

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Дулов Дмитрий Алексеевич

**Продукты окислительной конверсии диариламинов
как медиаторы фото- и редокс-активируемых превращений**

1.4.3. Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва — 2024

Диссертация подготовлена на кафедре органической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

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

Официальные оппоненты: **Дильман Александр Давидович**
доктор химических наук, член-корреспондент РАН
ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук», заместитель директора по научной
работе

Фёдорова Ольга Анатольевна
доктор химических наук, профессор
ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н.
Несмеянова Российской академии наук», лаборатория № 107
фотоактивных супрамолекулярных систем, заведующий
лабораторией

Ковалёв Владимир Васильевич
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра химии
нефти и органического катализа, главный научный сотрудник

Защита диссертации состоится «19» февраля 2025 г. в 12 часов 30 минут 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 «Диссовет»: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3294>.

Автореферат разослан «___» января 2025 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета МГУ.014.1
кандидат химических наук

Малошицкая О. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Диариламины являются важной родоначальной структурой для синтеза различных классов органических соединений. Подходы к их синтезу и модификации хорошо изучены, поэтому они могут служить удобными строительными блоками для создания сложных многофункциональных молекул. Окислительная конверсия диариламинов открывает путь к разным классам соединений, среди которых наиболее востребованными являются N,N'-диарилбензидины, N,N'-диарилдигидрофеназины и диарилнитроксильные радикалы. Благодаря их фото- и редокс-активности, эти соединения представляют интерес как эффективные флуорофоры, фоторедокс-катализаторы, материалы для OLED, как основа для создания электродных материалов и молекулярных переключателей и т.п. Реализация окислительных превращений диариламинов электрохимическим путем представляет особый интерес. Электрон «нетоксичен», сила окислителя легко настраивается подбором оптимального потенциала электрода. Электрохимический подход позволяет не только синтезировать целевые соединения, но и получать важную информацию о механизме процесса. Рассмотрение электрохимических превращений замещенных диариламинов на глубоком теоретическом уровне позволяет понять закономерности протекания многостадийных окислительных процессов с их участием и помогает более осознанно подходить к дизайну субстратов и ожидаемых продуктов, тем самым увеличивая эффективность синтеза. Однако электрохимические трансформации замещенных диариламинов мало изучены. В частности, крайне актуальным является выявление четких структурных критериев, определяющих доминирование C–C или C–N окислительного сочетания для различных типов замещенных диариламинов. Это представляет большой фундаментальный интерес, а также позволяет заранее прогнозировать реакционный путь для различных комбинаций донорных и акцепторных заместителей в исходном амине, что весьма востребовано в направленном синтезе целевых N,N'-диарилбензидинов и N,N'-диарилдигидрофеназинов.

Возможность тонкой настройки свойств путем введения заместителей и синтетическая доступность N,N'-диарилбензидинов и N,N'-диарилдигидрофеназинов делает их перспективной альтернативой дорогостоящим металл-содержащим фотокатализаторам. Стабилизация нескольких редокс-состояний путем фундаментально обоснованного структурного дизайна открывает возможность использования этих соединений как в окислительных, так и в восстановительных процессах.

Окислительная трансформация диариламинов в направленно модифицированные устойчивые диарилнитроксильные радикалы, обладающие амбиполярными свойствами (т.е. способностью образовывать устойчивые катионы и анионы при одноэлектронном окислении и восстановлении) открывает путь к разработке новых редокс-активных материалов для

«бесполюсных» органических батарей. Создание таких устройств, благодаря их эффективности и технологичности, является одним из приоритетных направлений исследований в этой области.

В связи с этим, создание новых синтетических подходов к продуктам окислительной конверсии диариламинов, а также разработка фундаментальных критериев направленного дизайна целевых структур, обладающих заданной фото-/редокс-активностью, является актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования. Описанные в литературе примеры электрохимически активируемых превращений замещенных диариламинов весьма немногочисленны; обобщающие закономерности, которые проводили бы однозначное соответствие между структурой исходного диариламина и структурой продукта его анодной конверсии, в литературе отсутствуют. Задача квантово-химического исследования механизмов электрохимического окисления диариламинов также ранее не ставилась. Исследования фото- и редокс-свойств продуктов окислительной конверсии диариламинов (N,N' -диарилбензидинов, N,N' -диарилдигидрофеназинов и диарилнитроксильных радикалов) носят весьма разрозненный характер. В последние годы появилось несколько публикаций по использованию ряда N,N' -диарилдигидрофеназинов в фоторедокс-катализе, которые показали перспективность этого направления исследований, однако потенциал этих соединений далеко не исчерпан.

В связи с этим, **целью настоящей работы** является разработка новых подходов к селективной окислительной конверсии замещенных диариламинов на основе фундаментального исследования их электрохимического поведения; направленный дизайн и синтез новых N,N' -диарилбензидинов, N,N' -диарилдигидрофеназинов и диарилнитроксильных радикалов, по фото-/редокс-характеристикам превосходящих известные аналоги; а также разработка эффективных каталитических фоторедокс-процессов на базе этих соединений.

Задачи исследования: 1) проведение анодного окисления широкой серии замещенных диариламинов и установление структуры продуктов; 2) экспериментальное и квантово-химическое изучение механизма анодного C–C и C–N сочетания диариламинов; 3) формулирование фундаментальных закономерностей, определяющих доминантное направление окислительного сочетания; 4) изучение фотофизических и редокс-свойств продуктов окислительной конверсии диариламинов для оценки критических параметров, определяющих возможности их практического использования; 5) тестирование новых N,N' -диарилдигидрофеназинов в качестве фотокатализаторов в реакциях простого и двойного фоторедокс-катализа и сравнение их эффективности с известными фотокатализаторами на основе металлов; 6) направленный дизайн амбиполярных диарилнитроксильных радикалов, их квантово-химическое и экспериментальное изучение.

Объекты исследования: диариламины с различным типом замещения и продукты их окислительной конверсии – замещенные N,N'-диарилбензидины, N,N'-диарилдигидрофеназины и диарилнитроксильные радикалы.

Предмет исследования: электрохимически активируемые превращения замещенных диариламинов, фотофизические и электрохимические свойства производных диариламинов, фотоиницируемые процессы с участием диарилдигидрофеназинов.

Научная новизна. Синтезированы ранее неописанные продукты окислительной конверсии диариламинов (замещенные N,N'-диарилбензидины, N,N'-диарилдигидрофеназины и диарилнитроксилы). На основе анализа «структура амина – структура продукта» сформулированы закономерности, определяющие конкуренцию процессов анодного C–C и C–N сочетания; квантово-химическое исследование механизма реакций позволило объяснить наблюдаемую хемо- и региоселективность окисления.

Разработаны атом-экономные и энергоэффективные методы парного электросинтеза галогенированных диариламинов и диарилбензидинов. Экспериментальное и квантово-химическое изучение механизма позволило отнести разработанные процессы к категориям конвергентного и последовательного парного электросинтеза.

Физико-химические исследования продуктов окислительной конверсии диариламинов показали, что новые N,N'-диарилбензидины являются перспективными флуорофорами и демонстрируют выраженный сольватофлуорохромизм. Для 2,7-ди-трет-бутил-5,10-бис(4-третбутилфенил)-5,10-дигидрофеназина и 2,7-ди-трет-бутил-5,10-бис(4-трифторметилфенил)-5,10-дигидрофеназина обнаружено наличие замедленной флуоресценции (TADF-эффект) и низкотемпературной фосфоресценции, что связано с существованием фотовозбужденной долгоживущей триплетной формы. Показано, что данные диарилдигидрофеназины являются эффективными фотокатализаторами; на их основе разработаны две фотокаталитические реакции: радикального алкилирования силиловых эфиров енолов и арилирования анилинов арилбромидами при катализе солями никеля.

Впервые показано, что циклопропильные заместители могут быть включены в арсенал «инструментов» динамической стабилизации противоположно заряженных редокс-форм диарилнитроксильных радикалов. При этом сам трехчленный цикл (который иногда используют как «радикальные часы» для оценки кинетики радикальных реакций) в составе нитроксидов оказался устойчивым к редокс-воздействию.

Теоретическая и практическая значимость. Выявленные фундаментальные закономерности, определяющие хемо- и региоселективность окислительной конверсии замещенных диариламинов, будут полезны при планировании реакций окислительного

C–C и C–N сочетания и направленного синтеза N,N'-диарилбензидинов и N,N'-диарилдигидрофеназинов.

Детальное фотофизическое исследование новых замещенных N,N'-диарилдигидрофеназинов позволило провести фундаментальный анализ «структура катализатора – фоторедокс-активность» и понять физическую природу различия их каталитической активности в реакциях «простого» и «двойного» фотокатализа.

Разработанные методы конвергентного и последовательного парного электросинтеза являются ценными синтетическими подходами, позволяющими получать из диариламинов хлорированные бензидины, труднодоступные другим способом, а также бромированные амины и бензидины, без использования токсичных реагентов. Данные о механизме протекающих реакций будут полезны при разработке новых процессов парного электросинтеза.

Продукты окислительной конверсии диариламинов, впервые синтезированные в рамках работы, имеют большой потенциал практического использования. Диарилбензидины являются эффективными флуорофорами с большими значениями стоксовых сдвигов и демонстрируют сольватохромный эффект. Новые диарилдигидрофеназины представляют интерес как TADF-люминофоры для OLED, а также могут служить доступной альтернативой фоторедокс-катализаторам на основе драгоценных металлов, не уступающей им по эффективности. Разработанные новые фотокаталитические протоколы войдут в синтетическую практику как эффективные методы получения замещенных диариламинов и α -замещенных кетонов.

Новые устойчивые циклопропил-замещенные диарилнитроксильные радикалы демонстрируют четко выраженную амбиполярность; диарилнитроксил, планаризованный SO₂-мостиком, образует устойчивый оксоаммониевый катион и обладает максимальным потенциалом окисления среди известных нитроксильных. Это открывает перспективы для использования вышеуказанных радикалов в качестве амбиполярного и катодного материалов, соответственно.

Методология и методы исследования заключались в анализе литературных данных, планировании и проведении органического и электрохимического синтеза, выделении и очистке веществ, изучении их свойств, проведении квантово-химических расчетов электронного строения новых соединений, использовании экспериментальных и теоретических методов для изучения механизмов реакций. Строение синтезированных соединений и их чистоту определяли с использованием методов ядерного магнитного резонанса (¹H, ¹³C, ¹⁹F, COSY, HSQC, HMBC), газовой хроматографии (ГХ-ПИД, ГХ-МС), масс-спектрометрии высокого разрешения (APCI, ESI), электронного парамагнитного резонанса, рентгеноструктурного анализа.

Положения, выносимые на защиту:

1. Выбор доминантного пути анодного окисления диариламинов (C–C или C–N сочетание) определяется расположением и типом заместителей в амине.

2. Галогенированные диариламины и диарилбензидины могут быть получены напрямую из диариламинов в условиях конвергентного и последовательного парного электросинтеза в присутствии CCl_4 или CBr_4 .

3. Замедленная флуоресценция (TADF-эффект) и низкотемпературная фосфоресценция, связанные с существованием фотовозбужденной долгоживущей триплетной формы, обнаружены для 2,7-ди-трет-бутил-5,10-бис(4-третбутилфенил)- и 2,7-ди-трет-бутил-5,10-бис(4-трифторметилфенил)-5,10-дигидрофеназинов.

4. N,N'-диарилдигидрофеназины с долгоживущей фотовозбужденной триплетной формой являются эффективной и синтетически доступной альтернативой фоторедокс-катализаторам на основе иридия в реакции C–N сочетания (аминирование арилбромидов анилинами, «двойной» фоторедокс-катализ), а также в реакции радикального алкилирования силиловых эфиров енолов, приводящей к α -модифицированным арилкалккетонам («простой» фоторедокс-катализ).

5. Заместители, содержащие циклопропановый фрагмент, проявляют свойства «стереоэлектронных хамелеонов» и способны стабилизировать три редокс-состояния диарилнитроксидов (катион, радикал, анион), делая их перспективными амбиполярными редокс-активными материалами.

6. Диарилнитроксильный радикал, планаризованный мостиковой SO_2 -группой, демонстрирует максимальный среди известных нитроксидов потенциал окисления и устойчивое циклирование с быстрой электродной кинетикой, что делает его перспективным катодным материалом для литий-органических батарей.

Личный вклад автора состоял в проведении синтетических и физико-химических экспериментов, а также квантово-химических расчетов, сборе и анализе экспериментальных данных, подготовке материалов для научных статей и докладов на конференциях.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ, из них 8 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 работы. Результаты диссертационной работы представлены в виде докладов на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов–2023» (Москва, 2023); Международной конференции «New Emerging Trends in Chemistry» (NewTrendsChem-2023) (Ереван, 2023); Международной конференции «71st Annual Meeting of the

International Society of Electrochemistry» (Белград, 2020); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов–2020» (Москва, 2020);

Объем и структура диссертации. Работа состоит из введения, обзора литературы, посвященного электрохимическому окислению диариламинов и практическому использованию продуктов окисления, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка литературы; изложена на 181 странице; включает 42 рисунка, 69 схем, 12 таблиц и список литературы из 196 наименования. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 19-13-00094, 22-13-00093).

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.х.н. Т.В. Магдесиевой за неоценимую помощь и поддержку на всем пути выполнения и написания диссертационной работы, мудрое руководство и стремление передать опыт и знания. Автор благодарит к.х.н. А.В. Богданова за проведение ЭПР экспериментов, д.х.н. Ю.К. Гришина и к.х.н. И.М. Вацуру за проведение ЯМР экспериментов. Автор признателен А.С. Румянцевой за эффективную совместную работу по разработке новых методов парного электросинтеза. Автор выражает благодарность коллективу лаборатории за вдохновение, помощь в решении любых вопросов и обмен идеями.

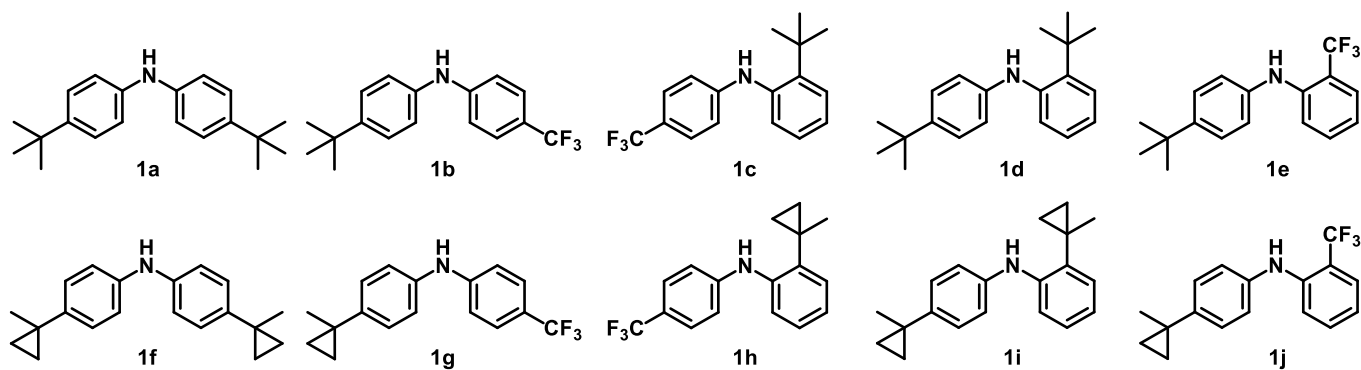
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Работа посвящена окислительной конверсии диариламинов с различным типом замещения и практическому использованию продуктов окисления. Работа включала несколько этапов. Первичное вольтамперометрическое тестирование (для определения условий и разработки методологии препаративных синтезов); квантово-химическое исследование механизмов анодного С–С и С–N сочетания замещенных диариламинов (для объяснения наблюдаемой хемо- и региоселективности); направленный дизайн и синтез продуктов окислительной конверсии диариламинов – ранее неописанных N,N'-диарилбензидинов, N,N'-диарилдигидрофеназинов и диарилнитроксилов; изучение их электронного строения и фото-/редокс-активности (для выявления корреляций «структура – свойство» и выбора наиболее перспективных кандидатов для практического использования); тестирование новых N,N'-диарилдигидрофеназинов в качестве фотокатализаторов в реакциях «простого» и «двойного» фоторедокс катализа.

1. Электрохимическое окисление диариламинов

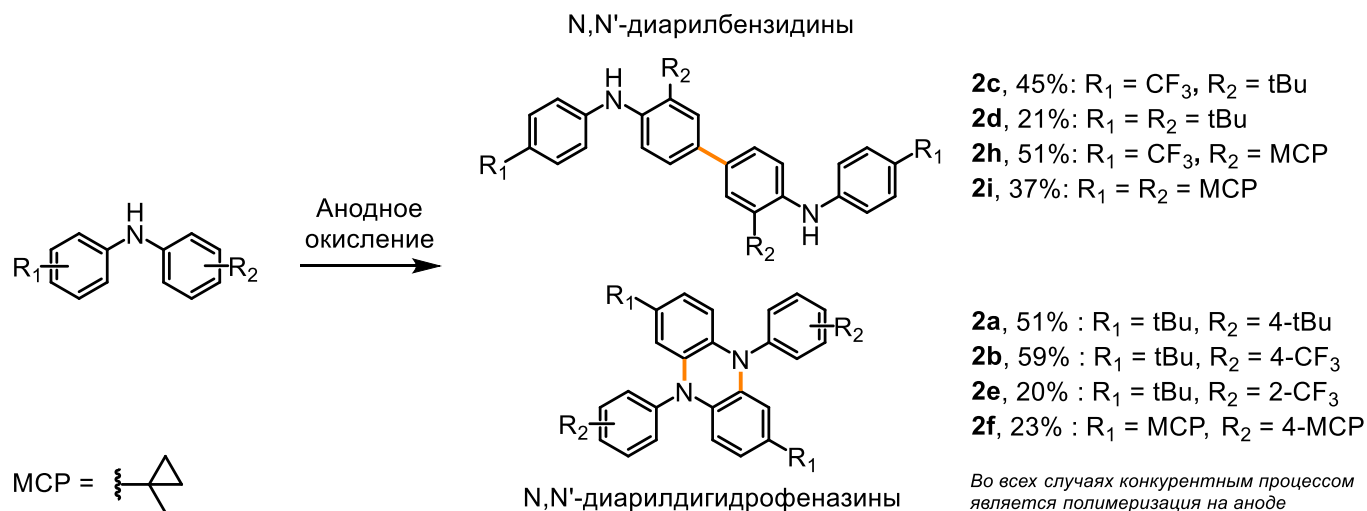
В качестве исходных соединений была синтезирована широкая серия диариламинов с различным типом замещения, отличающихся расположением и электронными эффектами заместителей (Схема 1), большинство из которых ранее не были описаны.

Схема 1



Вольтамперометрическое исследование позволило определить область электроактивности аминов **1a – j** и показало, что образующиеся при окислении катион-радикалы быстро вступают в дальнейшие превращения. Препаративный электролиз показал, что для представленной выборки аминов наблюдаются два основных конкурентных пути: C–C и C–N сочетание, приводящие к N,N'-диарилбензидинам и N,N'-диарилдигидрофеназинам соответственно (Схема 2). Структура всех продуктов была надежно доказана методами ЯМР, в том числе с привлечением двумерных экспериментов, ЭПР, HRMS и РСА.

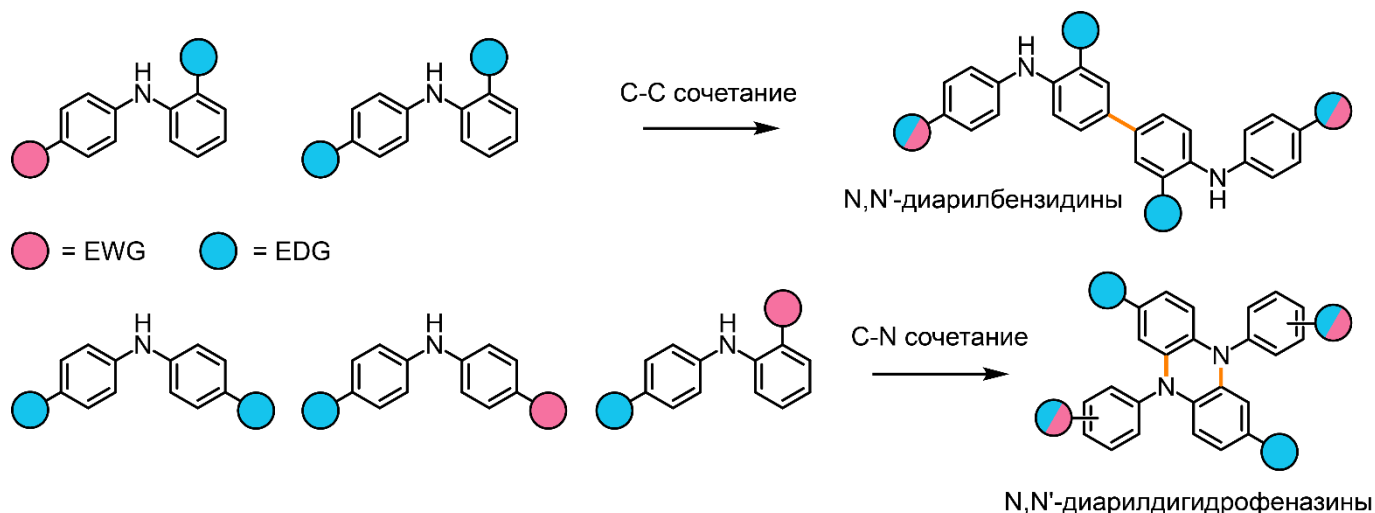
Схема 2



Анализ продуктов окислительной конверсии широкой серии замещенных диариламинов позволил впервые сформулировать фундаментальные закономерности, определяющие доминантное направление реакции окислительного сдвигания, которые будут полезны при планировании синтеза:

- направление окислительной димеризации диариламина определяется характером замещения в наиболее донорном арильном фрагменте
- Продукт C–N сочетания образуется, если в донорном кольце есть свободное *орто*-положение
- Продукт C–C сочетания образуется, если в донорном кольце есть свободное *пара*-положение
- В случаях, если доступны обе возможности, то окисление протекает по пути C–C димеризации.

Схема 3

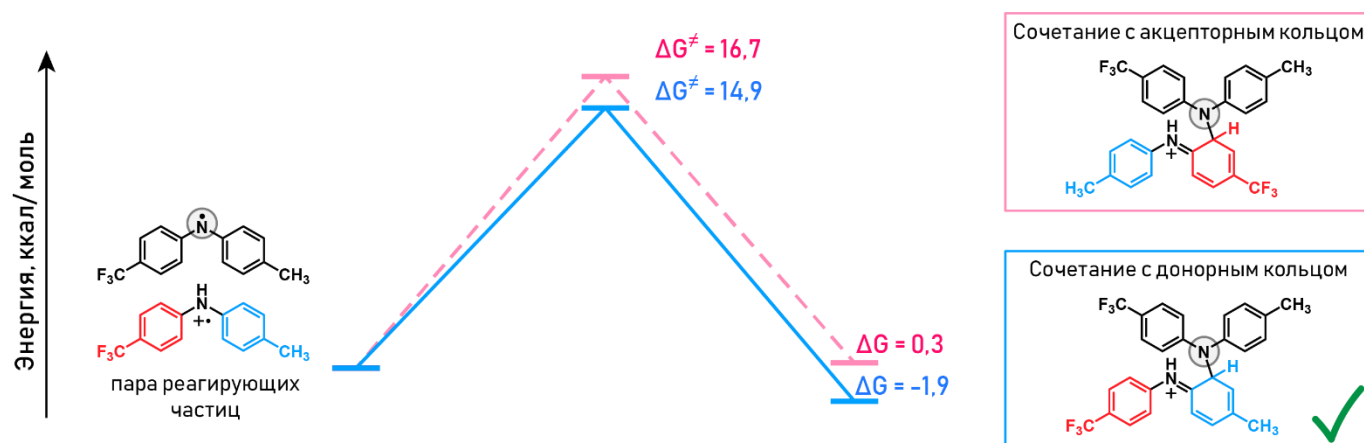


Окислительное сдвигивание характеризуется не только хемо-, но и региоселективностью. Реакция C–C димеризации происходит только по *para*-положениям; C–N димеризация приводит к молекулам, у которых донорные заместители находятся в ядре феназина, а акцепторные – в N-арильных заместителях (продуктов с инверсией заместителей обнаружено не было).

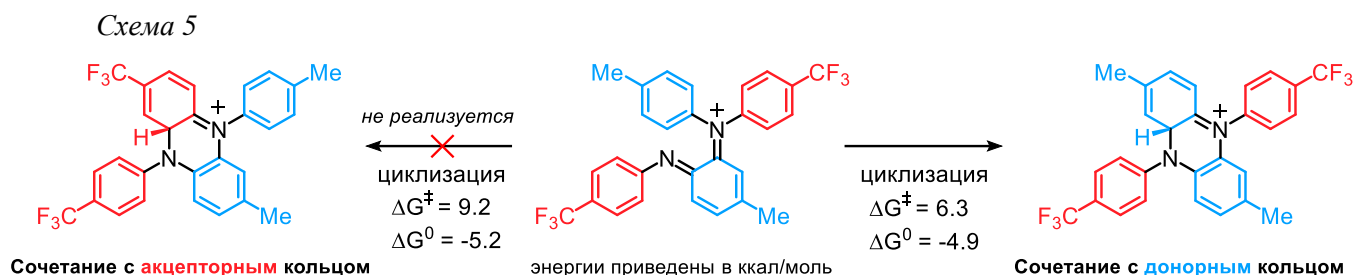
Для объяснения наблюдаемой хемо- и региоселективности было проведено квантово-химическое моделирование процессов C–C и C–N димеризации.

В реакции C–N димеризации первой стадией является взаимодействие катион-радикала амина с аминильным радикалом. В случае несимметричного диариламина региоселективность зарождается уже на этой стадии. Согласно расчетам, донорное кольцо несет на себе бóльшую спиновую плотность, чем соседнее акцепторное кольцо, поэтому взаимодействие аминильного радикала с донорным кольцом катион-радикала является более выгодным как с термодинамической, так и с кинетической точки зрения. Скорость конкурирующих реакций различается примерно в 20 раз (Схема 4).

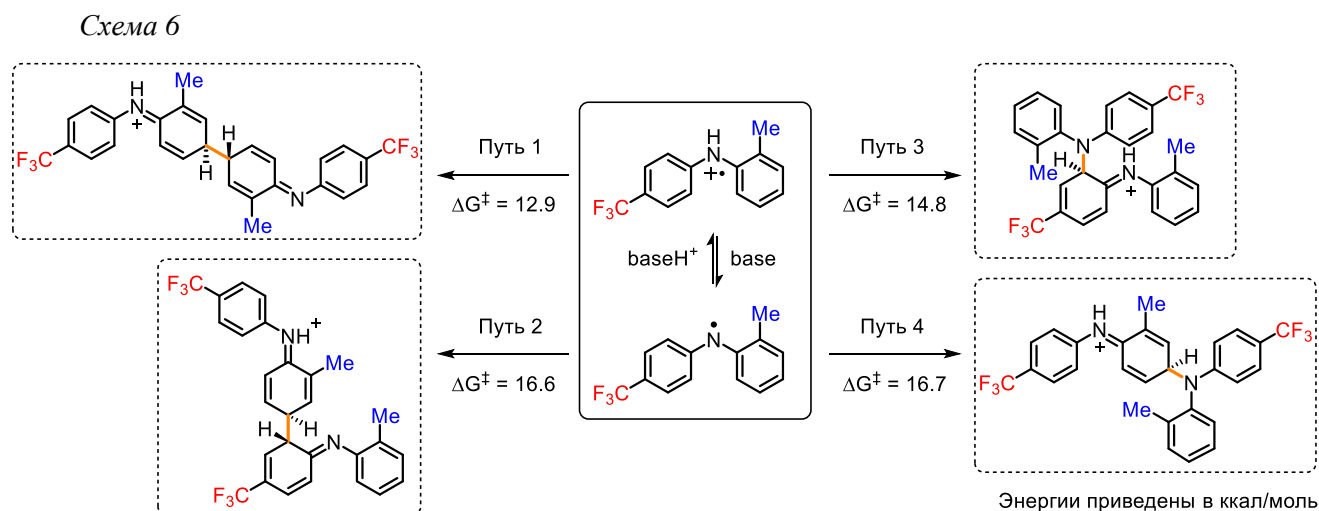
Схема 4



Стадия, приводящая к замыканию феназинового каркаса, также важна в плане региоселективности: более благоприятной является электрофильная атака атома азота по донорному кольцу, что следует из сравнения кинетических параметров двух возможных путей (Схема 5). Квантово-химическое моделирование возможного механизма C–N димеризации, показало, что стадии ароматизации, депротонирования, окисления, и образования связи C–N, являются термодинамически и кинетически разрешенными.



DFT моделирование возможного механизма C–C сочетания включало стадии образования связи C–C, ароматизации и переноса протона. Рассчитанные кинетические и термодинамические параметры адекватны условиям проведения реакции. Отдельного рассмотрения заслуживают конкурентные стадии образования связей, влияющие на хемоселективность. Расчеты показали, что образование C–C связи между двумя кольцами с донорными заместителями (Схема 6, Путь 1) является самой быстрой стадией, благодаря сочетанию двух факторов – отсутствию стерических препятствий и большей спиновой плотности на донорном кольце.

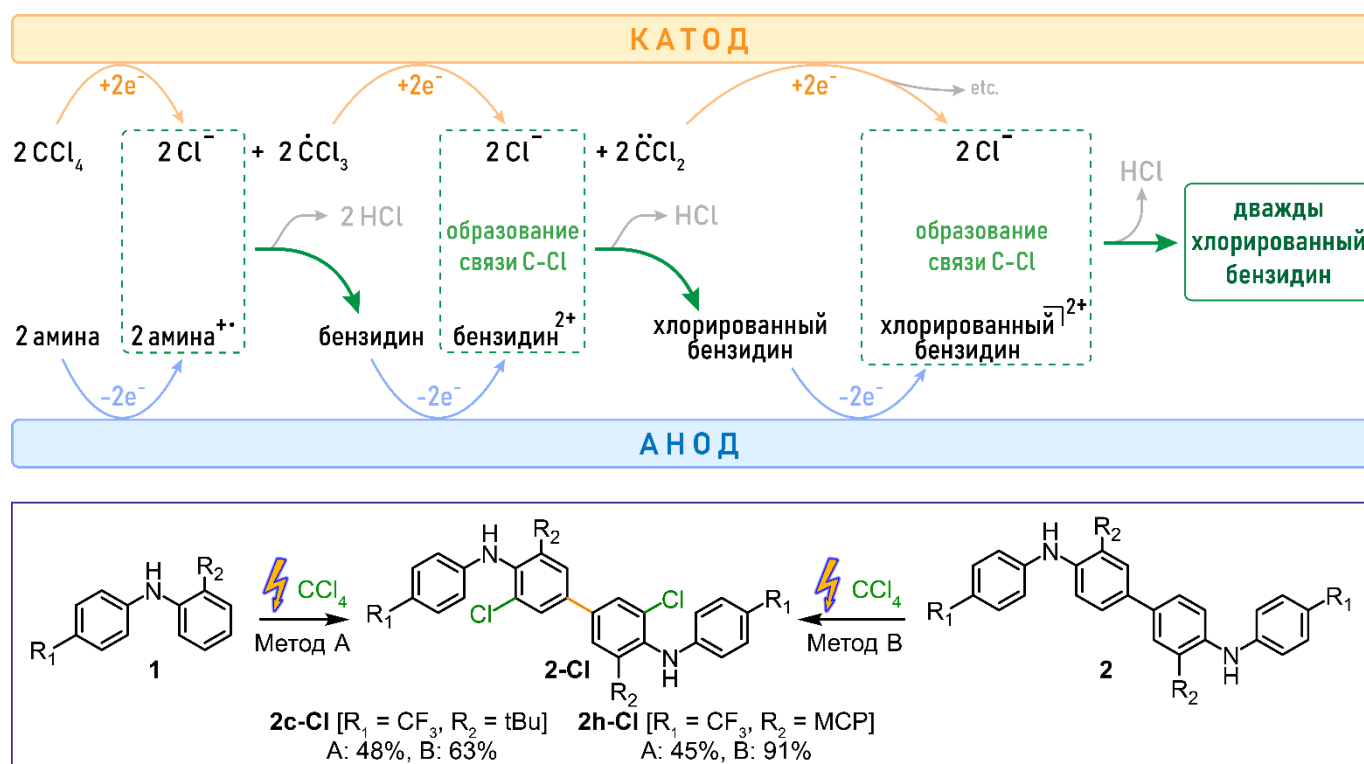


Таким образом, квантово-химические расчеты объясняют наблюдаемую регио- и хемоселективность и подтверждают сформулированные закономерности, определяющие направление анодного сдвоявания диариламинов.

2. Новые синтетические подходы к производным диариламинов

Исследование электрохимического окисления замещенных диариламинов с помощью вольтамперометрии и препаративного электролиза не только позволило выявить указанные выше закономерности, но и дало полезную информацию о значениях потенциалов редокс-переходов самих аминов и продуктов их анодной конверсии. Было замечено, что в ходе потенциостатического электролиза образуются окисленные формы продуктов С–С и С–N сочетания, поскольку они окисляются при меньших значениях потенциалов, чем исходные амины. Можно ожидать, что катионные формы бензидинов могут реагировать с нуклеофилами. Эта идея легла в основу разработанного нами метода прямого *one-pot* превращения диариламинов в хлорированные N,N'-диарилбензидины в условиях парного электросинтеза. Парный электросинтез (когда обе электродные реакции участвуют в образовании продукта) является основным вектором развития современного электросинтеза как наиболее энергоэффективный и атом-экономный подход. Реакция проводится в электрохимической ячейке с неразделенным анодным и катодным пространством; процессы, протекающие на аноде и катоде, приведены на схеме 7.

Схема 7

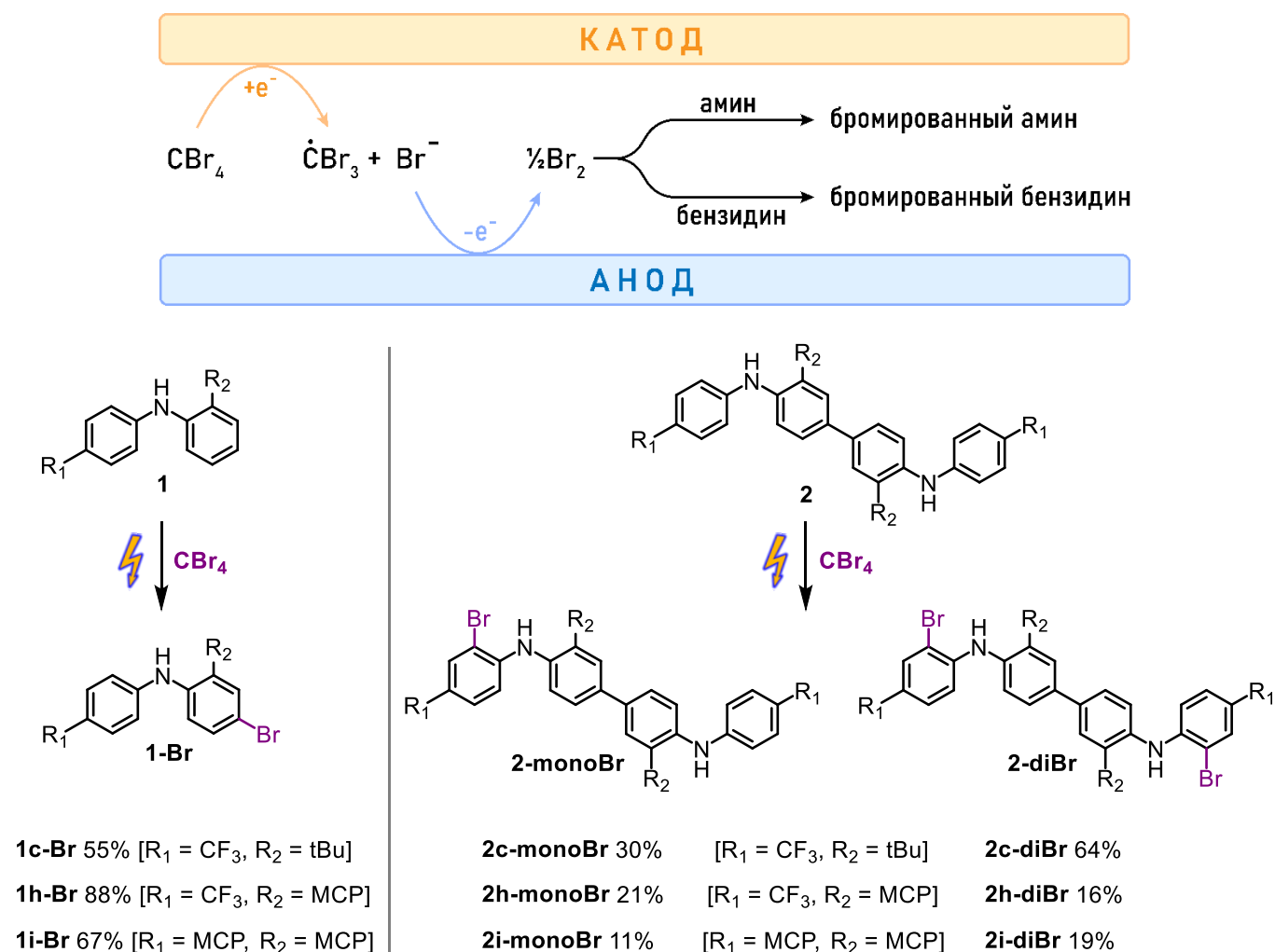


Необычной является региоселективность хлорирования, которая была подтверждена методами ЯМР и РСА. Комбинация вольтамперометрических и квантово-химических исследований показала, что сначала происходит С–С димеризация аминов, а затем *нуклеофильные хлорид-ионы* селективно присоединяются по положениям 3 и 3' окисленного бензидинового фрагмента. Разработанный метод может быть классифицирован как конвергентный парный

электросинтез. Введение в эту реакцию бензидинов вместо аминов привело к тем же продуктам, но с большими выходами (Схема 7).

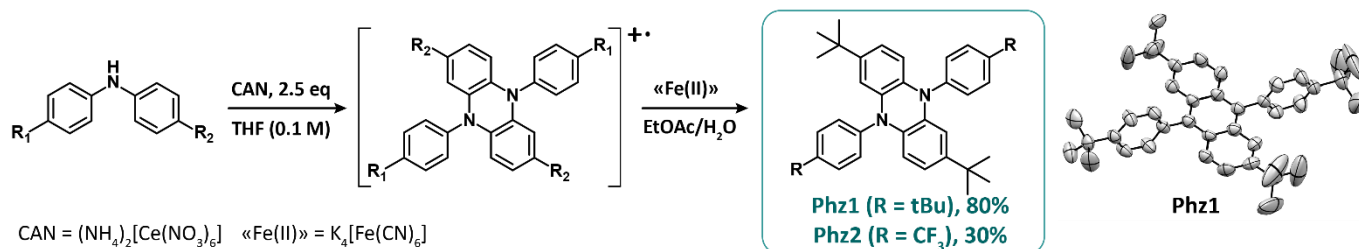
Интересно, что замена CCl_4 на CBr_4 кардинально меняет ход реакции: образуются бромированные диариламины и диарилбензидины, причем с другим расположением галогенов. (Схема 8). Исследование механизма показало, что эта реакция относится к последовательному парному электросинтезу. Бромид-ионы, образующиеся на катоде, окисляются до молекулярного брома на аноде; в результате происходит *электрофильное бромирование* субстрата.

Схема 8



Информация о потенциалах редокс-переходов важна не только для потенциостатического электросинтеза, но полезна и при выборе оптимального химического окислителя. Нами предложен новый удобный протокол окислительного C–N сдвигания диариламинов с использованием химических окислителей (Схема 9). Это расширило методологию окислительного сдвигания диариламинов и показало, что закономерности, сформулированные для анодного C–C и C–N сочетания, актуальны и для химических способов генерации катион-радикалов аминов.

Схема 9



3. Фотофизические и электрохимические свойства новых производных диариламинов

В рамках работы был получен широкий набор N,N'-диарилбензидинов и N,N'-диарилдигидрофеназинов. Это позволило провести систематическое исследование фотофизических и редокс-свойств новых соединений (поскольку именно эти характеристики во многом определяют потенциал их практического использования) и выбрать наиболее перспективные соединения.

N,N'-диарилбензидины редокс-активны в той же области потенциалов, что и амины-предшественники, и демонстрируют химически обратимое двухэлектронное окисление. Конформационная подвижность и наличие донорного и акцепторного фрагментов приводит к появлению ТИСТ-эффекта – явлению, при котором в возбужденной форме происходит внутримолекулярный перенос заряда в сочетании с внутренним вращением. Как итог, диарилбензидины демонстрируют выраженную зависимость длины волны испускания от полярности среды, что наиболее наглядно демонстрирует бензидин **2c** (Рисунок 1), и обладают большими стоксовыми сдвигами флуоресценции. Эти соединения представляют потенциальный интерес как сенсоры полярности среды и материалы для нелинейной оптики.

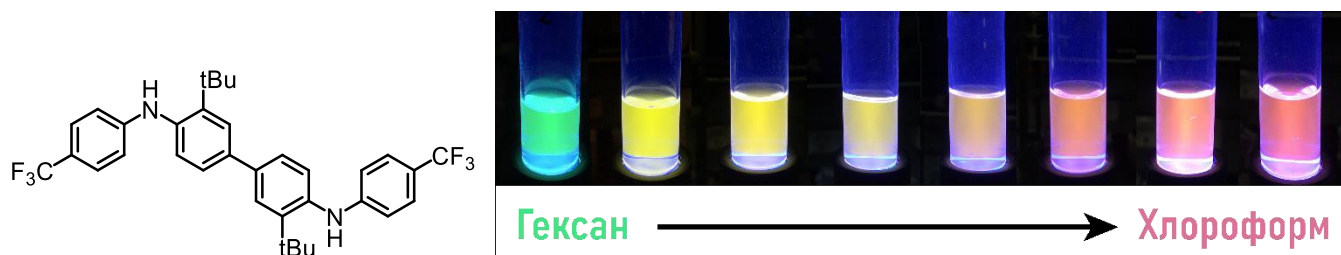


Рисунок 1. Демонстрация сольватохромного эффекта для бензидина **2c**.

Весьма интересными оказались и новые N,N'-диарилдигидрофеназины **Phz1** и **Phz2** (Схема 9). Они демонстрируют две обратимые волны окисления с малыми значениями потенциалов ($E_{\text{ox1}}(\text{Phz1}) = 0.24$ В, $E_{\text{ox1}}(\text{Phz2}) = 0.37$ В отн. Ag/AgCl, KCl_(нас.)), то есть являются сильными восстановителями. Их катион-радикалы устойчивы в растворе и в твердом виде, что позволило охарактеризовать их с помощью РСА.

Помимо редокс-активности, диарилдигидрофеназины демонстрируют и перспективные фотофизические свойства. Они флуоресцируют в твердом виде и в растворах; для **Phz2**

наблюдается выраженный сольватохромный эффект (Рисунок 2) за счет внутримолекулярного разделения зарядов в возбужденном состоянии. Важным результатом исследования стало обнаружение термически активированной замедленной флуоресценции (TADF) у **Phz1** и **Phz2**. Это явление связано с облегченным синглет-триплетным переходом в возбужденном состоянии и обуславливает высокую стационарную концентрацию долгоживущей триплетной формы при фотовозбуждении. Одним из проявлений этого является наличие низкотемпературной фосфоресценции для **Phz1** и **Phz2** (Рисунок 2). Нам впервые удалось получить экспериментальные доказательства наличия фотовозбужденной триплетной формы для обоих феназинов при помощи низкотемпературной ЭПР-спектроскопии при непрерывном облучении.

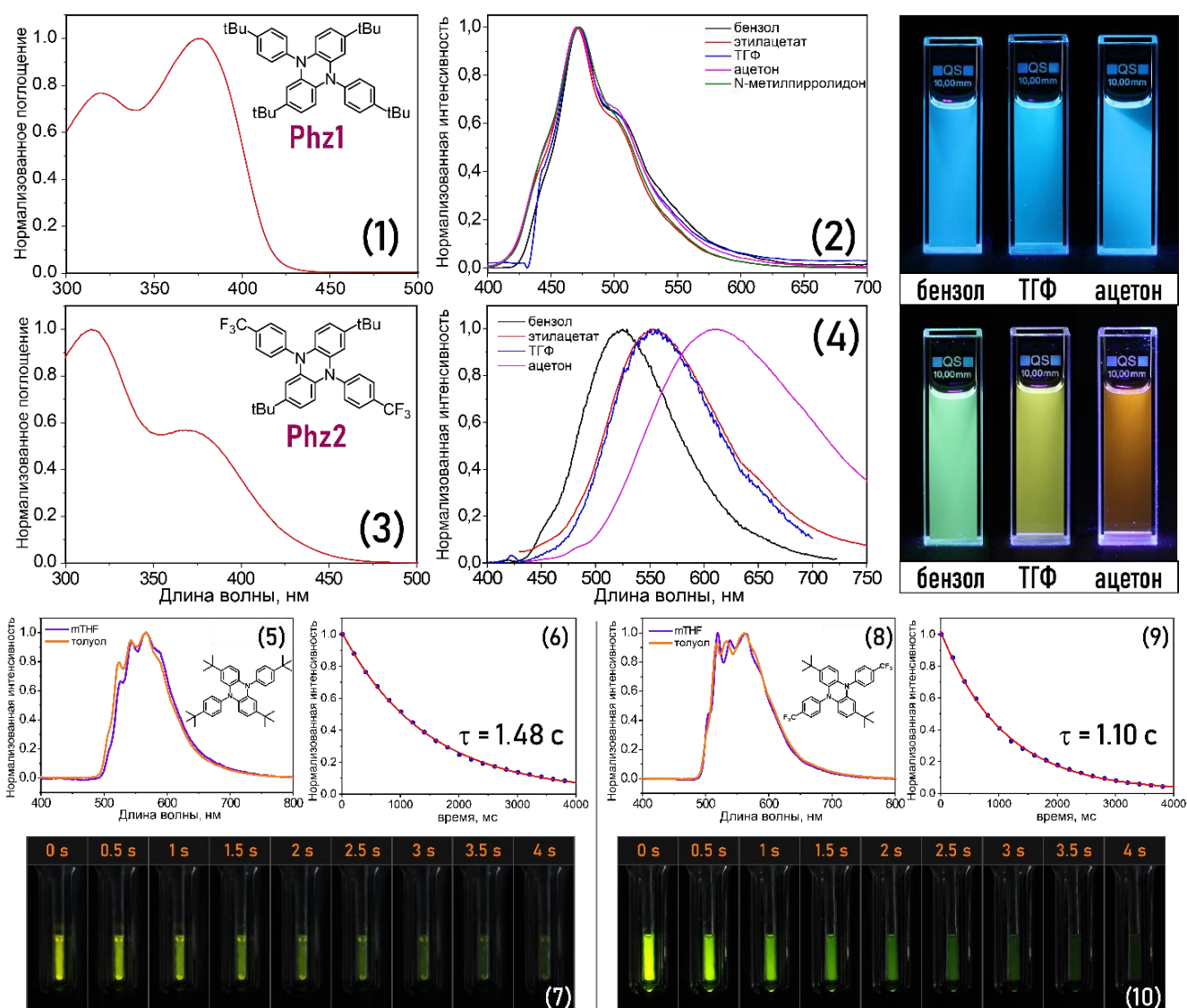


Рисунок 2. Фотофизические данные для **Phz1** и **Phz2**: спектры поглощения в ТГФ (1, 3), спектры испускания (2, 4), низкотемпературная фосфоресценция в матрице застеклованного растворителя (5-10).

Оценка времен жизни триплетных состояний в растворе при комнатной температуре составила 65 мкс для **Phz2** и 1–10 мкс для **Phz1**. Потенциалы окисления возбужденных форм **Phz1** и **Phz2** были определены из комбинации фотофизических и электрохимических экспериментов;

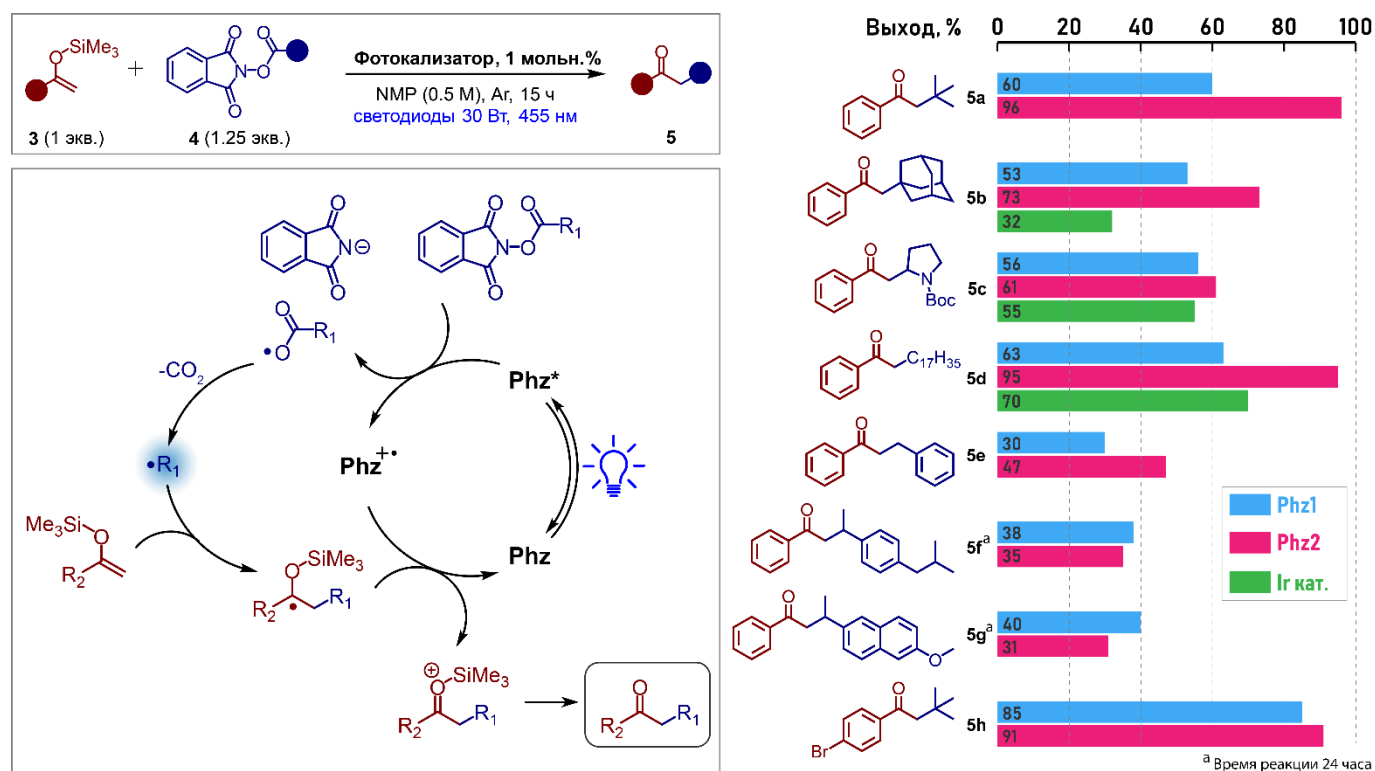
они оказались равны $-2,5$ В и $-2,3$ В отн. Ag/AgCl, KCl(нас.) для **Phz1** и **Phz2** соответственно. По этим параметрам они являются одними из лидеров среди известных в литературе аналогов.

Сравнение **Phz1** и **Phz2** показало, что введение акцепторных заместителей в N-арильные фрагменты увеличивает потенциалы окисления основного и возбужденного состояний, уменьшает разницу в энергиях ВЗМО и НСМО, сдвигая край полосы поглощения в электронном спектре в длинноволновую область, а также способствует пространственному разделению ВЗМО и НСМО, тем самым увеличивая вероятность интеркомбинационной конверсии для возбужденных состояний и повышая квантовый выход триплетов. Хотя **Phz2** демонстрирует лучшие характеристики, чем **Phz1**, оба соединения весьма перспективны в качестве восстанавливающих фоторедокс-катализаторов (фоторедокс-медиаторов).

4. N,N'-диарилдигидрофеназины **Phz1** и **Phz2** в фоторедокс-катализе

Тестирование **Phz1** и **Phz2** в качестве фоторедокс-катализаторов проводили на двух синтетически важных реакциях различных типов, относящихся к «простому» и «двойному» фоторедокс катализу. Первая реакция – альфа-модификация кетонов путем инициируемого светом радикального алкилирования силиловых эфиров енолов (Схема 10). Ранее она была реализована только при использовании дорогостоящих иридий-содержащих восстанавливающих фотокатализаторов (W. Kong, *Org. Lett.*, **2018**, 20, 2, 349–352).

Схема 10



В ходе оптимизации условий для продукта **5a** удалось добиться почти количественного выхода при использовании **Phz2**. Реакцию проводили в самодельном фотореакторе, оснащенном

двумя источниками света с длиной волны 455 нм общей мощностью 30 Вт. Контрольные опыты показали, что реакция не идет в отсутствие излучения и без фотокатализатора.

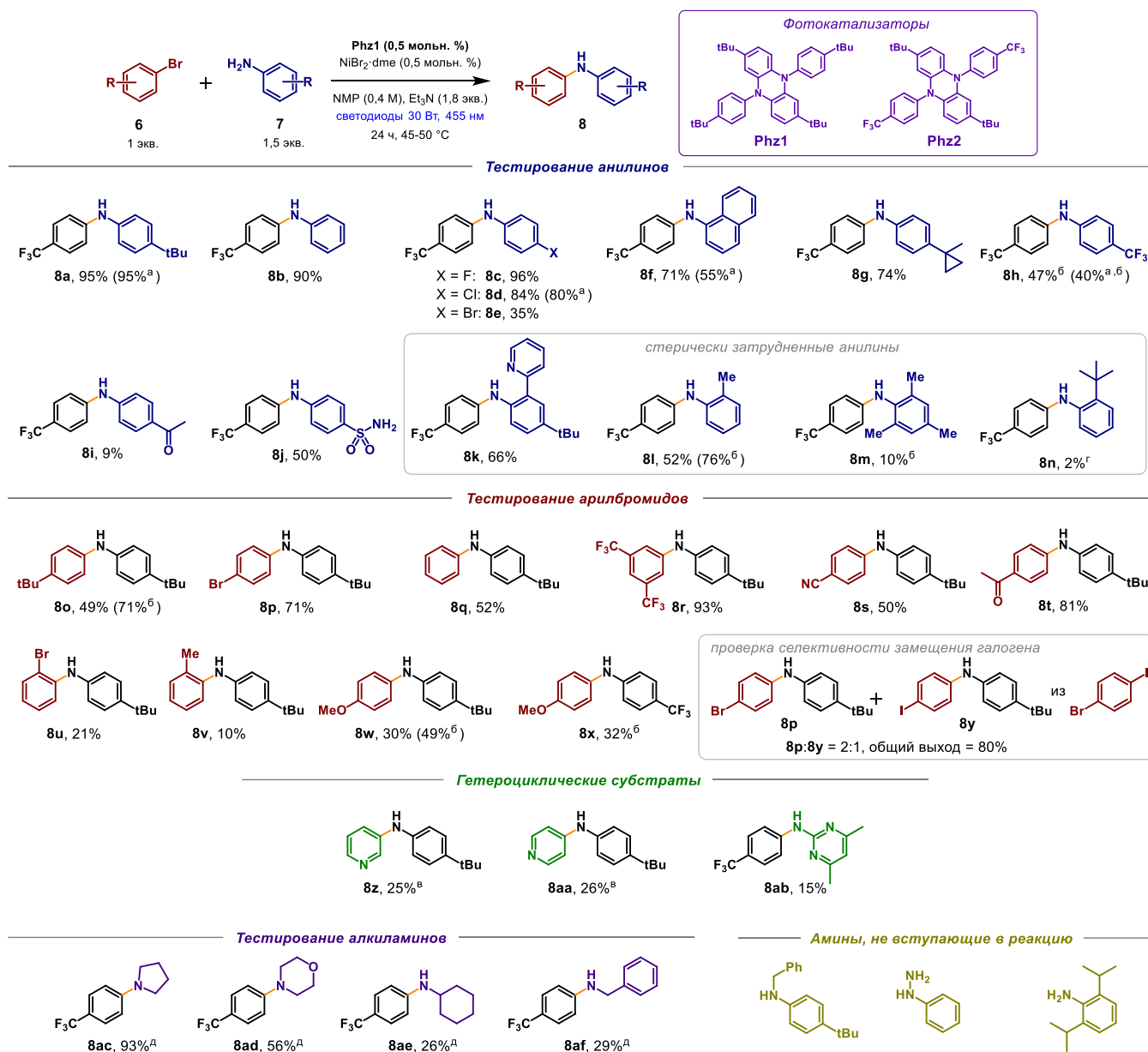
Оптимизированная методика успешно работает для широкого круга субстратов, отличающихся природой алкильного радикала (первичный, вторичный и третичный), образующегося в качестве интермедиата. В случае бензильных производных выходы ниже, по-видимому, из-за меньшей активности бензильных радикалов и более высоких активационных барьеров для стадии присоединения. Стоит отметить, что реакция демонстрирует высокую эффективность при использовании малых количеств фотокатализатора (1 мольн. %); двукратное увеличение загрузки фотокатализатора **Phz1** повысило выход **5a** лишь на 7%.

Механизм реакции был изучен методами ЦВА и ЭПР. Установлено (Схема 10), что возбужденная форма фотокатализатора восстанавливает N-ацилоксифталимид **4**, давая карбоксильный радикал; последний распадается на CO₂ и алкильный радикал, который в дальнейшем присоединяется к силиловому эфиру енола. Далее радикальный аддукт окисляется катион-радикалом фотокатализатора, давая конечный продукт **5**. Сравнение наших результатов с оригинальной работой показало, что фотокатализаторы **Phz1** и **Phz2** как минимум не уступают, а иногда и превосходят по эффективности дорогостоящие катализаторы на основе иридия.

Вторая тестируемая нами реакция – никель-катализируемое арилирование ароматических аминов арилбромидами (Схема 11). Она относится к «двойному» фоторедокс-катализу, в котором фотокатализ объединяется с классическим металлокомплексным катализом. Ранее эта реакция была реализована с использованием иридиевых фотокатализаторов (R. Escobar, *Chem. Eur. J.*, **2020**, 26, 5168); органические фотокатализаторы применяли лишь для арилирования алифатических аминов.

В оптимизированных нами условиях и **Phz1**, и **Phz2** демонстрируют высокую фотокаталитическую активность. Реакция протекает в мягких условиях и не требует дополнительных лигандов для никеля. Представленный метод носит общий характер и применим для широкого круга анилинов и арилбромидов. Видно, что лучшие результаты можно получить при использовании стерически незатрудненных донорных анилинов и акцепторных арилбромидов: в этих случаях выходы достигают количественных. При переходе к анилинам с акцепторными заместителями или арилбромидам с электронодонорными заместителями выходы в реакции уменьшаются. Ограничением метода является использование стерически нагруженных субстратов. Важно подчеркнуть, что разработанный протокол позволяет селективно получать диариламины; ни в одном из представленных случаев в реакционной смеси не было обнаружено триариламина.

Схема 11

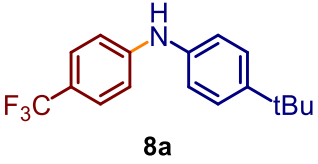
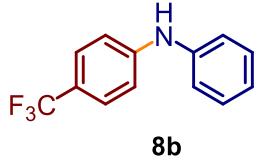
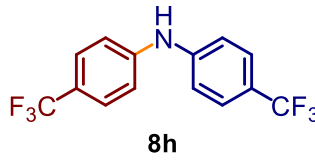


^a Phz2 вместо Phz1; ^b 48 часов облучения; ^в арилиодид вместо арилбромид; ^г выход по ГХ-ПИД;

^д DABCO вместо Et₃N

Phz1 и **Phz2** демонстрируют схожую фотокаталитическую эффективность (Схема 11, **8a, d, f, h**), несмотря на то, что их фотофизические характеристики различаются существенно. Можно предположить, что возбужденная форма фотокатализатора не участвует в скоростьопределяющей стадии. Сравнение эффективности **Phz1** и **Phz2** с иридиевым катализатором с привлечением литературных данных показало, что наш метод не уступает по эффективности известным литературным протоколам (Таблица 1). Фотокатализатор *fac*-Ir(ppy)₃ в оптимизированных нами условиях показывает более высокую эффективность, чем в ранее известных работах, несмотря на отсутствие лигандов и меньшие загрузки катализатора.

Таблица 1. Сравнение выходов в реакции арилирования анилинов для разных фотокатализаторов

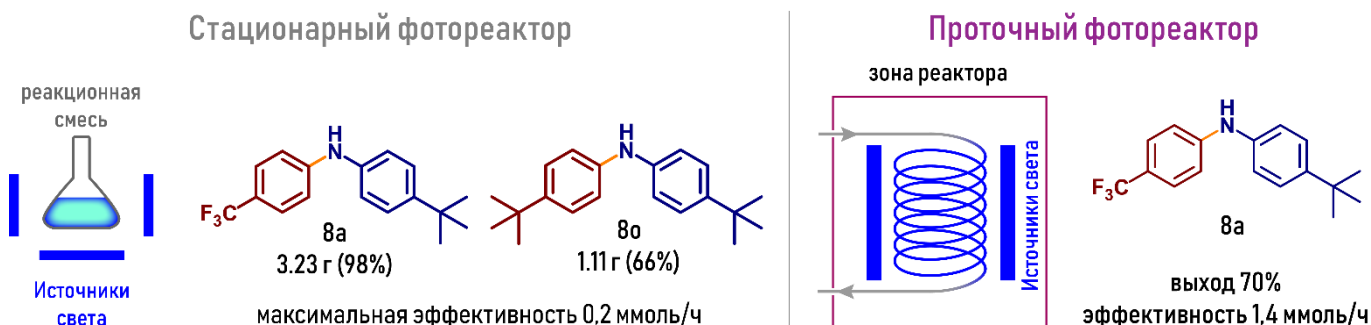
			
	8a	8b	8h
Phz1, NiBr ₂ ·dme, Et ₃ N, NMP, облучение 24 ч ^a	> 99%	95%	54%
<i>fac</i> -Ir(ppy) ₃ , NiBr ₂ ·dme, Et ₃ N, NMP, облучение 24 ч ^a	> 99%	> 99%	85%
[Ir] 0.02 – 2 %, NiBr ₂ ·dme	58% ^б	63% ^б ; 84% ^в	50% ^б

^a приведены значения выходов, определенные методом ГХ-ПИД

^б *Chem. A Eur. J.*, **2020**, 26, 5168–5173; ^в *Science*, **2016**, 353, 279-283

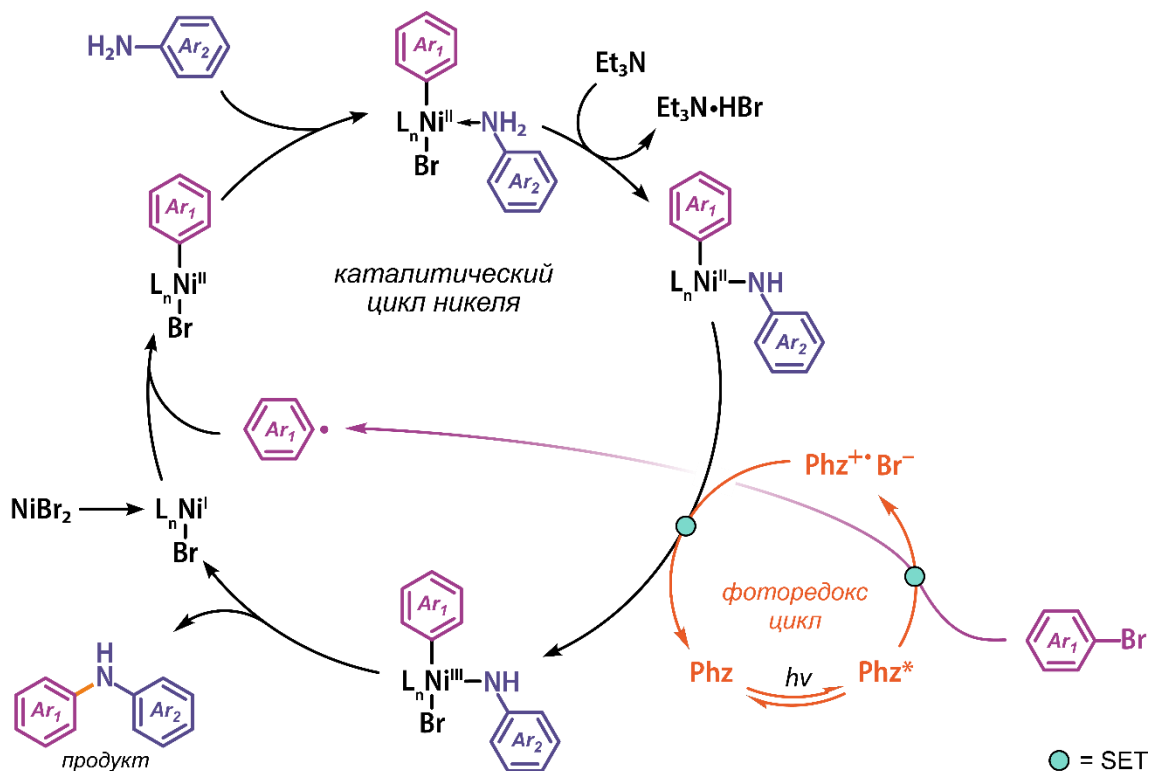
Реакция двойного фоторедокс-катализа была с успехом масштабирована до граммовых количеств на примере продуктов **8a** (загрузка 12 ммоль, выход 98%) и **8o** (загрузка 6 ммоль, выход 66%) в условиях стационарного фотореактора. Далее нами было осуществлено масштабирование с переходом к проточным условиям, что для фотохимических реакций является более эффективным. Для продукта **8a** удалось достичь выхода 70% и повысить эффективность в 7 раз (до 1,4 ммоль/час) по сравнению со стационарными условиями (Схема 12).

Схема 12



Предполагаемый механизм процесса (Схема 13) включает в себя традиционные стадии окислительного присоединения и восстановительного элиминирования. ЭПР-эксперименты показали, что возбужденная форма фотокатализатора восстанавливает арилбромид с образованием арильных радикалов, которые далее присоединяются к комплексу Ni(I). Координация анилина с последующим депротонированием ведет к образованию комплекса Ni(II), после окисления которого происходит восстановительное элиминирование с образованием целевого диариламина.

Схема 13



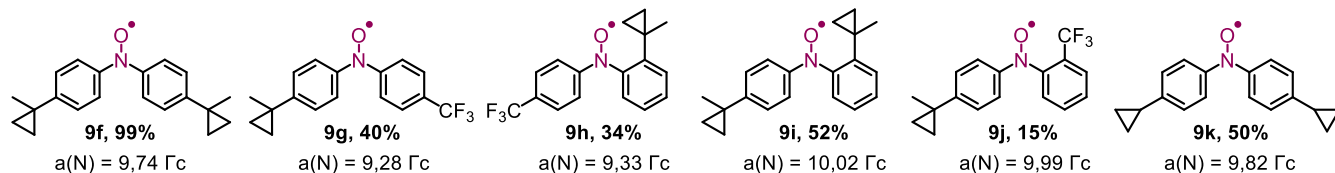
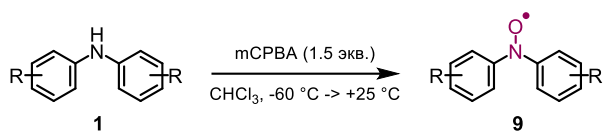
Таким образом, диарилдигидрофеназины **Phz1** и **Phz2**, впервые полученные в настоящей работе, по своим фотофизическим параметрам и каталитической активности могут служить эффективной альтернативой традиционно используемым катализаторам на основе иридия.

5. Диарилнитроксильные радикалы

Еще одним направлением окислительной конверсии диариламинов является образование диарилнитроксильных радикалов. Благодаря способности к одноэлектронному окислению и восстановлению, нитроксилы могут представлять потенциальный интерес как основа амбиполярных материалов, если образующиеся в ходе редокс-превращений катионы и анионы окажутся устойчивыми. Одним из эффективных подходов к стабилизации противоположно заряженных редокс-состояний является динамическая стабилизация, основанная на введении в молекулу адаптивных заместителей с конформационно-зависимыми электронными свойствами, так называемых «стереоэлектронных хамелеонов». Мы показали, что к их числу можно отнести заместители, содержащие циклопропановый фрагмент, орбитали которого имеют выраженный π -характер. Ранее такие заместители в этом качестве не исследовались.

Эксперименты по анодному окислению аминов в присутствии кислорода не дали положительных результатов, поэтому серию диарилнитроксильных радикалов, содержащих циклопропильные заместители, получали окислением диариламинов **1f** – **1k** мета-хлорнадбензойной кислотой (Схема 14). Структура и чистота новых соединений была доказана методами HRMS и ЭПР, а в ряде случаев дополнительно с помощью РСА.

Схема 14



Об ориентации циклопропильной группы относительно бензольного кольца можно судить не только из РСА, но и по результатам квантово-химического и ЭПР исследования. Квантово-химическое исследование конформаций трех редокс-форм пара-циклопропилфенил-замещенных радикалов **9f** и **9k**, отличающихся ориентацией циклопропильного (СР) и 1-метилциклопропильного (МСР) заместителей относительно бензольного кольца, показало, что в катионной форме нитроксидов заместители сопряжены с π -системой кольца, а в анионной – выведены из сопряжения (Рисунок 3).

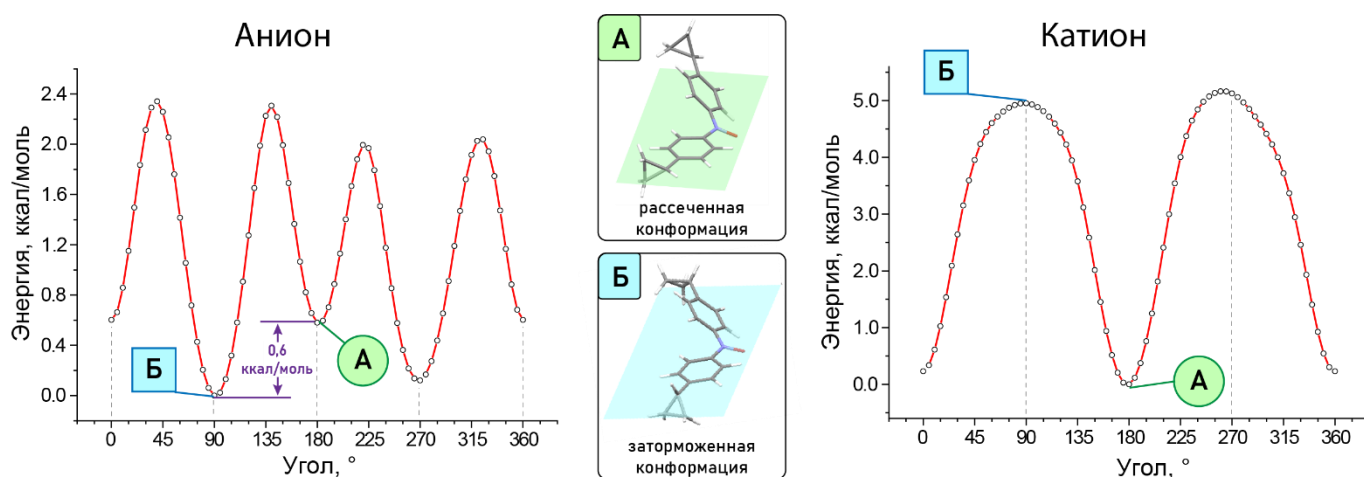


Рисунок 3. Зависимость относительной энергии от ориентации циклопропильного заместителя для аниона (слева) и катиона (справа) соединения **9k** (RI-MP2/def2-SVP).

В катионной форме СР- и МСР-заместители, орбитали которых имеют выраженный π -характер, находятся в сопряжении с бензольным кольцом и играют роль мезомерных доноров, стабилизирующих $N-O^+$ фрагмент. При восстановлении это взаимодействие «выключается» путем поворота заместителя на 90° вокруг связи С–С, поскольку мезомерное донорное оказывает дестабилизирующее действие на аминоксильный анион. Таким образом, заместители, содержащие циклопропановый фрагмент, изменяют свои электронные свойства в зависимости от ориентации относительно бензольного кольца, то есть проявляют свойства «стереоэлектронных хамелеонов».

В случаях, если циклопропильная группа находится в *орто*-положении бензольного кольца, в силу стерических причин ароматическое кольцо выведено из сопряжения с N–O фрагментом. По данным ЭПР для **9h–j** наблюдаются бóльшие значения констант сверхтонкого взаимодействия на ядре атома азота, вследствие меньшей делокализации неспаренного электрона по *орто*-замещенному кольцу. Квантово-химическое рассмотрение диарилнитроксилов с *орто*-MCP заместителем выявило уникальную способность этого заместителя – возможность динамической стабилизации N–O⁺ фрагмента через пространство за счет донирования электронов связывающей орбитали σ -C–C связи циклопропана на π^* -орбиталь связи N–O. (Рисунок 4). Можно видеть, что $\sigma \rightarrow \pi^*$ донирование приводит к существенному увеличению длины связи C1–C2 в циклопропане при переходе от аниона к катиону.

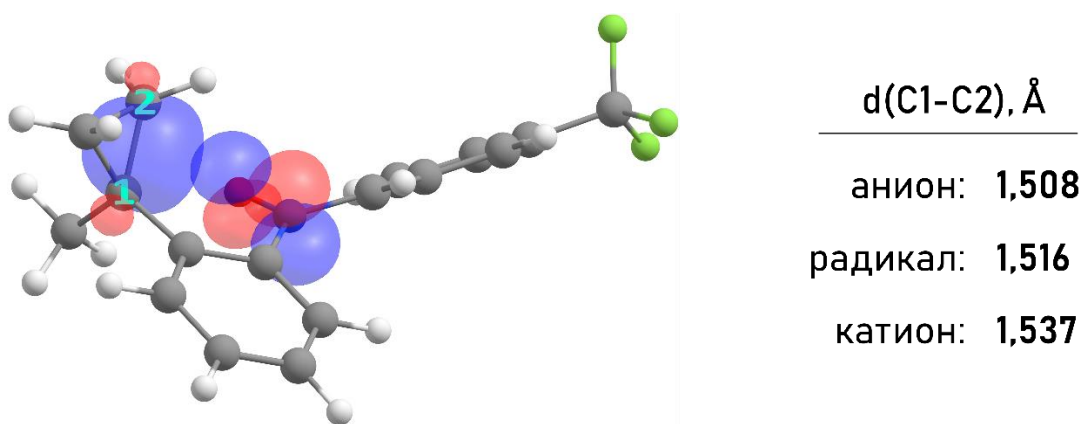


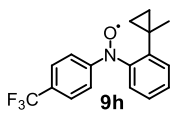
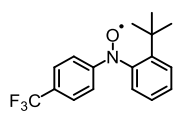
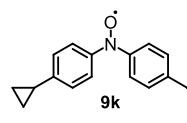
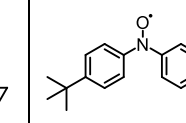
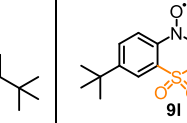
Рисунок 4. Стабилизирующее $\sigma_{C-C} \rightarrow \pi^*_{N-O}$ взаимодействие в катионе **9h** и расстояния C1–C2 для различных редокс-форм **9h**.

Вольтамперометрическое исследование показало, что адаптивные свойства CP- и MCP-заместителей действительно приводят к стабилизации трех редокс форм диарилнитроксилов, то есть к амбиполярности. Все радикалы, кроме **9j**, окисляются и восстанавливаются обратимо, то есть перенос электрона не сопровождается химическими превращениями. Необходимо отметить, что нитроксильные радикалы достаточно редко проявляют амбиполярные свойства (исключение составляют нитронилнитроксилы). Важно также подчеркнуть, что сам трехчленный цикл, который иногда используют как «радикальные часы» для оценки кинетики радикальных реакций, оказался устойчивым к редокс-воздействию в составе диарилнитроксилов.

Сами циклопропил-замещенные диарилнитроксильные радикалы также устойчивы в растворе. Более того, радикал **9h** оказался чемпионом по устойчивости среди всех известных представителей этого класса соединений. Как видно из результатов кинетического эксперимента по термической гибели радикалов в бензоле, радикал **9h**, содержащий *орто*-MCP заместитель, более чем в 3 раза устойчивее *t*Vi-замещенного аналога (Таблица 2). Интересно, что радикал **9k**, содержащий в *пара*-положении заместители с α -атомами водорода, оказался также кинетически

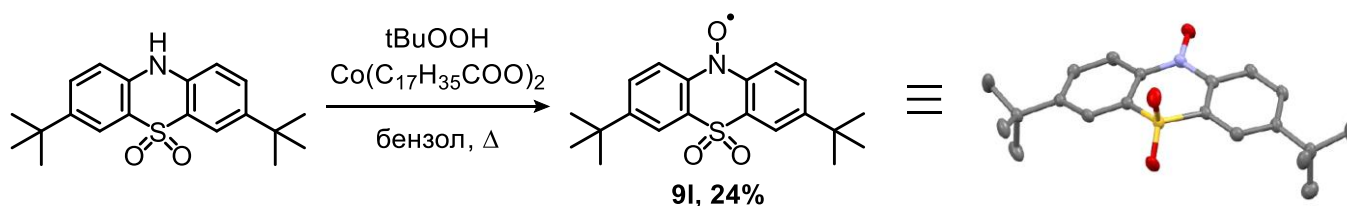
устойчивым и не склонным к образованию хиноидных структур (как свойственно его аналогам). Таким образом, проведенные исследования показали, что заместители, содержащие циклопропановый фрагмент, заместители могут быть включены в арсенал «инструментов» динамической стабилизации противоположно заряженных редокс-состояний.

Таблица 2. Константы скорости термической гибели нитроксильных радикалов в бензоле и периоды полуреакции гибели

Радикал					
$k_1, 10^{-4} \text{ ч}^{-1}$	3.0 ± 0.2	9.5 ± 0.3	5.4 ± 0.4	11 ± 1	21 ± 1
$\tau_{1/2}, \text{ ч}$	2310	730	1280	630	330

В рамках настоящей работы также был впервые синтезирован планаризованный нитроксильный радикал, в котором арильные фрагменты связаны SO_2 -группой. Он не адаптивен и не обладает амбиполярностью, но характеризуется максимальным потенциалом окисления среди известных нитроксидов (1,33 В отн. Ag/AgCl , $\text{KCl}_{(\text{нас})}$) и образует устойчивый оксоаммониевый катион. Это делает радикал **9l** перспективным для использования в качестве катодного материала.

Схема 15



ВЫВОДЫ

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. На основании электрохимического, квантово-химического и препаративного исследования представительной серии диариламинов с различным расположением и типом заместителей выведены закономерности, определяющие хемо- и региоселективность анодного окисления диариламинов.
2. Разработаны новые методы синтеза галогенированных диариламинов и N,N' -диарилбензидинов из диариламинов в условиях конвергентного и последовательного парного электросинтеза в присутствии CCl_4 или CBr_4 .
3. Синтезированы новые N,N' -диарилдигидрофеназины с долгоживущей фотовозбужденной триплетной формой, которые являются эффективной и синтетически доступной альтернативой фоторедокс-катализаторам на основе иридия в реакции C–N сочетания (аминирование

арилбромидов анилинами, «двойной» фоторедокс-катализ), а также в реакции радикального алкилирования силиловых эфиров енолов, приводящей к α -модифицированным арилалкилкетонам («простой» фоторедокс-катализ).

4. Показано, что заместители, содержащие циклопропановый фрагмент, проявляют свойства «стереоэлектронных хамелеонов» и способны стабилизировать три редокс-состояния диарилнитроксидов (катион, радикал, анион), что делает их перспективными амбиполярными редокс-активными материалами.

5. Устойчивый диарилнитроксильный радикал, планаризованный мостиковой SO_2 -группой, демонстрирует максимальный среди известных нитроксидов потенциал окисления и устойчивое циклирование с быстрой электродной кинетикой, что делает его перспективным катодным материалом для литий-органических батарей.

6. Продукты окислительной конверсии замещенных диариламинов, впервые синтезированные в рамках работы, по своим характеристикам превосходят многие известные аналоги: N,N-диарилбензидины демонстрируют флуоресценцию в длинноволновой области видимого спектра с большим стоксовым сдвигом и высокой чувствительностью к полярности среды, метилциклопропил-замещенные диарилнитроксильные радикалы демонстрируют рекордную устойчивость в растворе ($\tau_{1/2} = 2310$ часов).

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

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

1. **Dulov D. A.**, Bogdanov A. V., Dorofeev S. G., Magdesieva T. V. N,N'-diaryldihydrophenazines as a sustainable and cost-effective alternative to precious metal complexes in the photoredox-catalyzed alkylation of aryl alkyl ketones // *Molecules*. — 2023. — V. 28, № 1. — P. 221–235. JIF = 4.2 (Web of Science). Объем 0,94 п.л. Личный вклад автора 50%.
2. **Dulov D. A.**, Magdesieva T. V. N,N'-diaryldihydrophenazines as visible-light photocatalysts for anilines' arylation using a dual photoredox/Ni(II) cross-coupling strategy // *Journal of Organic Chemistry*. — 2023. — V. 88, № 17. — P. 12765–12775. JIF = 3.3 (Web of Science). Объем 0,69 п.л. Личный вклад автора 50%.
3. **Dulov D. A.**, Rumyantseva A. S., Lyssenko K. A., Paseshnichenko K. A., Grishin Y. K., Magdesieva T. V. Paired electrosynthesis in the $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHAl}_4$ system: a one-pot procedure for diarylamines and N,N'-diarylbenzidines halogenation // *Electrochimica Acta*. — 2022. — V. 432, P. 141217. JIF = 5.5 (Web of Science). Объем 0,81 п.л. Личный вклад автора 50%.
4. **Dulov D. A.**, Levitskiy O. A., Bogdanov A. V., Magdesieva T. V. Redox-amphoteric 4,4'-dicyclopropyldiphenylnitroxyl radical: Unexpectedly high stability // *ChemistrySelect*. — 2021. —

- V. 6, № 36. — P. 9653–9656. JIF = 1.9 (Web of Science). Объем 0,25 п.л. Личный вклад автора 50%.
5. **Dulov D. A.**, Rumyantseva A. S., Levitskiy O. A., Nefedov S. E., Magdesieva T. V. Regio- and chemoselectivity of oxidative conversion of diarylamines to N,N'-diaryldihydrophenazines and N,N'-diarylbenzidines: DFT and experimental study // *ChemistrySelect*. — 2021. — V. 6, № 37. — P. 9769–9775. JIF = 1.9 (Web of Science). Объем 0,44 п.л. Личный вклад автора 50%.
 6. Levitskiy O. A., **Dulov D. A.**, Bogdanov A. V., Grishin Y. K., Nefedov S. E., Magdesieva T. V. Chameleonic behavior of the α -methylcyclopropyl group and its through-space interactions: a route to stabilization of three redox states in diarylnitroxides // *Chemistry – A European Journal*. — 2020. — V. 26, № 30. — P. 6793–6804. JIF = 3.9 (Web of Science). Объем 0,75 п.л. Личный вклад автора 40%.
 7. Levitskiy O. A., **Dulov D. A.**, Bogdanov A. V., Magdesieva T. V. Carbon- and SO₂-locked diarylnitroxides: quantum chemical consideration, synthesis and electrochemistry // *European Journal of Organic Chemistry*. — 2019. — V. 2019, № 36. — P. 6225–6231. JIF = 2.5 (Web of Science). Объем 0,44 п.л. Личный вклад автора 40%.
 8. Levitskiy O. A., **Dulov D. A.**, Nikitin O. M., Bogdanov A. V., Eremin D. B., Paseshnichenko K. A., Magdesieva T. V. Competitive routes for electrochemical oxidation of substituted diarylamines: the guidelines // *ChemElectroChem*. — 2018. — V. 5, № 22. — P. 3391–3410. JIF = 3.5 (Web of Science). Объем 1,25 п.л. Личный вклад автора 35%.