спиновой плотности.



*Рис. 4. Экспериментальный (черный) и модельный (красный, параметры моделирования указаны на вставке) спектры ЭПР радикала **3-Vu** в ацетонитриле.*

*Электронная структура радикалов **3-R***

Важная особенность структуры новых радикалов — наличие трёх практически ортогональных друг другу фрагментов, вследствие чего они слабо взаимодействуют друг с другом. Такая геометрия является причиной некоторых особенностей электронной структуры радикалов. В частности, они относятся к достаточно редкой категории “non-Aufbau radicals”, в которых нарушается порядок заполнения орбиталей: ОЗМО обладает меньшей энергией, чем ВЗМО. Граничные молекулярные орбитали и их энергии по данным DFT расчётов (PBEh-3c, UKS, SMD(MeCN)) для радикала **3-Vu** представлены на Рис. 5а. ОЗМО локализована на одном аминфенольном фрагменте, а ВЗМО локализована на другом аминфенольном фрагменте и лежит выше по энергии, чем ОЗМО. Для радикалов **3-H**, **3-F** и **3-CF₃** наблюдается та же особенность.

Поскольку бифенильный фрагмент ортогонален двум аминфенольным группам, энергии его орбиталей можно настраивать независимо, путем введения различных заместителей. Введение донорных заместителей повышает энергии орбиталей бифенильного фрагмента, в результате чего еще одна (**3-OMe**) или две (**3-NMe₂**, Рис. 5б) заполненные орбитали становятся выше по энергии, чем ОЗМО. «Глубина» ОЗМО-ВЗМО инверсии (разница между энергиями ВЗМО и ОЗМО) при этом существенно возрастает от 0,62 эВ для **3-Vu** до 0,92 эВ для **3-NMe₂**. Важно отметить, что нам удалось получить и

экспериментальное подтверждение ОЗМО-ВЗМО инверсии в новых радикалах методами спектроскопии электрохимии и ЭПР (см. ниже), что в литературе встречается крайне редко.

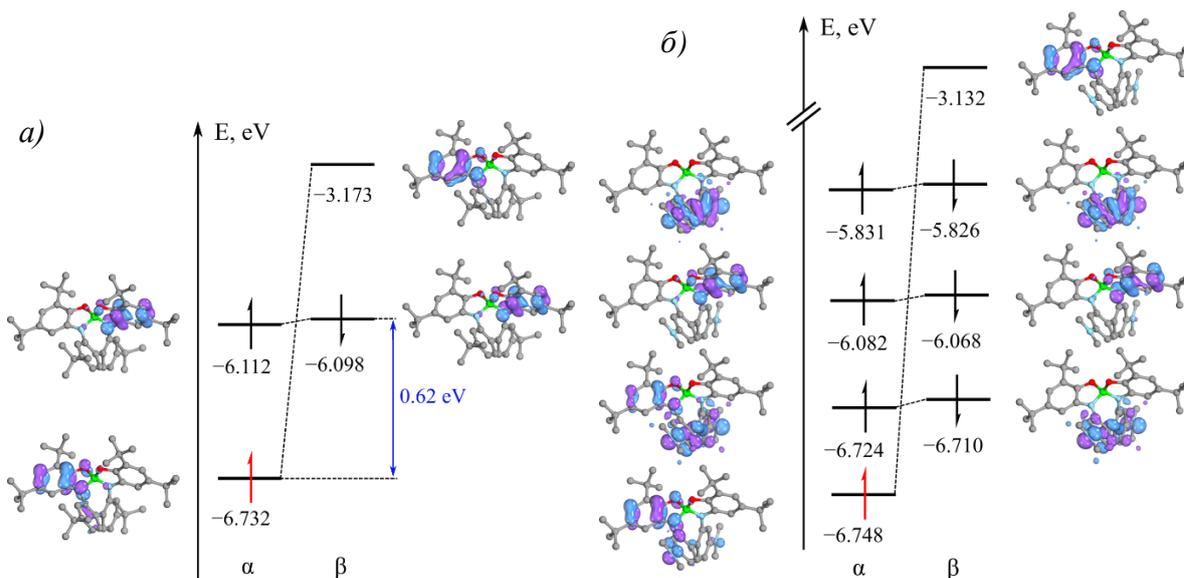


Рис. 5. Граничные орбитали радикала **3-Bu** (а) и **3-NMe₂** (б) (PBEh-3c, UKS, SMD(MeCN)).

Электрохимические свойства радикалов **3-R**

Вольтамперометрическое исследование новых радикалов (Таблица 1) подтвердило правильность выбранной стратегии: все полученные радикалы демонстрируют высокую скорость переноса электрона как при окислении, так и при восстановлении (0,05–0,1 см/с), что важно для их практического использования, а также обратимое окисление и восстановление, т.е. проявляют амбиполярные свойства (Рис. 6). Интересно, что радикал **3-NMe₂** может претерпевать даже четыре обратимых редокс-перехода (Рис. 6б).

Таблица 1. Формальные потенциалы окисления и восстановления (отн. $Fc^{+/0}$) **3-R** (MeCN, Pt, 0,1 M Vi_4NBF_4); энергия реорганизации (λ), электронное взаимодействие (V_{12}) и барьер переноса электрона (E^\ddagger) между редокс-центрами, полученные из анализа полос IVCT радикалов **3-R** в CCl_4 .

R	E_{Ox} , В	$-E_{Red}$, В	$E_{Ox} - E_{Red}$, В	λ , cm^{-1}	V_{12} , cm^{-1}	E^\ddagger , ккал/моль
H	0,30	0,23	0,53	5700	1500	1,0
'Bu	0,29	0,24	0,54	5800	1500	1,0
	0,15*	0,42*	0,57*	8700**	1100**	3,6**
				9200***	950***	4,1***
F	0,35	0,14	0,49	5900	1500	1,0
OMe	0,31	0,21	0,52	5100	1600	0,5
NMe₂	0,10*, 0,45*, 0,62*	0,44*	0,54*	4000	1600	0,1
CF₃	0,38	0,08	0,46			

* в CH_2Cl_2 , ** в $CHCl_3$, *** в MeCN

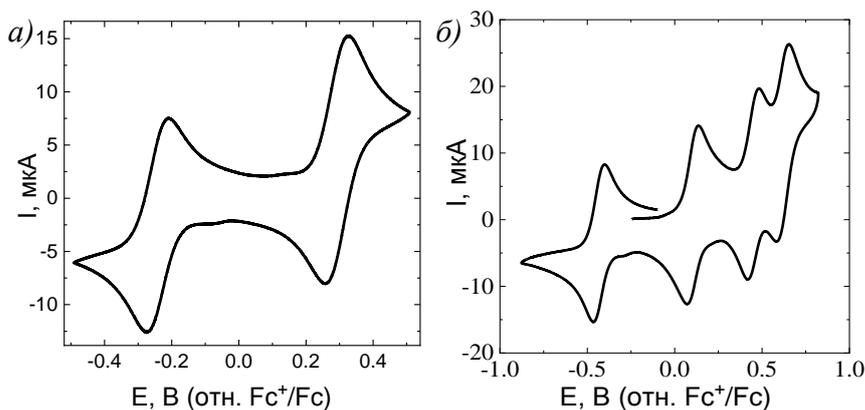


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы **3-tBu** (Pt, MeCN, 0,1 В/с) и **3-NMe₂** (Pt, CH₂Cl₂, 0,5 В/с).

Наличие ОЗМО-ВЗМО инверсии у радикалов **3-R** должно приводить к механизму окисления, показанному на Рис. 7а. Образование триплетных бирадикалов подтверждено ЭПР исследованием: образец радикала **3-tBu** окислили с помощью NOBF₄ и застекловали при 90 К. Это привело к появлению двух пар сигналов с расщеплением 80 и 165 Гс, характерных для дипольного спин-спинового взаимодействия между неспаренными электронами молекулы в триплетном состоянии. В отличие от остальных радикалов, у **3-NMe₂** ВЗМО локализована на бифенильном фрагменте, поэтому он окисляется первым, что было подтверждено результатами спектроскопических исследований: IVCT полоса в электронном спектре исчезает лишь после двухэлектронного окисления (Рис. 7а).

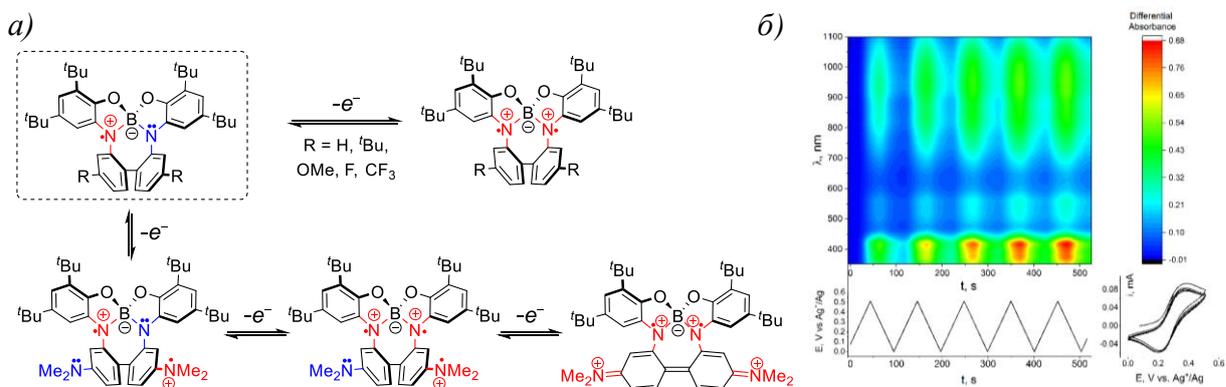


Рис. 7. Схема окисления радикалов **3-R** (а) и многократное циклирование **3-NMe₂** в анодной области потенциалов (CH₂Cl₂, 0.2 М Bu₄NBF₄, Pt, 10 мВ/с) (б).

Электронные спектры поглощения радикалов **3-R**

Радикалы **3-R** демонстрируют панхроматическое поглощение (Рис. 8а). Поглощение в интервале 700–1100 нм имеет схожий вид для всех радикалов и является «визитной карточкой» этого класса радикалов. Это переходы, локализованные на радикальном аминофенольном фрагменте, что подтверждают спектроскопические исследования. Природа заместителя в бифенильном фрагменте существенно влияет только на переходы в области 400–700 нм; следовательно, в них участвуют орбитали, локализованные именно на этом фрагменте.

Несимметричная широкая полоса поглощения с выраженной колебательной структурой наблюдается при 2650 нм в CCl_4 (Рис. 8) и соответствует полосе интервалентного переноса заряда (IVCT). Это подтверждено квантовохимическими расчётами (PBEh-3с, UKS, SMD(CCl_4), TDA) и спектроскопическими исследованиями: при окислении радикала эта полоса пропадает. Наличие сигнала при 1300 нм (7500 см^{-1}) качественно отличает **3-NMe₂** от остальных радикалов. Этот сигнал соответствует переходу с переносом заряда с NMe₂-замещенного бифенильного мостика (и в меньшей степени с неокисленного аминифенольного фрагмента) на окисленный аминифенольный фрагмент. Этот переход стал возможным при столь малых энергиях благодаря введению высокодонорных NMe₂-групп в бифенильный фрагмент.

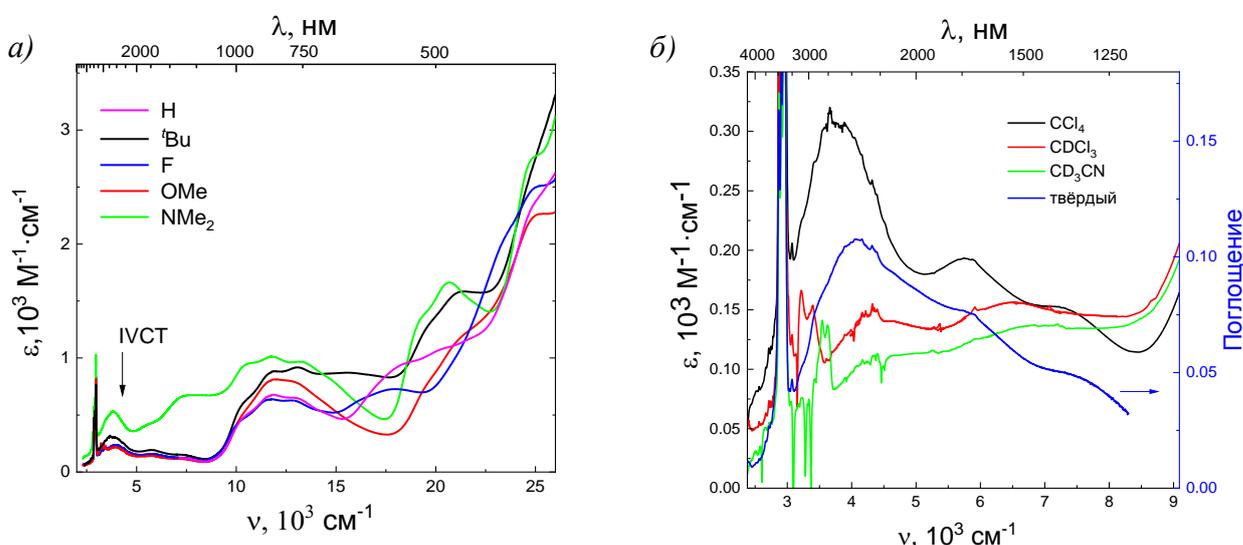


Рис. 8. Электронные спектры поглощения радикалов **3-R** (а) и полоса IVCT **3-tBu** в растворителях с различной полярностью и в твёрдом виде (б).

Полоса IVCT и ее колебательная структура сильно зависят от полярности среды: с ростом полярности наблюдается гипсохромный сдвиг (Рис. 8б), полоса становится более широкой, симметричной, с плохо разрешенной колебательной структурой, что характерно для соединений класса II по классификации Робина-Дея. Чем меньше полярность растворителя, тем ниже барьер переноса электрона (4,1 ккал/моль в MeCN и 1 ккал/моль в CCl_4) и радикалы становятся «практически делокализованными» системами. Таким образом, переход от ацетонитрила к CCl_4 сдвигает радикалы из класса II в класс II-III.

Электронные спектры поглощения радикала **3-tBu** в твердом состоянии и в растворе CCl_4 очень похожи (Рис. 8б), наблюдается интенсивная IVCT полоса. Учитывая, что данные РСА показали выраженную асимметрию спиросочлененного фрагмента, можно сделать вывод, что в растворе CCl_4 радикал также имеет асимметричную структуру (класс II).

Хорошо разрешенная колебательная структура полос IVCT позволила провести ее

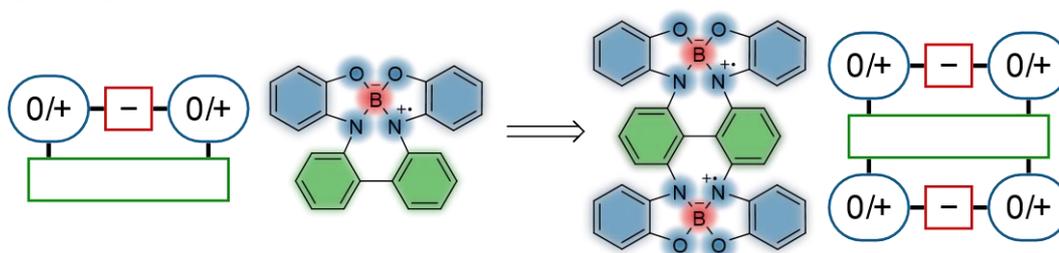
количественный анализ и получить значения энергии реорганизации (λ), электронного взаимодействия между двумя центрами (V_{12}) и барьеры переноса электрона (E^\ddagger) (Табл. 1). Рассчитанные значения λ и V_{12} для радикалов **3-R** соответствуют критерию $0 < V < \lambda/2$, следовательно, радикалы относятся к смешанновалентным соединениям класса II по классификации Робина-Дея во всех исследованных растворителях.

Стабильность восстановленной формы радикалов не вызывает сомнений, поскольку в ходе синтеза раствор аниона несколько часов выдерживался при 80 °С. Для проверки стабильности окисленной формы, было проведено спектроэлектрохимическое исследование: измеряли спектр поглощения радикала при циклировании потенциала электрода в области формального E_{Ox} . Видно (Рис. 7б), что от цикла к циклу вид спектра полностью воспроизводится, что свидетельствует об обратимости окисления и отсутствии последующих химических реакций. Таким образом, *радикалы проявляют амбиполярные свойства*, что крайне важно для их практического использования.

Дальнейшее развитие концепции смешанновалентных радикалов

Важным структурным элементом нового типа смешанновалентных радикалов, синтезированных в настоящей работе, является наличие дополнительного бифенильного линкера, который вместе со спиросочленением создает три ортогональных связки между редокс-центрами. Хотя, как было показано выше, бифенильный мостик не несет спиновой плотности, он играет далеко не пассивную роль. Во-первых, он «скрепляет» структуру, делая устойчивым как сам радикал, так и его окисленную форму. Во-вторых, он влияет на барьер переноса электрона между двумя редокс-центрами и является дополнительным «инструментом» настройки степени взаимодействия между ними. В-третьих, электронные свойства бифенильного мостика влияют на глубину инверсии ОЗМО-ВЗМО, что сказывается на свойствах соединений.

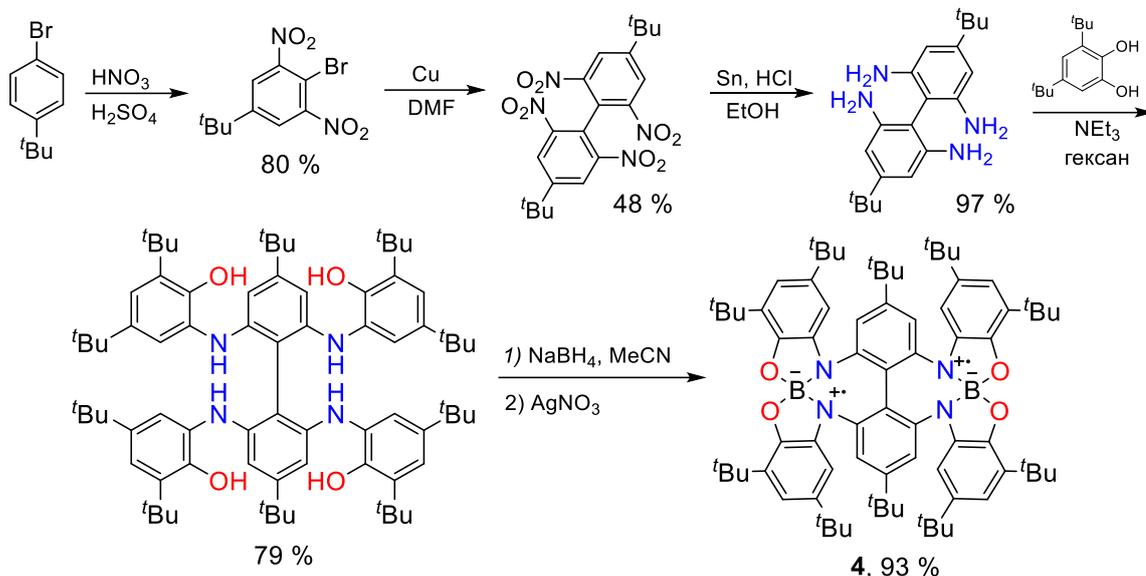
Схема 5:



Но этим его роль не исчерпывается. Бифенильный фрагмент является удобным структурным элементом, позволяющим выйти на принципиально новую смешанновалентную систему — нейтральный бирадикал, потенциально обладающий пятью редокс состояниями ($-2, -1, 0, +1, +2$), путем сочетания двух радикалов типа **3** в один

бирадикал **4** через бифенильный мостик (Схема 5). Синтез такого соединения, не имеющего аналогов в литературе, приведен на Схеме 6.

Схема 6:



Радикал **4** представляет собой красно-коричневое твёрдое вещество, стабильное в твердом виде. В растворе, однако, стабильность хуже, чем у **3-Н**. Уже за ночь раствор **4** в гексане демонстрирует признаки разложения. Показано, что акцепторные заместители ухудшают стабильность радикалов этого типа. Возможно, дополнительный окисленный аминофенольный фрагмент является причиной ухудшения стабильности. Структуру восстановленной формы 4^{2-} удалось охарактеризовать методом РСА (Рис. 9).

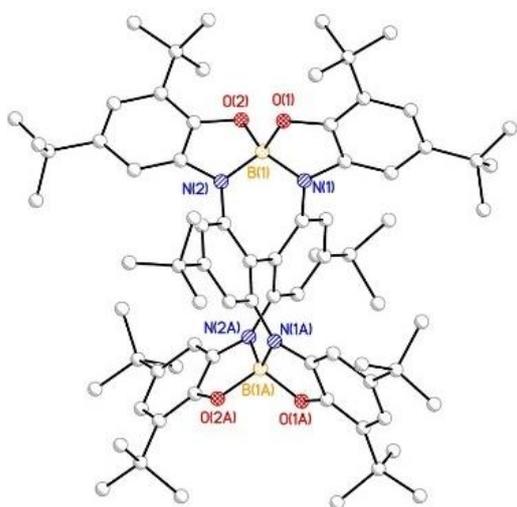


Рис. 9. Кристаллическая структура 4^{2-} в представлении атомов как термических эллипсоидов с $p = 50\%$; молекулы ацетонитрила и ионы Na^+ не показаны.

Структура бирадикала также была подтверждена данными HRMS и сравнением данных электронной и ЭПР спектроскопии для бирадикала и для радикала **3-^tBu**, как наиболее структурно близкого.

Спектры ЭПР бирадикала **4** как в полярных (ацетонитрил), так и в неполярных

(толуол) растворителях представляют собой широкий синглет со слабо выраженной структурой (Рис. 10а). Значение g-фактора (2,0034) идентично значению для монорадикала **3-Bu**. Спектр моделировали с использованием той же модели, что и для монорадикалов. Полученные значения КСТВ ($a^{14N} = 3,0$ Гс (2 ядра), $a^{11B}/a^{10B} = 3,7/1,2$ Гс (1 ядро), $a^1H = 3,6$ Гс (2 ядра)) также близки к значениям для монорадикалов **3-R**.

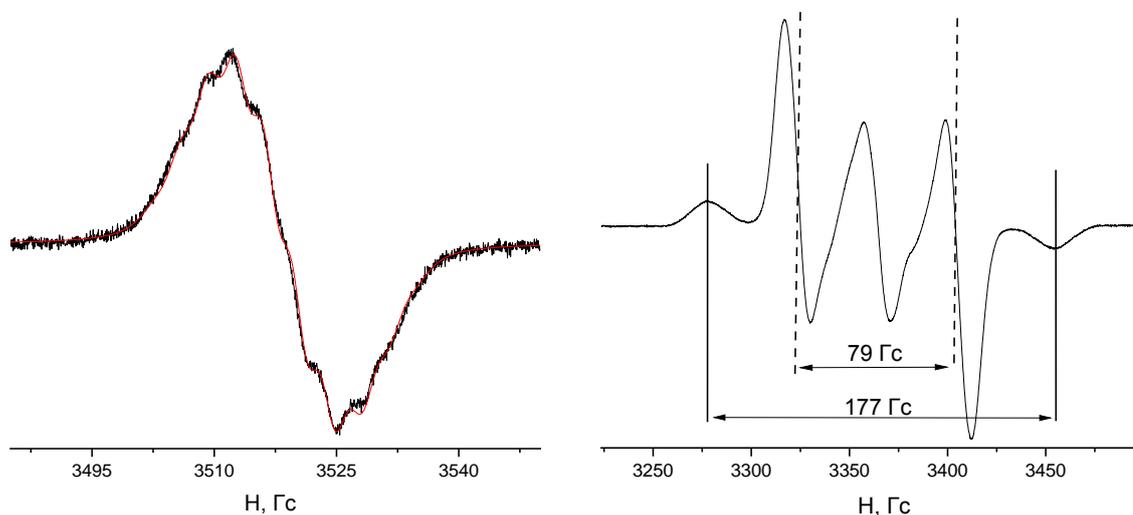


Рис. 10. Спектры ЭПР **4** в ацетонитрильном растворе при комнатной температуре (черный — экспериментальный, красный — модельный спектр) (а) и в стекле толуола при 90 °С (б).

Для доказательства бирадикальной природы соединения **4** были зарегистрированы спектры ЭПР в застеклованном толуоле при 90 К (Рис. 10 б). Наблюдается дублет с расщеплением 79 Гс, характерный для бирадикалов в триплетном состоянии. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что полученное вещество действительно является бирадикалом. Величина расщепления в нулевом поле (88 Гс) характерна для дипольного спин-спинового взаимодействия на расстоянии примерно 6,8 Å, что согласуется с предполагаемой структурой. Расчёты методом DFT подтверждают отсутствие существенных взаимодействий между неспаренными электронами: величина синглет-триплетного расщепления составляет лишь 0,04 ккал/моль.

В электронном спектре поглощения бирадикала **4** есть характерная часть в интервале 700–1100 нм, состоящая из трёх пиков (Рис. 11а), которые также наблюдаются для всех радикалов **3-R** и являются характерным признаком наличия окисленного аминфенольного фрагмента. Также наблюдается асимметричная полоса IVCT. Её форма, с самым интенсивным 0-0 переходом, и положение очень близки к тому, что наблюдается для радикала **3-Bu**. Значения энергии реорганизации, электронного взаимодействия между редокс центрами и барьер переноса электрона между редокс центрами (5300, 1600 и 200 см⁻¹), полученные из анализа IVCT полосы, близки к значениям для **3-Bu**. Таким образом, бирадикал **4**, можно также отнести к классу II по классификации Робина-Дея,

причём очень близко к границе II-III.

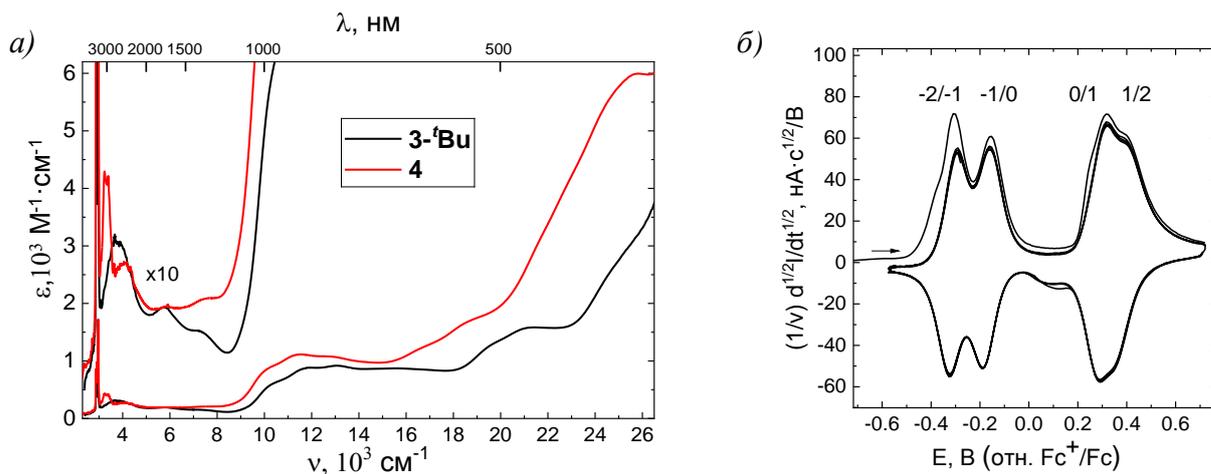


Рис. 11. Электронные спектры поглощения радикалов **3-*t*Bu** и **4** в CCl_4 в разных областях видимого и ближнего инфракрасного света (а) и полудиференциальная форма циклической вольтамперограммы 1 мМ **4** (MeCN , Pt, 0,1 М Bu_4NBF_4 , 100 мВ/с) (б).

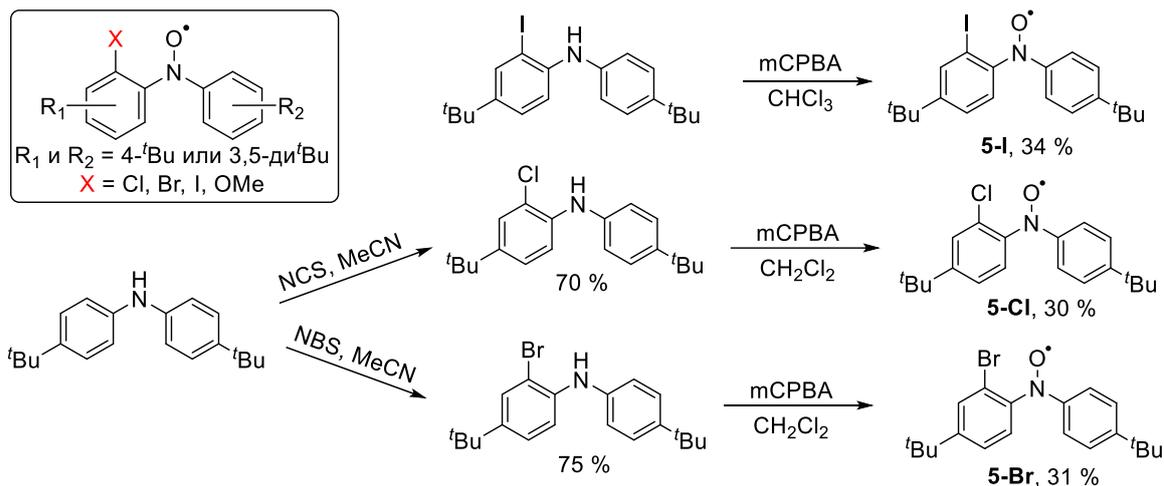
Восстановление и окисление бирадикала **4** протекает последовательно двухэлектронно и обратимо (Рис. 11б), следовательно, бирадикал обладает амбиполярными свойствами. Из небольшого расстояния между потенциалами последовательных стадий восстановления или окисления следует, что два спиросочлененных фрагмента достаточно независимы друг от друга, однако определенное взаимодействие между ними всё же присутствует.

2.3. Динамическая стабилизация редокс-состояний

В настоящей работе стратегию динамической стабилизации редокс-состояний реализовали на примере диарилнитроксильных радикалов, электронные свойства которых легко настраиваются варьированием заместителей в ароматических фрагментах. Для выведения из сопряжения одного из ароматических колец (для облегчения конформационной адаптации), использовали объемные *орто*-заместители различной электронной природы: галогены, метоксигруппа, алкилы.

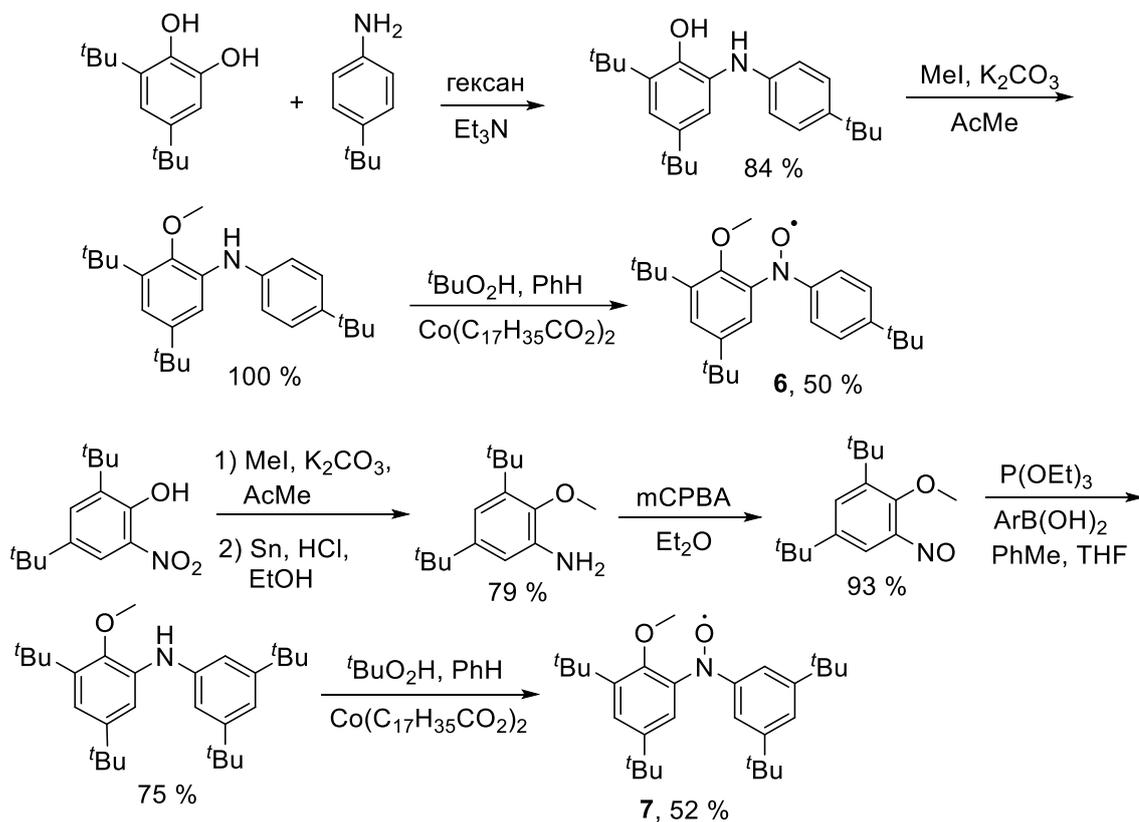
Электронные свойства одного из арильных колец были фиксированы (для этого использовали *4-трет*-бутилфенил или *3,5-дитрет*-бутилфенил, электронные свойства которых близки). *Орто*-заместители вводили во второе ароматическое кольцо, также содержащее защитные *трет*-бутильные группы в *пара*-положении или в положениях 3 и 5. Синтез новых модельных нитроксильных радикалов показан на Схемах 7–9.

Схема 7:

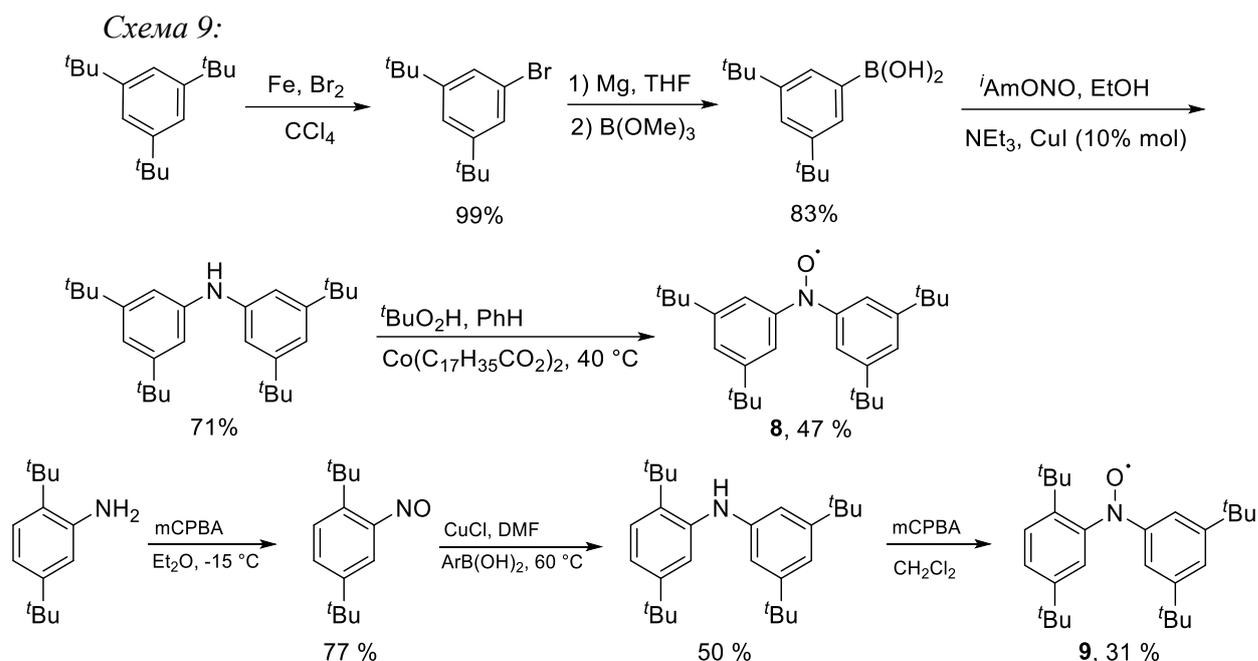


Стерический эффект метоксигруппы можно существенно увеличить, зафиксировав её ориентацию путем введения *трет*-бутильной группы в соседнее положение (Схема 8).

Схема 8:



Для сравнения были также синтезированы и тетра-*трет*-бутил-замещенные диарилнитроксильные радикалы (Схема 9).



Структуры полученных радикалов подтверждены масс-спектрометрией высокого разрешения и спектроскопией ЭПР. Радикалы **8** и **9** демонстрируют очень высокую стабильность как в твёрдом виде, так и в растворе: $\tau_{1/2} = 12$ мес (для **8**) и > 21 мес (**9**). Галогенсодержащие нитроксильные радикалы оказались менее стабильны, чем родственный им ди(*para*-*tert*-бутилфенил)нитроксильный радикал: признаки разложения обнаруживаются уже через месяц.

Электрохимические свойства нитроксильных радикалов 5-9

Все полученные нитроксильные радикалы демонстрируют обратимое окисление и восстановление на средних и высоких скоростях развёртки потенциала (Рис. 12). Это отличает их от многих других диарилнитроксидов, а также от диалкилнитроксидов, которые всегда восстанавливаются необратимо (с последующей химической трансформацией).

Введение объемного заместителя в *ortho*-положение приводит к перераспределению спиновой плотности, поскольку одно кольцо выводится из сопряжения. Экспериментально это видно из сравнения констант СТВ на ядрах *ortho*-H. По увеличению «объема» (и по степени выведения арила из плоскости NO группы) заместители составляют следующий ряд: H < OMe \approx галоген < *tert*-бутил, в той же последовательности увеличивается ширина электрохимического окна $E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}}$ (от 1,67 до 1,85 В) в радикале. Причиной, обуславливающим такую корреляцию, посвящён раздел 2.4 (см. ниже).

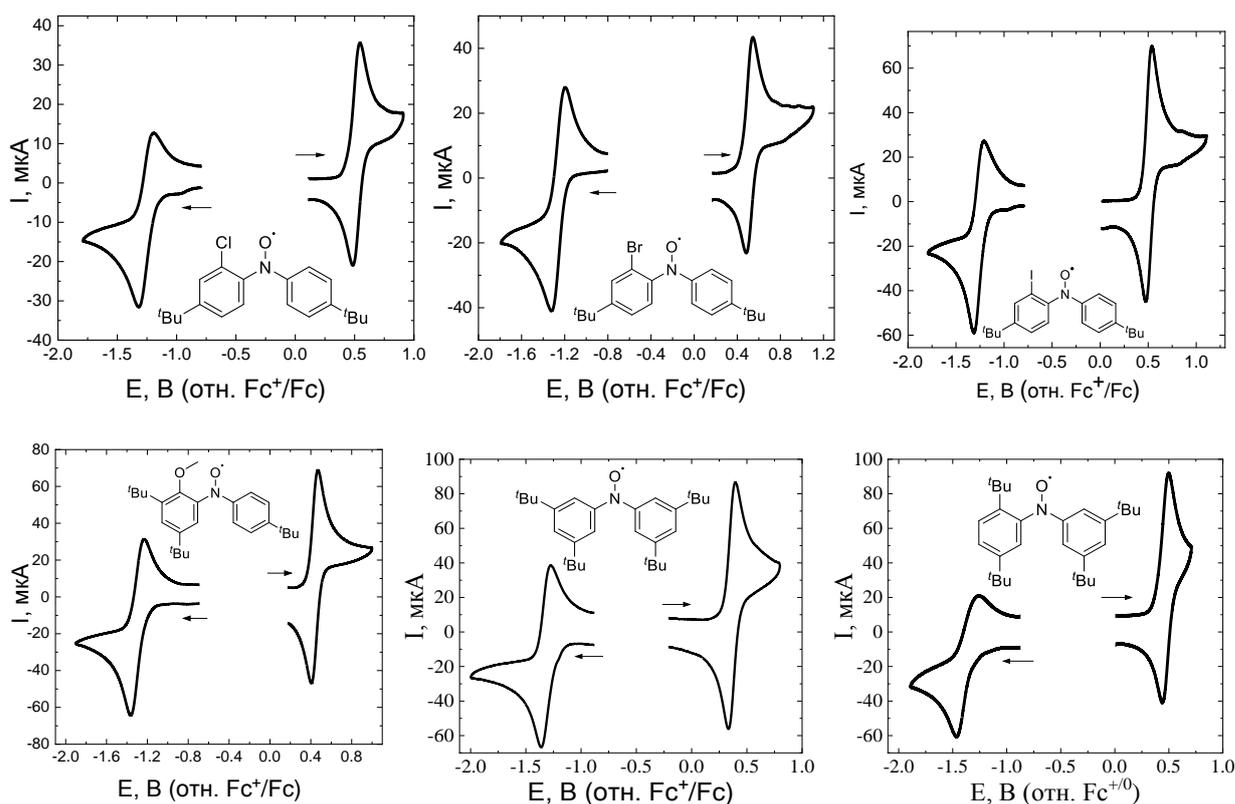


Рис. 12. Циклические вольтамперограммы нитроксильных радикалов
(MeCN, GC, 0.1 Bu₄NBF₄, 100 мВ/с).

Для выявления факторов, способствующих реализации амбиполярности, структуры радикалов и их заряженных форм были рассчитаны квантовохимически (PBEh-3с, SMD(MeCN)). В Таблице 2 для всех редокс-форм приведены значения двух ONCC торсионных углов (θ_1 и θ_2), характеризующих степень сопряжения фрагмента NO с ароматическими кольцами. В отсутствие объемных *орто*-заместителей углы минимальны (30°) и сопряжение с NO группой максимально. При введении объемного *орто*-заместителя в радикал, торсионный угол с одним кольцом возрастает, а с другим уменьшается. Система находит баланс между необходимостью сопряжения и стерическим отталкиванием (Схема 10). В заряженных формах нитроксильных радикалов больше потребность в сопряжении, поэтому наблюдается динамическая картина. Если *орто*-заместитель (Cl, Br и I) проявляет акцепторные свойства, при восстановлении торсионный угол уменьшается почти в два раза, тогда как при окислении он меняется мало (Таблица 2). При этом торсионный угол с другим (донорным) кольцом несколько увеличивается. В случае *орто*-заместителей донорной природы (OMe и ^tBu) ситуация обратная: торсионный угол при окислении резко уменьшается, способствуя стабилизации катиона. Значительная конформационная динамика, реализуемая в *орто*-замещенных диарилнитроксилах при изменении зарядового состояния NO группы, является мощным инструментом, обеспечивающим амбиполярные свойства этого класса соединений, которые были

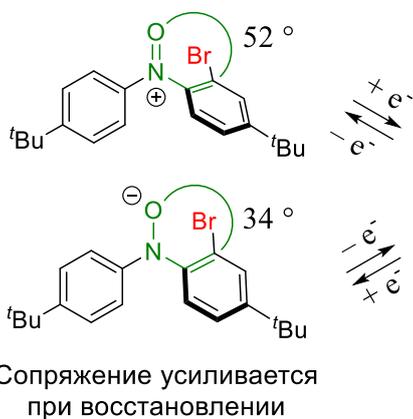
подтверждены экспериментально (Рис.12).

Таблица 2. Значения торсионных углов ONCC нитроксильных радикалов и их редокс форм и экспериментальные значения ширины электрохимического окна

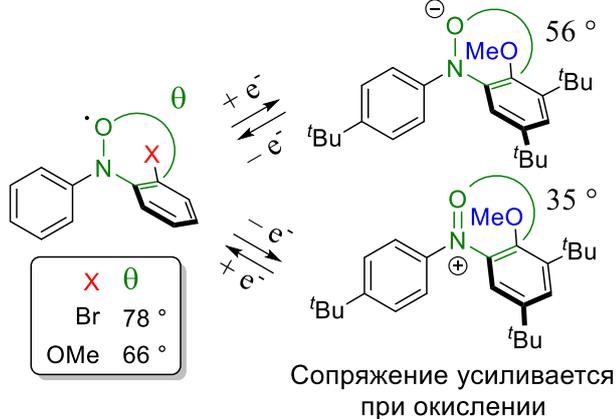
		8	6	7	5-Cl	5-Br	5-I	9
анион	θ_1	17	56	56	32	34	38	65
	θ_2	17	5	5	19	20	19	4
радикал	θ_1	35	66	64	72	78	83	79
	θ_2	30	8	6	9	7	4	0
катион	θ_1	32	35	34	46	52	51	55
	θ_2	31	28	31	24	22	23	18
$E_{Ox} - E_{Red}, B$		1,67	1,73	1,76	1,77	1,74	1,75	1,85

Схема 10:

Акцепторные заместители (Cl, Br, I):



Донорные заместители (OMe, ^tBu):



2.4. Что такое «электрохимическое окно» в радикалах и чем оно определяется?

Ключевым параметром, во многом определяющим устойчивость и свойства радикала, является электрохимическое окно — разность потенциалов окисления и восстановления ($\Delta E = E_{Ox} - E_{Red}$). Для молекул с закрытой электронной оболочкой эта величина коррелирует с разностью энергий ВЗМО и НСМО, но в радикалах в обоих процессах участвует одна и та же орбиталь, поэтому такой подход не работает. Такие факторы, как сольватация заряженных частиц и структурная реорганизация, сопровождающая перенос электрона, приводят к термодинамической стабилизации редокс-состояний и облегчению окисления и восстановления, тем самым сужая окно и способствуя диспропорционированию радикала на ионы.

В настоящей работе показано, что главным фактором, который обеспечивает ненулевое значение $\Delta E = E_{Ox} - E_{Red}$ и саму возможность существования радикалов в растворе, является кулоновское отталкивание, возникающее при восстановлении, когда второй электрон заселяет ОЗМО. Логично предположить, что он будет зависеть от степени делокализации ОЗМО. На основе анализа представительной выборки радикалов (46 соединений) удалось показать, что электрохимическое окно в радикалах коррелирует со значением кулоновского интеграла спиновой плотности. Предложена теоретическая модель (обоснование подробно описано в диссертации), согласно которой кулоновский интеграл спиновой плотности (K) позволяет провести количественную оценку степени делокализации спина и величины вертикального электрохимического окна G_V в газовой фазе $G_V = |IP_{el}| - |EA_{el}|$ (IP_{el} – потенциал ионизации, EA_{el} – сродство к электрону). Физический смысл интеграла K — это энергия кулоновского отталкивания двух электронов, одинаково распределенных в пространстве, т.е. проигрыш в энергии, который возникает в результате того, что к электрону на одной орбитали поместили еще один электрон. Эта величина тем меньше, чем дальше друг от друга могут находиться электроны, то есть чем более делокализован исходный радикал. Для 46 радикалов различной природы построена зависимость между кулоновским интегралом спиновой плотности K и величиной вертикального электрохимического окна в газовой фазе $= |IP_{el}| - |EA_{el}|$, показано наличие хорошей корреляции. Связь между G_V и K , а также определение K как интеграла спиновой плотности можно представить следующими уравнениями|:

$$G_V = K - \alpha K^2, \text{ где } K = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2, \rho(r) \text{ — спиновая плотность.}$$

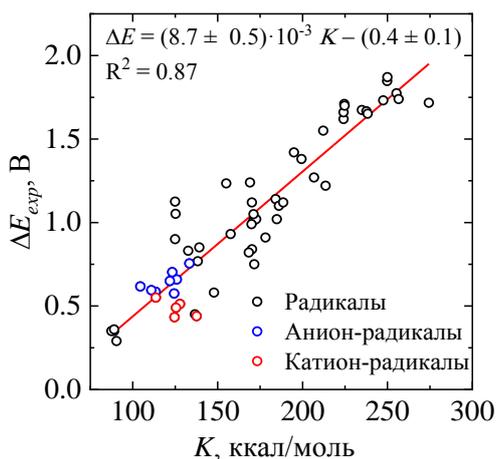
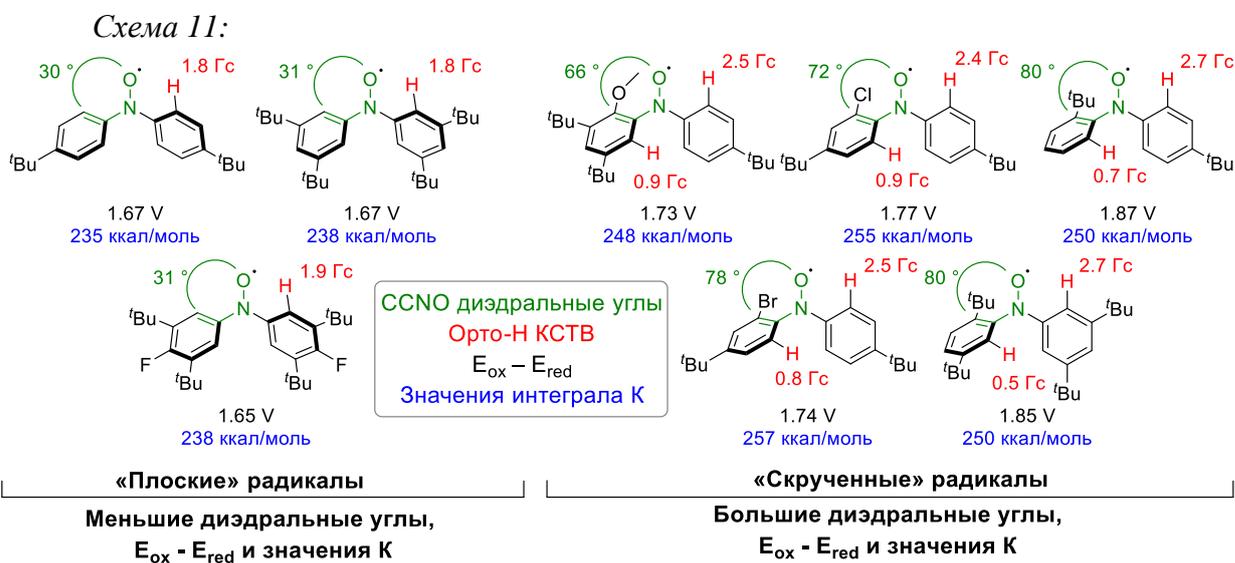


Рис. 13. Корреляция между интегралом K и экспериментально определенными электрохимическими окнами для выборки из 46 радикалов и ион-радикалов полиароматических углеводородов.

Интересно отметить, что значение кулоновского интеграла K также коррелирует и с величиной электрохимического окна $\Delta E = E_{Ox} - E_{Red}$, что было показано для выборки из 46 радикалов и серии катион- и анион-радикалов полиароматических углеводородов (Рис. 13). Как было отмечено выше (Табл.2), величина ΔE в радикале зависит от степени делокализации спиновой плотности, определяемой торсионными углами между

фенильными кольцами и NO группой. Минимальные значения K наблюдаются для радикалов, в которых спин делокализован по большому пространству. На противоположной стороне графика (Рис. 13) находятся «скрученные» нитроксильные радикалы с объемными *орто*-заместителями, которые препятствуют делокализации спина за счет увеличения диэдрального CCNO угла. Экспериментальным параметром, отражающим степень делокализации спина, могут служить константы сверхтонкого взаимодействия, определяемые из данных ЭПР. Взаимосвязь между указанными параметрами проиллюстрирована на Схеме 11 на примере диарилнитроксидов, полученных в рамках данной работы. Видно, что экспериментально определенное значение ΔE и рассчитанная величина K изменяются симбатно. Пространственно ненагруженные нитроксиды с большей делокализацией спина имеют меньшее значение K .



Выявленные закономерности будут полезны для интерпретации электрохимических данных в терминах «структура-свойство» и направленного дизайна новых радикалов с заданными свойствами.

2.5. Тестирование новых амбиполярных радикалов в модельных устройствах

Электрохимические исследования показали, что большинство синтезированных нами радикалов способны образовывать достаточно стабильные катионы и анионы. Следовательно, они могут представлять интерес в качестве электроактивного материала для симметричных органических батарей и полупроводников.

Сконструированное нами модельное амбиполярное устройство на основе **3-*t*Bu** продемонстрировало эффективную работу на протяжении 6 часов. Это достаточно скромный для практического использования результат, хотя он и превосходит большинство других соединений, ранее тестированных в этом качестве. Тестирование нитроксила **8**

показало, что батарея может функционировать в течение 3-х часов; при увеличении концентрации рабочего вещества оксоаммониевые катионы способны вступать в бимолекулярные реакции с нейтральным радикалом, однако эти реакции достаточно медленные. Одним из способов решения проблемы может стать иммобилизация редокс-активного вещества на подходящем носителе, например, углеродном аэрогеле, обладающем высокой адсорбционной емкостью и хорошей электропроводностью. При этом крайне важным является соответствие адсорбирующих свойств и размеров пор носителя параметрам редокс-активной молекулы. Тестирование коммерчески доступного аэрогеля показало, что радикалы, синтезированные в рамках работы, слабо удерживаются данным носителем. Тем не менее, перспективность такого подхода была продемонстрирована на примере другого радикала (3,7-ди-*трет*-бутил-10Н-фенотиазин-N-оксил-5,5-диоксид), синтезированного в нашей научной группе. В модельном устройстве ёмкость не меняется на протяжении 16 часов, что говорит о возможности дополнительной стабилизации редокс-форм радикала при его иммобилизации на подходящем носителе.

3. Выводы

1. Синтезирован принципиально новый тип нейтральной спиросопряженной смешанно-валентной системы на основе аминильных радикалов, относящейся к классу II по классификации Робина-Дея (с несимметричным распределением спиновой плотности между редокс-центрами). Радикалы устойчивы как в кристаллической форме, так и в растворе, и представляют интерес как модели для изучения процессов внутримолекулярного переноса заряда.
2. Синтезирован первый представитель семейства смешанновалентных нейтральных аминильных бирадикалов, способный образовывать пять редокс-состояний.
3. Показано квантово-химически и доказано экспериментально, что новые радикалы относятся к достаточно редкому классу соединений с нарушением “Aufbau” принципа, которые могут найти применение для спинтроники: однократно занятая молекулярная орбиталь (ОЗМО) по энергии ниже высшей дважды заполненной орбитали (ВЗМО).
4. Новые смешанновалентные радикалы демонстрируют амбиполярность, «панхроматическое» поглощение, редокс-переключаемую мультиплетность, поэтому они представляют интерес в качестве основы для функциональных материалов.
5. Синтезирована серия новых амбиполярных диарилнитроксильных радикалов, структура которых обеспечивает возможность динамической конформационной адаптации в соответствии с редокс-состоянием NO группы.

6. Впервые показано и доказано, что главным фактором, обеспечивающим существование радикалов в растворе, препятствуя их диспропорционированию, является кулоновское отталкивание между двумя электронами, заселяющими ВЗМО аниона, образующегося при восстановлении.
7. Установлена взаимосвязь между электрохимическим окном потенциалов ($E_{Ox} - E_{Red}$) и распределением спиновой плотности в радикале. Это открывает возможность для интерпретации электрохимических данных в терминах «структура-свойство» и направленного дизайна новых радикалов с заданными свойствами.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

**Публикации в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных
для защиты в диссертационном совете МГУ**

1. **Sentyurin V. V.**, Levitskiy O. A., Bogdanov A. V., Yankova T. S., Dorofeev S. G., Lyssenko K. A., Goncharenko V. E., Magdesieva T. V. Stable Spiro-Fused Diarylaminyll Radicals: A New Type of a Neutral Mixed-Valence System // *Chemistry—A European Journal*. – 2023. – Т. 29. – №. 43. – С. e202301250. IF = 5,24 (Web of Science). Объем 0,75 п.л. Личный вклад автора 70 %.
2. Levitskiy O. A., **Sentyurin V. V.**, A. Bogdanov, Magdesieva T. V. Electrochemical potential gap in radicals: Why organic radicals do not disproportionate in solution? // *Electrochimica Acta*. – 2023. – Т. 460. – С. 142632. IF = 6,90 (Web of Science). Объем 0,63 п.л. Личный вклад автора 40 %.
3. **Sentyurin V. V.**, Levitskiy O. A., Magdesieva T. V. Molecular design of ambipolar redox-active molecules II: closed-shell systems // *Current Opinion in Electrochemistry*. – 2020. – Т. 24. – С. 6–14. IF = 7,27 (Web of Science). Объем 0,56 п.л. Личный вклад автора 40 %.
4. **Sentyurin V. V.**, Levitskiy O. A., Magdesieva T. V. Molecular design of ambipolar redox-active open-shell molecules: Principles and implementations // *Current Opinion in Electrochemistry*. – 2020. – Т. 24. – С. 15–23. IF = 7,27 (Web of Science). Объем 0,56 п.л. Личный вклад автора 40 %.
5. Levitskiy O. A., **Sentyurin V. V.**, Magdesieva T. V. Twisting of diarylnitroxides: An efficient tool for redox tuning // *Electrochimica Acta*. – 2018. – Т. 260. – С. 459–467. IF = 6,90 (Web of Science). Объем 0,63 п.л. Личный вклад автора 30 %.