

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Сентюрин Вячеслав Владимирович

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

1.4.3 — органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор Магдесиева Т. В.

Оглавление

1	Введение.....	4
2	Амбиполярные стабильные органические радикалы (обзор литературы)	8
2.1	Основные структурные требования.....	8
2.2	С-центрированные радикалы	10
2.3	О-центрированные радикалы	17
2.4	N-центрированные радикалы	22
2.5	S-центрированные радикалы.....	26
2.6	Симметричные батареи на основе амбиполярных органических радикалов	26
3	Обсуждение результатов	29
3.1	Молекулярный дизайн амбиполярных радикалов	29
3.2	Смешанновалентные системы.....	31
3.2.1	Логика молекулярного дизайна	31
3.2.2	Синтез нейтральных смешанновалентных радикалов 40-R	36
3.2.3	Исследование стабильности радикалов 40-R	38
3.2.4	Исследование структуры радикалов 40-R	40
3.2.5	ЭПР исследование радикалов 40-R	42
3.2.6	Электронная структура радикалов 40-R	45
3.2.7	Электрохимические свойства радикалов 40-R	48
3.2.8	Электронные спектры поглощения радикалов 40-R	50
3.2.9	Спектроэлектрохимическое исследование радикалов 40-R	55
3.2.10	Экспериментальные признаки инверсии ОЗМО-ВЗМО	57
3.2.11	Флуоресцентные свойства.....	60
3.2.12	Сравнение новых структур с известными ранее нейтральными спиросочлененными смешанновалентными радикалами	61
3.2.13	Дальнейшее развитие концепции смешанновалентных радикалов	66
3.3	Динамическая стабилизация редокс состояний	76
3.3.1	Синтез новых замещенных диарилнитроксидов.....	76
3.3.2	Устойчивость радикалов	81

3.3.3	Электрохимические свойства нитроксильных радикалов	81
3.4	Что такое «электрохимическое окно» в радикалах и чем оно определяется?	87
3.4.1	Теоретическая модель.....	88
3.4.2	Проверка работоспособности модели.....	92
3.5	Тестирование новых амбиполярных радикалов в модельных устройствах	98
4	Экспериментальная часть.....	102
4.1	Растворители и реагенты	102
4.2	Приборы и методы	102
4.2.1	Спектроскопия ЯМР	102
4.2.2	Циклическая вольтамперометрия.....	102
4.2.3	Электронная спектроскопия	103
4.2.4	Спектроэлектрохимия.....	103
4.2.5	Газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием ..	103
4.2.6	Спектроскопия ЭПР.....	103
4.2.7	Масс-спектрометрия высокого разрешения	104
4.2.8	Спектры флуоресценции	104
4.2.9	Рентгеноструктурный анализ.....	104
4.2.10	Квантовохимические расчёты.....	104
4.3	Методики синтезов.....	105
4.3.1	Синтезы радикалов 40-R	105
4.3.2	Синтез радикала 43	115
4.3.3	Синтез аминифенолов-прекурсоров радикалов 38-R и 39-R	118
4.3.4	Синтезы нитроксильных радикалов.....	120
5	Заключение	132
6	Список литературы	133
7	Приложение 1. Разработка теоретической модели для анализа несимметричной интервалентной полосы с выраженной колебательной структурой.....	151
8	Приложение 2. Взаимосвязь между величиной вертикального электрохимического окна в газовой фазе и кулоновским интегралом спиновой плотности.....	156

1 Введение

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 вольт-амперометрической 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 очень перспективным.

Цель работы: разработка принципов фундаментально-обоснованного дизайна и синтез новых амбиполярных радикалов, в которых стабилизация 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 смешанно-валентного 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, спектроскопические 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.

2 Амбиполярные стабильные органические радикалы (обзор литературы)¹

На данный момент получены и описаны десятки миллионов органических соединений. Очень малая часть, тысячи из них представляют собой стабильные радикалы. Лишь десятки проявляют амбиполярные электрохимические свойства. Такие органические радикалы в результате окисления/восстановления образуют стабильные окисленную/восстановленную формы. Столь малое число известных стабильных амбиполярных радикалов демонстрирует сложность задачи дизайна молекул с такими свойствами. Камнем преткновения является то, что окисленное и восстановленное состояния стабилизируются за счет факторов, часто несовместимых друг с другом.

В обзоре рассмотрены известные типы стабильных радикалов, представители которых обладают амбиполярными свойствами. Анализ их структуры позволил выявить структурные требования для обеспечения стабильности нейтральной, катионной (окисленной) и анионной (восстановленной) форм.

2.1 Основные структурные требования

Органические радикалы представляют собой системы с открытой оболочкой, то есть среди их молекулярных орбиталей имеется одна, заселенная только одним электроном (ОЗМО). Как правило, эта орбиталь обладает наибольшей энергией (в этом случае энергия ОЗМО лежит между энергиями ВЗМО и НСМО), если заполнение орбиталей согласуется с принципом Ауфбау. В этом случае отрыв электрона или его присоединение происходит с участием именно этой орбитали. Одноэлектронное окисление/восстановление дает катион/анион с закрытой электронной оболочкой. Однако следует заметить, что для некоторых молекул обнаружена инверсия уровней энергии ВЗМО и ОЗМО [1,2]. В этом редком случае одноэлектронное окисление может давать бирадикальный катион.

Чтобы обеспечить достаточно легкое окисление и восстановление, ОЗМО должна иметь промежуточную энергию, присущую амбифильным радикалам. Однако, это не гаранти-

¹ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: 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 и 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, вклад автора в которые составлял 40 %.

рует химическую стабильность окисленной и восстановленной форм. Критически важно подавление электрофильной/нуклеофильной и кислотно-основной активности заряженных частиц [3]. Кроме того, органический радикал должен быть стабильным. Стабилизация радикалов обсуждалась в многочисленных публикациях (например [4–8]), в отличие от редкого рассмотрения органических радикалов, способных существовать в трёх относительно стабильных окислительно-восстановительных (редокс) состояниях.

Среди стабильных радикалов, спиновая плотность которых локализована на элементах главной группы, наиболее распространены C, N, O и S-центрированные производные [7]. В целом гетероатом-центрированные радикалы более стабильны, чем углеродные аналоги, поскольку они менее склонны к димеризации и реакциям с молекулярным кислородом. Стабилизация C-центрированных радикалов обычно требует существенной делокализации посредством π -сопряжения и стерической защиты радикального центра объемными группами, что значительно увеличивает молекулярную массу и, как следствие, затрудняет практическое применение. Среди гетероатом-центрированных радикалов более электрофильные O-центрированные радикалы обычно склонны к восстановлению, но труднее окисляются, чем N-центрированные аналоги. Кроме того, две группы, которые могут быть присоединены к N-центрированному радикалу, обеспечивают больше возможностей молекулярного дизайна для стабилизации редокс состояний, по сравнению с O- или S-центрированными радикалами.

Другим важным структурным требованием, способствующим стабилизации, является π -сопряжение радикального центра, а также образующихся после окисления/восстановления катионных/анионных центров с протяженным полиеновым, ароматическим или гетероатомным фрагментом. Хотя в литературе можно найти примеры стабильных радикалов без π -сопряжения (например, [9,10]), для стабилизации заряженных частиц сопряжение чрезвычайно важно.

π -Сопряженные фрагменты, присоединенные к радикальному/заряженному центру, могут быть электронодонорными или электроноакцепторными. Этого можно достичь введением заместителей с соответствующими электронными свойствами. Комбинация электронодонорных (предоставляющих неподеленную пару электронов) и акцепторных (например, сильно поляризованная π -связь, подобная карбонильной группе) заместителей обычно облегчает стабилизацию радикальных частиц (например, за счет каптодативного эффекта), делая их амбифильными (см., например, [11–13]). Однако для катионов и анионов ситуация не столь проста. Электронодонорные группы, благоприятные для стабилизации катионов, вредны для анионов, и наоборот. Чтобы преодолеть эту проблему, необходимы умные, реагирующие

на стимулы системы, которые могут включать/выключать электронные эффекты в зависимости от окислительно-восстановительного состояния молекулы. Этого можно достичь, например, за счет внутримолекулярного вращения вокруг σ -связей, изменения торсионного угла между двумя конъюгированными фрагментами и уменьшения неблагоприятного дестабилизирующего взаимодействия.

Другую возможность предоставляют «стереоэлектронные хамелеоны» [14,15]. Хамелеонные функциональные группы, которые могут быть либо донорами, либо акцепторами в зависимости от их положения и ориентации относительно остальной части молекулы, могут быть полезны для стабилизации ионных состояний.

Дополнительная стабилизация редокс-состояний может быть достигнута за счет образования водородных связей или других внутримолекулярных взаимодействий (электростатических, гиперконъюгативных и др.).

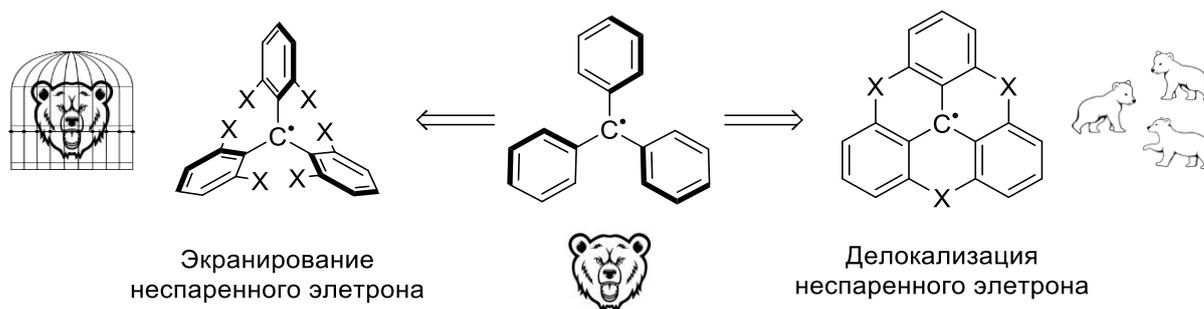
Чтобы проиллюстрировать отмеченные выше структурные требования, будут рассмотрены избранные примеры стабильных радикалов, способных к обратимому окислению и восстановлению. В наиболее успешных случаях обычно используется комбинация нескольких стабилизирующих факторов.

2.2 С-центрированные радикалы

С-центрированные радикалы очень склонны к димеризации и присоединению молекулы кислорода. Для их стабилизации прибегают к делокализации неспаренного электрона по протяженным π -сопряженным системам, поэтому они преимущественно представляют собой большие полиароматические молекулы [16]. Этих больших дизайнерских «усилий» часто достаточно и для стабилизации заряженных редокс форм, поэтому стабильности радикала нередко сопутствуют амбиполярные свойства. К сожалению, такие радикалы обладают низкой растворимостью в полярных растворителях и высокой молекулярной массой. По этой причине они представляют практический интерес для применения в качестве полупроводниковых материалов, но не как электроактивные частицы в проточных батареях.

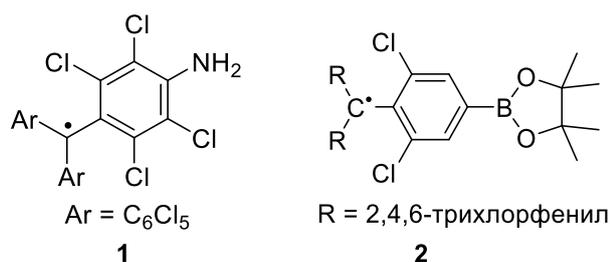
Трифенилметильный радикал — первый обнаруженный органический радикал. В его растворе устанавливается равновесие между свободным радикалом и его σ -димером. Степень диссоциации димера составляет лишь несколько процентов. Подходы к стабилизации триарилметильных радикалов можно разделить на два вида: экранирование и делокализация неспаренного электрона (Схема 1). Эти подходы не взаимоисключают друг друга, но дополняют.

Схема 1:



Исторически первым примененным подходом к стабилизации таких радикалов было стерическое экранирование радикального центра. Этого можно достичь введением заместителей в орто-положения ароматических колец, что приводит к двум важным для стабилизации эффектам. Во-первых, увеличивается поворот ароматических колец, что уменьшает их сопряжение с радикальным центром и, как следствие, спиновую плотность на них, что уменьшает их реакционную способность по отношению присоединения радикалов. Во-вторых, локализация спиновой плотности на центральном углеродном атоме возрастает, но, в то же время, он экранирован заместителями в *орто*-положениях. Впервые это было достигнуто хлорированием ароматических колец. Такие радикалы, помимо стабильности в растворе и в твёрдом состоянии, также проявляют амбиполярные свойства. Например, перхлортрифенилметильный радикал демонстрирует обратимые окисление и восстановление в ДХМ с электрохимическим окном 1,85 В [17], радикал **1** в ацетонитриле — 1,10 В [18], а **2** в ДХМ — 1,78 В [19] (Схема 2).

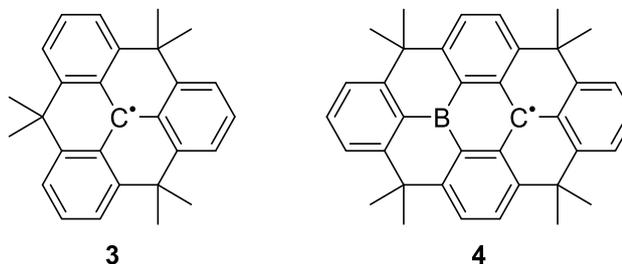
Схема 2:



Вторым подходом к стабилизации триарилметильных радикалов является делокализация неспаренного электрона. Так, соединение фенильных групп CMe_2 мостиками в орто-положениях даёт плоский стабильный радикал **3**. Он обратимо окисляется и восстанавливается в ТГФ с электрохимическим окном 1,40 В [20]. Его производным можно назвать радикал **4**. Это также стабильный амбиполярный радикал с электрохимическим окном в ТГФ 1,20 В [20].

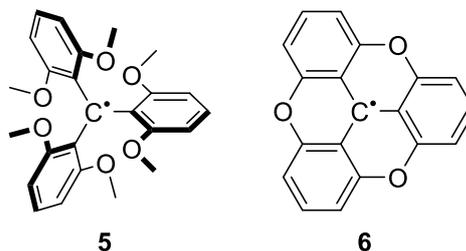
Интересно, что **4** реагирует с кислородом на три порядка медленнее, чем **3**. Поскольку введение арилборильного фрагмента слабо повлияло на делокализацию спиновой плотности, можно предположить, что столь сильный эффект вызван изменением уровня энергии ОЗМО.

Схема 3:



К сожалению, последний подход не всегда даёт желаемый результат. Широко известно сравнение двух подходов на примере радикалов **5** и **6**: первый экранированный радикал **5** устойчив, в то время как второй делокализованный радикал **6** димеризуется [21]. Разумно предположить, что стабильности радикала **3**, помимо делокализации неспаренного электрона, способствовало экранирование метильными группами.

Схема 4:



В радикале **7** спиновая плотность делокализована по четырём ароматическим фрагментам [22] (Рис. 8). Благодаря делокализации по столь протяженной π -системе, радикал и его окисленная и восстановленная форма стабильны. Электрохимическое окно этого радикала в ацетонитриле 1,13 В.

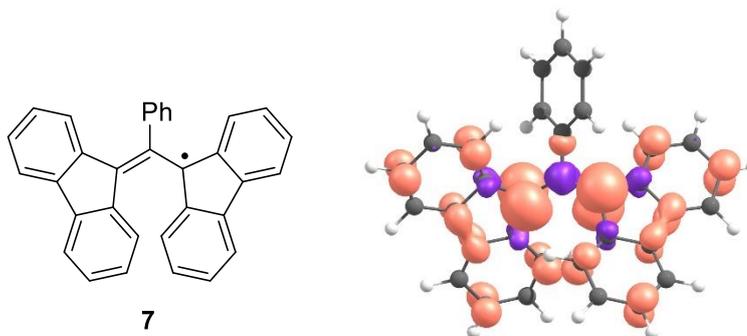


Рис. 1. Спиновая плотность радикала **7** (OO-RI-SCS-MP2, def2-SVP).

Стабильность радикала **8** обеспечена комбинацией двух подходов: экранирование радикального центра объёмными мезитильными группами и делокализацией по двум ароматическим фрагментам. Молекула демонстрирует интересную адаптацию структуры к редокс состоянию. Согласно квантовохимическим расчётам (PBEh-3), в окисленной катионной форме фрагмент Mes₂B выведен из сопряжения с ароматической системой: торсионный угол СВСС 57°. В такой геометрии бор в полной мере проявляет индуктивные донорные свойства, а мезомерные акцепторные свойства снижены. При восстановлении катиона до радикала и затем до аниона торсионный угол уменьшается до 43° и затем до 21°, что даёт возможность бору проявить в полной мере мезомерные акцепторные свойства. Возможность подстраивать геометрию обеспечивает стабильность редокс состояний и сужает электрохимическое окно в ДХМ до 0,7 В [23].

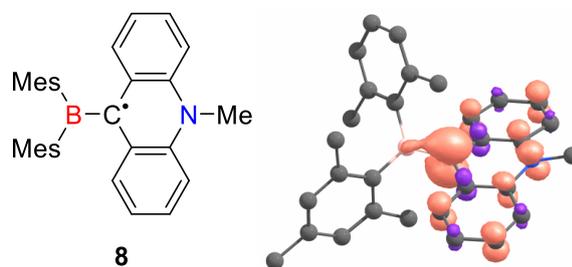
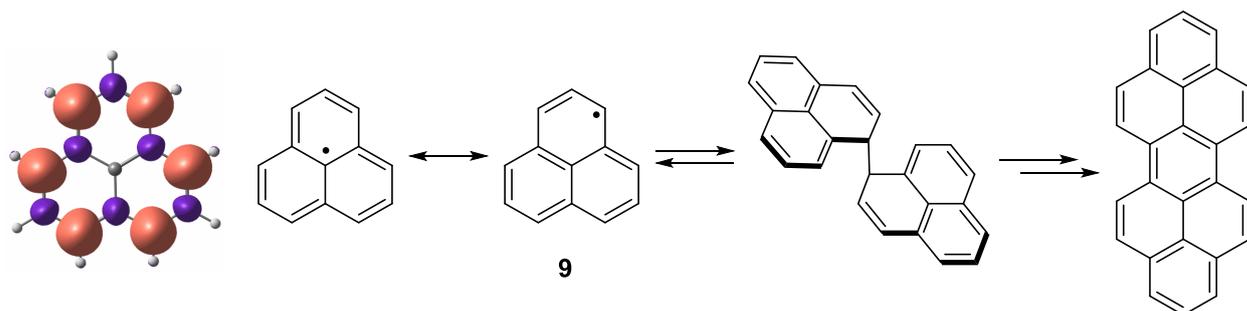


Рис. 2. Спиновая плотность радикала **8** (PBEh-3с, UKS).

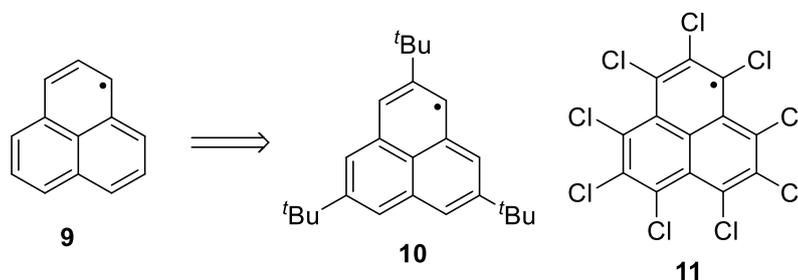
Феналенильные радикалы — самые маленькие из стабильных полиароматических радикалов. Они обладают многими интересными свойствами как с теоретической, так и с практической точки зрения [24]. Родоначальник **9** этого класса соединений (Схема 5) в растворе димеризован лишь в малой степени, однако при охлаждении раствора или попытке получить его в твёрдом виде он претерпевает обратимую димеризацию, за которой следует необратимое превращение в перопирен. Механизм этого превращения исследован в работе [25]. Спиновая плотность радикала делокализована по периметру конденсированной ароматической системы. На центральном атоме она практически отсутствует, поскольку в соответствующей структуре Льюиса есть 12-ти электронная антиароматическая система и, как следствие, она практически не вносит свой вклад.

Схема 5:



Феналенильные радикалы, как и другие С-центрированные радикалы, склонны к димеризации и присоединению кислорода. Как и в случае триарилметильных радикалов, для их стабилизации применяют делокализацию спиновой плотности и экранирование объемными заместителями. Неожиданно эффективным оказалась замена одного атома углерода во втором положении на азот: димеризация при охлаждении полностью подавляется [26]. Авторы работы связывают этот эффект с понижением уровня ОЗМО, по сравнению с феналенильным радикалом. Если радикал достаточно стабилизирован, то и заряженные редокс формы часто оказываются стабильны. В некоторых работах окисленную форму выделяли в твёрдом виде (например, [27,28]). Отмечают, что катионы неустойчивы к действию воды [28]. Для восстановленной формы можно ожидать протонирование в качестве губительной реакции.

Схема 6:

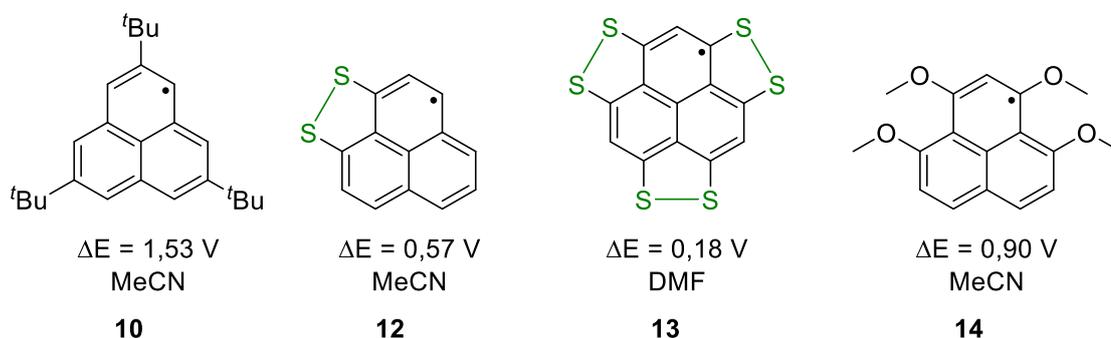


Синий *трет*-бутированный радикал **10** (Схема 6) был первым выделенным феналенильным радикалом [29]. Объемные трет-бутильные группы защищают его от образования σ -димера в твёрдой фазе, но не от образования π -димеров, в результате чего основное состояние вещества в твёрдом виде — синглетное [30]. Также благодаря объемным алкильным заместителям этот радикал полностью обратимо, в отличие от незамещенного феналенильного радикала, окисляется и восстанавливается в ацетонитриле с электрохимическим окном 1,53 В [29]. Окисленная форма радикала была выделена в виде красных кристаллов. О стабильности восстановленной формы можно судить, помимо электрохимических данных, также по тому, что был зарегистрирован её спектр ЯМР в растворе ТГФ.

Оливково-зеленый перхлорированный радикал **11** (Схема 6) также проявляет амбиполярные свойства: электрохимическое окно в ДХМ 1,22 В [27]. Авторы работы замечают, что в ацетонитриле по невыясненной причине радикал окисляется необратимо. При этом стоит отметить, что сам радикал получали восстановлением окисленной формы в ацетонитриле действием Vu_4NI . Возможно, губительной для катионов оказались примеси воды в ацетонитриле. Они могли быть незаметны на масштабе синтеза, но оказаться существенны для электрохимических экспериментов, в которых образуется окисленная форма лишь в очень небольшом количестве.

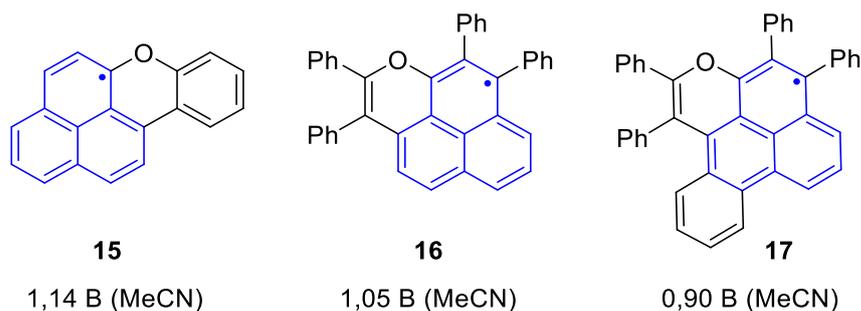
В ряде работ для стабилизации радикала использовали введение дисульфидных мостиков (Схема 7), которые усиливают делокализацию неспаренного электрона. Дисульфидные мостики в радикалах **12** и **13** очень сильно влияют на свойства радикалов. На схеме ниже представлена серия радикалов и их электрохимические окна [31,32]. Введение дисульфидных мостиков приводит к сужению электрохимического окна вплоть до 0,18 В. Иными словами, уменьшается энергия диспропорционирования радикала до катионной и анионной форм, что свидетельствует о стабилизации серой заряженных редокс форм.

Схема 7:



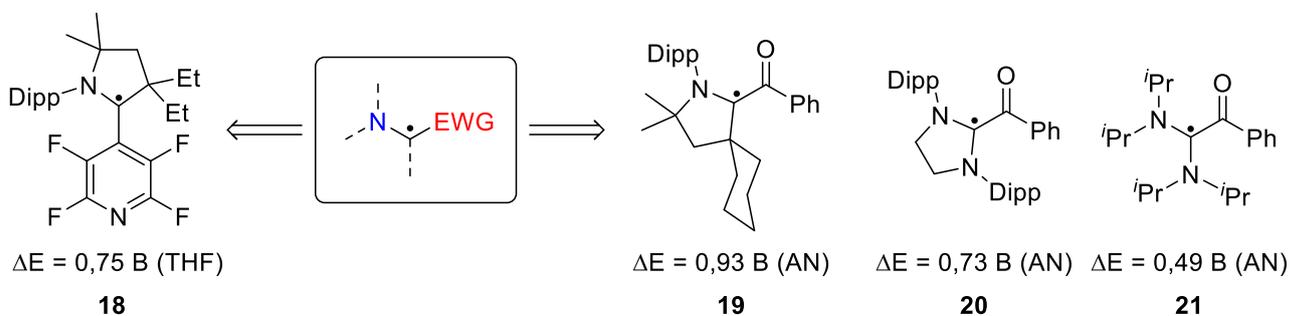
В качестве других примеров использования делокализации для стабилизации фенольных радикалов можно упомянуть радикалы **15** [33], **16** и **17** [34] (Схема 8). Они также проявляют амбиполярные свойства. Их электрохимические окна представлены под структурами. Стоит заметить, что по чем более протяженной системе делокализована спиновая плотность, тем уже электрохимическое окно.

Схема 8:



Очень интересным классом стабильных амбиполярных углерод-центрированных радикалов являются производные N-гетероциклических карбенов. Их общую структуру можно представить следующей схемой, проиллюстрированной несколькими примерами (Схема 9).

Схема 9:

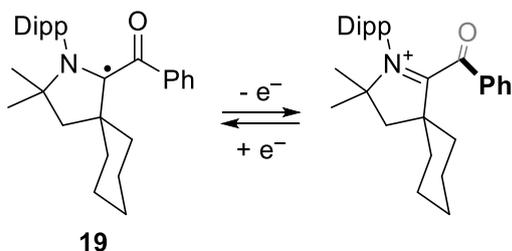


В этих соединениях к углеродному атому, несущему неспаренный электрон, присоединены две группы противоположной электронной природы: донорная и акцепторная, что стабилизирует радикал в следствие каптодативного эффекта [35]. Такие радикалы обычно стабильны и не склонны к димеризации, однако часто страдают от типичного для C-центрированных радикалов недостатка — присоединение кислорода. Например, радикал **18** плавится без разложения при 105°C, однако быстро гибнет на воздухе [36]. Стабильность по отношению к кислороду повышается с ростом акцепторности, а также объемности EWG [37].

Акцепторная группа связана с радикальным центром «нежестко», благодаря чему возможна адаптация структуры при окислении радикала. Так, темно-красный радикал **19** и его бесцветная окисленная форма выделены в твердом виде и охарактеризованы методом РСА [38]. При окислении торсионный угол NCCO изменяется от 8° до 87°, чтобы избежать невыгодного сопряжения двух акцепторных групп (Схема 10). Донорная аминогруппа находится в цикле, что существенно сужает простор для структурной адаптации при переходе в восстановленную форму. Согласно квантовохимическим расчётам, здесь можно отметить только небольшую пирамидализацию при атоме азота в следствии его регибридизации. Если амино-

группа не заключена в цикл, появляется возможность более существенно подстраивать структуру под восстановленную форму. Переход от структуры **20** к **21** уменьшает электрохимическое окно на 0,24 В, но радикальная форма становится неустойчивой и претерпевает элиминирование N-изопропил-2-пропанамин [39]. Восстановленная форма этих радикалов — сильное основание. Она была выделена только в работе [39], но в протонированном виде.

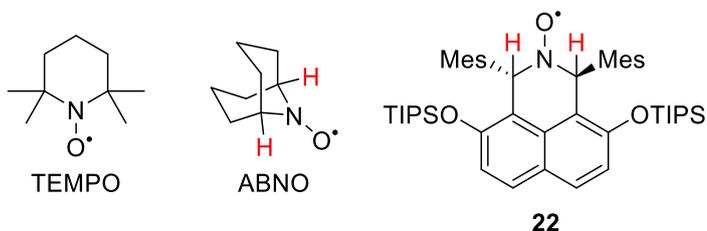
Схема 10:



2.3 О-центрированные радикалы

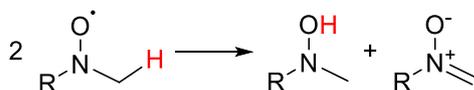
Нитроксильные радикалы являются широко изученным и используемым классом органических радикалов [40]. Хотя распределение спиновой плотности между атомами кислорода и азота близко к равному в силу близкой электроотрицательности, обычно их относят к О-центрированным радикалам. Самыми известными представителями этого класса соединений являются TEMPO и ABNO (Схема 11).

Схема 11:



Стабильность нитроксильной группы обеспечивается сильной трехэлектронной двух-центральной связью. Важнейшим аспектом молекулярного дизайна является отсутствие атомов водорода в α -положениях (TEMPO и арилнитроксильные радикалы) или наличие жесткой геометрии, препятствующей образованию двойной связи между α -углеродом и атомом азота (ABNO и **22** [41]). При несоблюдении этого условия происходит диспропорционирование с образованием гидроксиламина и нитрона (Схема 12).

Схема 12:



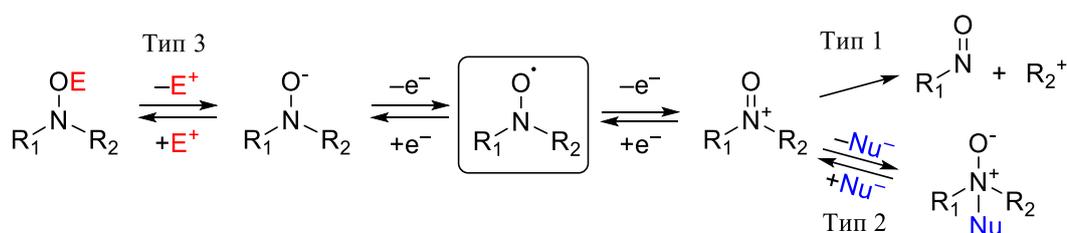
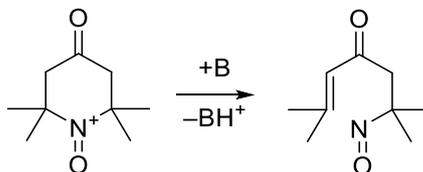


Рис. 3. Типы реакций, ведущих к гибели восстановленной и окисленной форм нитроксильных радикалов.

Нитроксильные радикалы могут обратимо окисляться до катионов оксоаммония, стабильность которых обеспечивается образованием прочной двойной связи. Оксоаммонийные катионы могут вступать в два типа химических реакций, приводящих к необратимости окисления (Рис. 3). Первый тип — разрыв связи между азотом и углеродом. Именно этот процесс, по-видимому, обуславливает нестабильность окисленной формы *дипрет*-бутил нитроксила [42]. Единственное отличие ТЕМРО (окисляющегося обратимо) от этого радикала — наличие мостика между заместителями при атоме азота. Это уменьшает энтропийный выигрыш от разрыва связи и, как следствие, делает диссоциацию энергетически невыгодной. Также известны производные ТЕМРО с сильными электроноакцепторными группами, увеличивающими кислотность протонов β -углерода, которые подвергаются превращению этого типа в присутствии оснований [43] (Схема 13).

Схема 13:



В реакциях второго типа оксоаммонийный анион проявляет электрофильные свойства. Обратимое присоединение аниона гидроксония с образованием гидрокси N-оксида предполагали для АВНО на основании зависимости потенциала окисления от рН водного раствора [44]. Однако, эта реакция не влияла на обратимость окисления. Именно на реакции этого типа основано окисление спиртов до альдегидов, катализируемое нитроксильными радикалами.

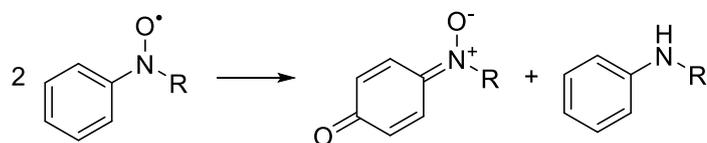
Одноэлектронное восстановление нитроксильного радикала даёт анион гидроксиламина (Рис. 3). Во многих случаях они проявляют недостаточную стабильность в следствие протекания последующих химических реакций, например, протонирования по атому кислорода. Интересно, что в протонном растворителе, например воде, для некоторых нитроксильных радикалов такой процесс может быть квазиобратим в следствие быстрых реакций (де)протониро-

вания [45]. Обратимое восстановление ТЕМРО наблюдали в ионных жидкостях [46], где, вероятно, анион восстановленной формы стабилизирован взаимодействиями с катионами растворителя.

По причине нестабильности восстановленной формы алкилнитроксильные радикалы, в том числе известный ТЕМРО, могут использоваться в качестве катодных материалов, но неприменимы в качестве амбиполярных редокс-активных материалов для полностью органических аккумуляторов.

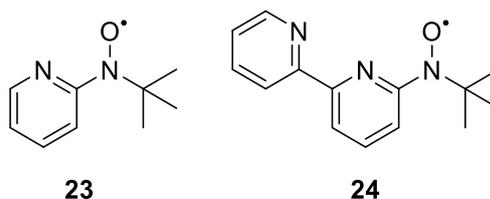
Проблема стабильности восстановленной формы может быть решена увеличением делокализации отрицательного заряда, например, введением ароматических заместителей при атоме азота. Диарилнитроксильные радикалы обычно менее стабильны, чем их диалкильные аналоги [47]. На первый взгляд это парадоксально, поскольку делокализация спина по сопряженной π -системе обычно снижает реакционную способность радикала и повышает стабильность, но корень проблемы в том, что делокализация спина по ароматической системе создаёт новые пути реакций. Например, наличие свободного *para*-положения в бензольном кольце приводит к следующей реакции (Схема 14).

Схема 14:



Скорость этой реакции очень сильно зависит от структуры радикала и не всегда ясным образом. Так, радикал **23** (Схема 15) нестабилен и не может быть выделен в чистом виде. Плоский 2-пиридил в *мета*-положении радикала **24**, казалось бы, создаёт малые стерические препятствия для атаки нитроксильной группы по *para*-положению, однако этот радикал стабилен как в растворе, так и в твёрдом виде в течение месяцев [48].

Схема 15:



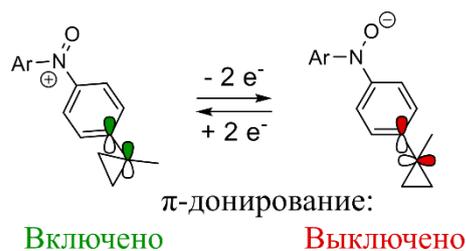
Недавно была предложена новая стратегия молекулярного дизайна стабильных амбиполярных диарилнитроксильных радикалов [49–51]. «Скрученные» диарилнитроксильные радикалы, содержащие одно электроно-богатое и одно электронодефицитное фенильное

кольцо, чрезвычайно устойчивы в растворе и образуют устойчивые как окисленные, так и восстановленные формы. Идея заключается в нарушении планарности молекулы за счет введения объемного заместителя в *орто*-положение одного фенильного кольца. Уменьшение сопряжения с радикальным центром предотвращает делокализацию спина по кольцу, исключая побочные реакции. Другое арильное кольцо с экранированным *пара*-положением должно оставаться сопряженным.

Скрученные нитроксильные радикалы представляют собой «умные» настраиваемые молекулы, обеспечивающие динамическую и электронную стабилизацию радикальной и заряженных редокс форм. Молекула находит оптимальный баланс между электронной стабилизацией и стерическим отталкиванием за счет изменения торсионного угла ONCC [49]. Например, торсионный угол в восстановленной форме 2-CF₃,4-^tBu-дифенилнитроксильного радикала вдвое меньше, чем у радикала, хотя объемность группы CF₃ такая же. Очевидно, электроноакцепторный эффект *орто*-CF₃-заместителя важен для стабилизации аминоксильного аниона, чтобы преодолеть неблагоприятный эффект группы *пара*-^tBu. Напротив, торсионный угол в катионе оксоаммония максимален, чтобы подавить дестабилизирующий эффект группы CF₃. В изомерном 2-^tBu,4-CF₃-дифенилнитроксильном радикале ситуация обратная: *орто*-^tBu-замещенное кольцо в катионе компенсирует дестабилизирующее действие *пара*-CF₃-группы за счет максимального уменьшения торсионного угла. В результате устойчивы как окисленные, так и восстановленные формы изомеров. Интересно, что изменение торсионного угла ONCC сдвигает значения потенциалов окисления и восстановления в противоположных направлениях, тем самым расширяя электрохимическое окно [49], в то время как обычно эффект заместителя оба потенциала сдвигают в одну сторону.

Идея ввести в молекулу заместители «хамелеоны» для стабилизации редокс состояний с противоположными зарядами была реализована на базе дифенилнитроксильных радикалах в работе [50]. Показано, что α -метилциклопропильная (МЦП) группа с конформационно-зависимыми электронными свойствами является выгодным структурным «инструментом» для стабилизации как открытого, так и ионного состояний диарилнитроксильных радикалов. Новые МЦП-замещенные дифенилнитроксильные радикалы демонстрируют выдающуюся стабильность: $\tau_{1/2}$ в бензоле превышает три месяца. Радикалы способны к обратимому окислению и восстановлению с образованием достаточно устойчивых катионов оксоаммония и аминоксиланионов. DFT-исследование электронной структуры и геометрии соединений подтвердило конформационное включение/выключение донорных π -взаимодействий посредством изменения ориентации циклопропила относительно соседней ароматической π -системы в зависимости от окислительно-восстановительного состояния нитроксильного радикала [50] (Схема 16).

Схема 16:



Для *орто*-МЦП-замещенных диарилнитроксильных радикалов обнаружены дополнительные взаимодействия через пространство (между π^* -(NO⁺) и занятой орбиталью циклопропиловой «банановой» связи), способствующие стабилизации катиона оксоаммония [50] (Рис. 4).

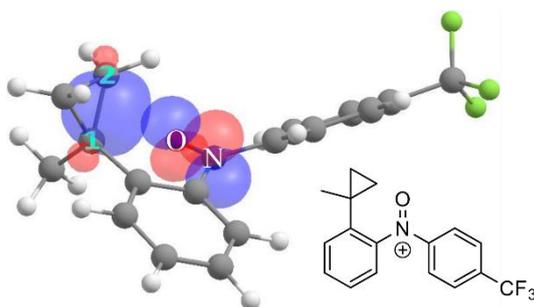
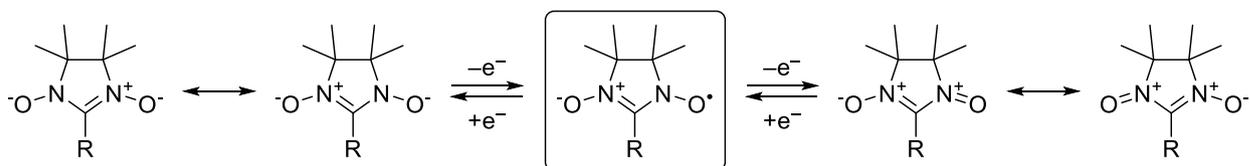


Рис. 4. Взаимодействие через пространство в окисленной форме нитроксильного радикала с *орто*-метилциклопропильной группой.

Аналогичным образом проблема стабильности восстановленной формы решена в нитронилнитроксильных радикалах. Их восстановленная форма относительно стабильна благодаря делокализации заряда по p - π -сопряжённой системе (Схема 17). Иминоксильный фрагмент, присоединенный к атому азота, делокализует отрицательный заряд и обладает достаточной электроноакцепторной способностью, чтобы стабилизировать гидросиламинный анион, но не слишком сильным, чтобы дестабилизировать катион оксоаммония.

Схема 17:

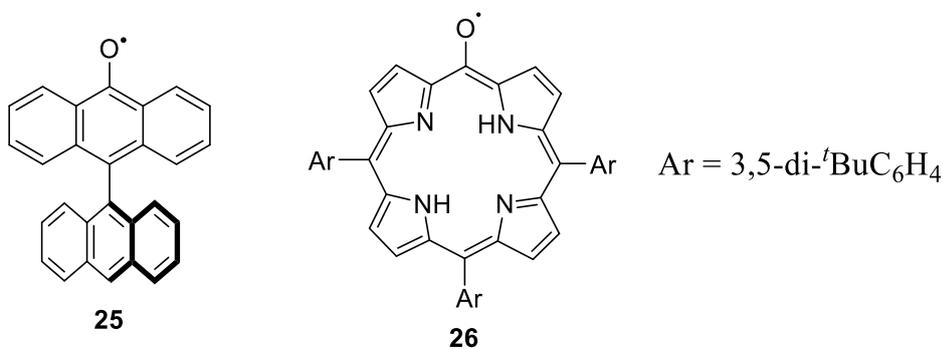


Получено несколько примеров нитронилнитроксильных радикалов, пригодных для использования в качестве как катодного, так и анодного материала в полностью органических аккумуляторах, как показали электрохимические испытания [52–55]. Хотя стабильность вос-

становленной формы ниже, чем у окисленной, и все представленные системы пока имеют низкую емкость из-за низкого отношения накопленного заряда к молекулярной массе, перспективность создания «бесплюсных» полностью органических батарей на базе амбиполярных молекул сомнений не вызывает. Исследования в этой области интенсивно развиваются во многих научных группах.

Есть лишь единичные примеры амбиполярных O-центрированных радикалов, отличных от нитроксидов. Как правило проблема заключается в нестабильности окисленного (катионного) состояния. Среди недавно опубликованных примеров следует упомянуть антроксильный радикал **25** (Схема 18), содержащий объемную 9-антроценильную группу при атоме углерода в 10-м положении [56]. Этот атом углерода с высокой спиновой плотностью «зажат» сверху и снизу двумя атомами водорода в пери-положениях ортогонально замещенного антраценового кольца. Радикал стабилен в полярных протонных растворителях на воздухе (в отличие от фенилзамещенного производного, которое не удалось выделить) и демонстрирует обратимое окисление и восстановление с электрохимическим окном около 1,4 В [56]. Другим интересным примером является мезооксирадикал 10,15,20-триарилпорфирина **26**, который чрезвычайно стабилен и подвергается обратимому одноэлектронному окислению и восстановлению с разностью между их электрохимическими потенциалами 0,70 В [57] (рис. 2в).

Схема 18:

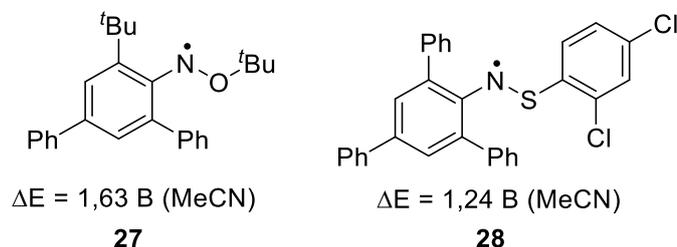


2.4 N-центрированные радикалы

Перспективными кандидатами в амбиполярные системы являются N-центрированные нейтральные радикалы (аминильные радикалы) [58]. Эффективная делокализация неспаренного электрона между атомом азота и соседним гетероатомом, несущим неподеленную пару (N, O, S), и/или полисопряженной системой, приводит к стабильным азотцентрированным радикалам [59], которые могут иметь важное значение в качестве электроактивных материалов в органических радикальных батареях.

Так, N-алкоксиариламинилы и тиоаминилы [60] устойчивы в растворах на воздухе: после выдерживания при 80 °С в бензоле в течение 10 суток выживает 80 % радикалов [61]. В качестве примеров таких радикалов можно привести **27** и **28** (Схема 19).

Схема 19:

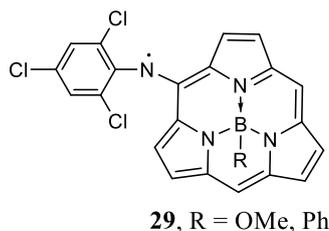


Вольтамперометрическое исследование различных тиоаминильных и N-алкоксирадикалов [61] показало химически обратимое восстановление как S-, так и O-производных, что указывает на достаточную стабильность анионных частиц. Восстановление тиоаминильных радикалов происходит при меньших катодных потенциалах. Более сильное отталкивание между соседними неподеленными парами N и O из-за меньшей длины связи N-O (по сравнению с N-S) и лучшей совместимости по размерам между орбиталями $2p_z(\text{N})$ и $2p_z(\text{O})$, чем у $2p_z(\text{N})$ и пара $3p_z(\text{S})$, препятствует восстановлению. Одноэлектронное обратимое окисление тиоаминов, напротив, протекает труднее, чем O-содержащих производных, так как способность кислородной $2p$ -орбитали стабилизировать соседний катион выше, чем у $3p(\text{S})$ -орбитали. Восстановление протекает медленнее, чем окисление (расстояние между прямым и обратным пиками при 100 мВ/с составляет (80–105 мВ) и (61–69 мВ) соответственно) в следствие большого изменения геометрии при восстановлении радикалов из-за вращения вокруг связи N-X (X=O, S), чтобы уменьшить отталкивание между неподеленными электронными парами.

Примечательно, что существенную роль в стабилизации окисленных катионов играет ^tBu-группа в *орто*-положении в ариламиинильном фрагменте [61], посредством взаимодействия через пространство между $2p_z(\text{N})$ -орбиталью и занятыми $\sigma_{\text{C-C}}$ -орбиталями соседней алкильной группы.

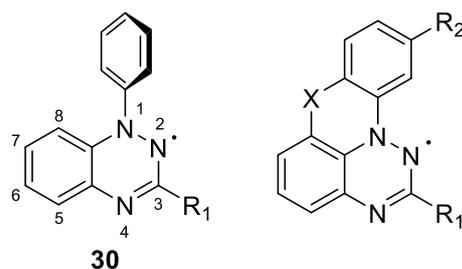
Субпорфириновые мезо-2,4,6-трихлорфениламиинильные радикалы **29** (Схема 20) стабильны на воздухе и обратимо одноэлектронно окисляются и восстанавливаются при относительно нешироком электрохимическом окне (0,8 В) [62]. Опять же, стабильность окисленных частиц объясняется сопряжением с соседним электроноизбыточным субпорфирином, тогда как расширенное π -сопряжение и электронодефицитная трихлорфенильная часть способствуют стабилизации анионов.

Схема 20:



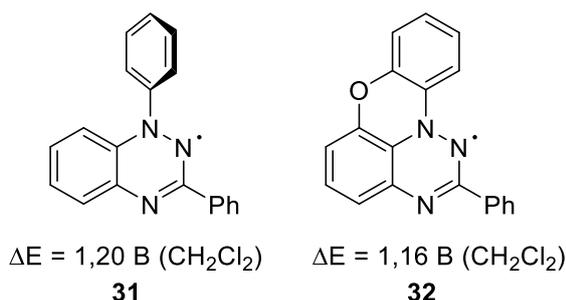
Структурно разнообразные стабильные аминильные радикалы были получены [63–70] путем функционализации исходного радикала Блеттера **30** (Схема 21). Почти все соединения проявляют обратимое окисление и восстановление. Значения потенциала хорошо коррелируют с параметрами Гаммета σ_p , если $R_1 = Ar$. Наблюдаемый почти в два раза более высокий наклон для графика E_{ox} в зависимости от σ_p , чем для E_{red} , предполагает большее влияние заместителя на ВЗМО, чем на НСМО. Значения электрохимического окна составляли около 1,0–1,2 В для всей серии [69].

Схема 21:



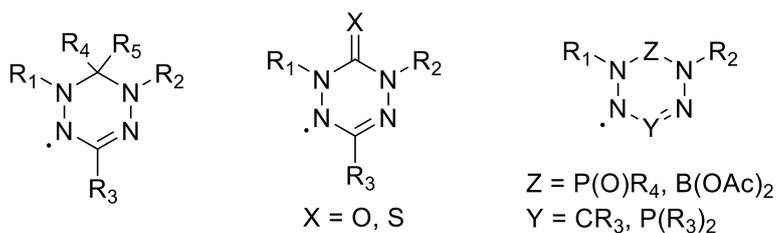
Прототипический радикал Блеттера **30** не является плоским; большой торсионный угол между π -плоскостями ограничивает делокализацию спина от N_1 . Удивительно, но уплощение за счет мостикового атома S или O (6) [71,72] слабо влияет на электрохимическое поведение радикалов, хотя достигается бóльшая делокализация неспаренного электрона. Например, введение кислородного мостика в радикал **31** даёт радикал **32** (Схема 22), потенциалы восстановления и окисления которого сдвинуты в катодную область только на 60 и 30 мВ, соответственно.

Схема 22:



Гетероциклические вердазильные радикалы (Схема 23) представляют собой единственное семейство нейтральных радикалов, чья стабильность соперничает со стабильностью нитроксильных радикалов [73]. Относительная стабильность окисленной и восстановленной форм вердазилов объясняется усиленным π -сопряжением, обеспечивающим делокализацию заряда, а также достаточной электроотрицательностью атомов азота, способствующей стабилизации анионного состояния. Редокс-свойства различных вердазилов исследованы в многочисленных работах [74–78].

Схема 23:



Первое систематическое исследование, связывающее окислительно-восстановительные свойства с молекулярным строением, было проведено для триарилвердазильных радикалов с метиленовым и карбокси мостиками, которые могут обратимо окисляться и восстанавливаться [79]. ОЗМО вердазильных радикалов представляет собой π^* -орбиталь, охватывающую четыре атома азота (Рис. 5). Одна из узловых плоскостей проходит через связь, соединяющую заместитель R_3 с вердазильным кольцом, что исключает прямое сопряжение с R_3 . Заместители R_1 и R_2 могут напрямую влиять на ОЗМО. Экспериментальные значения окислительно-восстановительного потенциала замещенных вердазилов подтверждают этот вывод.

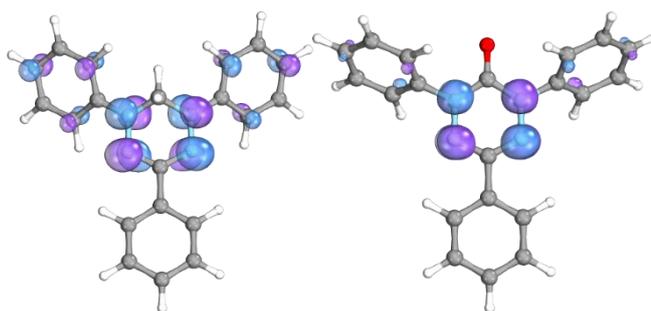
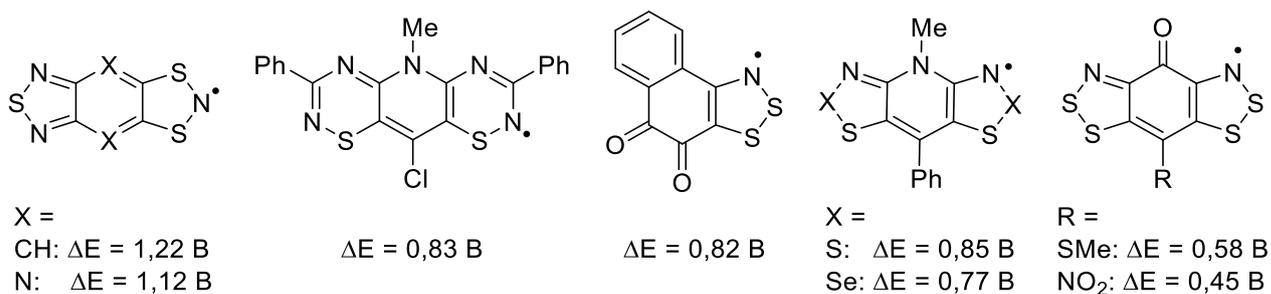


Рис. 5. ОЗМО триарилвердазильных радикалов с метиленовым и карбокси-мостиками.

Множество стабильных аминильных радикалов представляют собой гетероциклы со связью N-S(Se), немало из которых обладают амбиполярными свойствами. Несколько примеров представлены ниже [59,80–83] (Схема 24).

Схема 24:

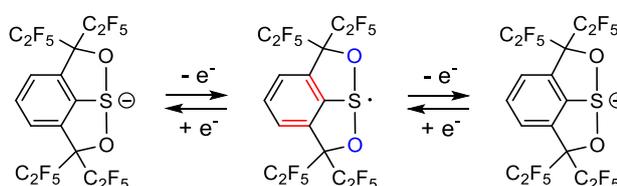


Электропроводность органических кристаллов часто анализируют по модели Хаббарда. Ключевой параметр этой модели — внутриузловое отталкивание (on-site Coulomb repulsion, U). Чем меньше эта величина, тем выше проводимость и тем вероятнее переход из состояния изолятора Мотта в проводящее состояние. Хорошей оценкой U является разность между энергией ионизации и сродством к электрону. Поскольку эта разница должна коррелировать с электрохимическим окном, в широком ряде работ о величине U судили по электрохимическим данным, хотя такой подход не лишён возражений, поскольку окружение в кристалле и растворе существенно отличаются [84].

Характерная особенность обсуждаемого класса радикалов — узкое электрохимическое окно, из чего следует, что величина U также мала. По этой причине кристаллы таких радикалов обладают хорошей электропроводностью. Также этому способствует плоская геометрия радикалов, благодаря чему они упаковываются в кристалле плотно, что способствует эффективному перекрытию орбиталей.

2.5 S-центрированные радикалы

Схема 25:



Сообщалось о необычных сульфуранильных радикалах (Схема 25), которые представляют собой гипервалентные трехкоординированные частицы с девятью валентными электронами [85]. Объемный тридентатный лиганд и возможность спиновой делокализации обеспечивают стабильность радикалов и возможность обратимого окисления и восстановления, что позволяет использовать их в радикальных батареях. С использованием обратимого окислительно-восстановительного взаимодействия между анионами (содержащими Li⁺) и катионами, была разработана литийорганическая батарея с этими соединениями в качестве катодного материала. Кроме того, была разработана полностью радикальная батарея с сульфуранильными

радикалами в качестве катода и персиллилзамещенными силильными радикалами $(t\text{Bu}_2\text{MeSi})_3\text{Si}\cdot$ в качестве анода. Стабильное циклирование и практический ЭДС $\sim 1,8$ В демонстрируют возможность использования этих материалов в безметалльных батареях.

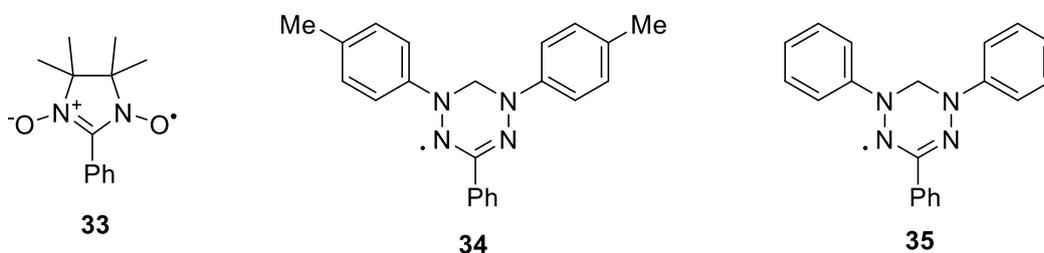
2.6 Симметричные батареи на основе амбиполярных органических радикалов

Несмотря на обилие органических радикалов, демонстрирующих обратимое окисление и восстановление в шкале времени метода ЦВА, в очень ограниченном числе работ показано успешное применение их в органической симметричной батарее. Это связано с тем, что с помощью ЦВА можно проверить стабильность редокс форм радикала только на масштабах времени порядка секунд, то есть проверить, не протекают ли быстрые химические реакции. Для успешного применения органического вещества в качестве электроактивного материала в проточной ячейке необходимо, чтобы отсутствовали и довольно медленные химические реакции. Желательно, чтобы окисленная и восстановленная формы не демонстрировали признаков гибели на протяжении дней. Разумеется, это очень трудная задача, к полному решению которой только предстоит прийти.

Первая симметричная проточная батарея была на основе полимера с пришитым радикалом **33** [86] (Схема 26) и продемонстрировала обратимую смену полюсов, что подтверждает концепцию «бесполюсной» батареи [55]. Модельное устройство обладало напряжением 1,3 В и удельной емкостью 29 Ач/кг (91 % от теоретического значения).

Предложена и исследована симметричная статическая батарея с использованием ацетонитрильных растворов 3-фенил-1,5-ди-*p*-толилвердазила **34** как в качестве катодного, так и в качестве анодного материала [87].

Схема 26:

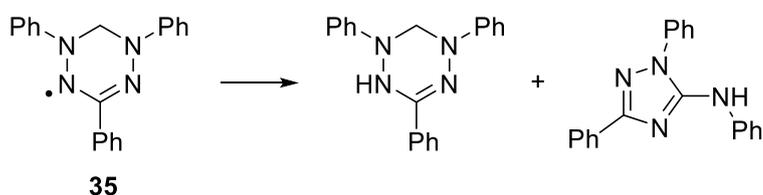


При тестировании симметричная ячейка показала напряжение 0,97 В и высокий уровень использования активных материалов при начальном заряде (98 %) и разряде (93 %), но доступная ёмкость ухудшилась до ~ 30 % к 50-ому циклу. Анализ отработанного электролита показал, что разложение анионных частиц, вероятно, является основной причиной потери

емкости. Таким образом, требуются дополнительные исследования для уменьшения разложения вердазильных радикалов при циклировании путем структурной модификации.

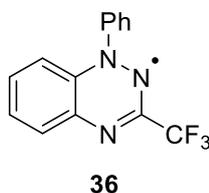
В недавней работе [88] тестировали батарею на основе очень близкого радикала **35**. Наблюдалось падение ёмкости до 55 % за 71 цикл заряд-разряда в течение 113 часов. В отличие от предыдущей рассмотренной работы, авторы в результате анализа католита и анолита, а также некоторых дополнительных исследований, приходят к выводу, что уменьшение емкости не связано с гибелью заряженных редокс форм, а с бимолекулярной реакцией исходного вердазильного радикала (Схема 27). Это подсвечивает еще одну трудность при переходе от рядовых электрохимических исследований к полноценным батареям. В последних используются концентрации на порядки больше, что драматически увеличивает скорость бимолекулярных реакций, которые ранее не были видны из-за разбавления.

Схема 27:



Авторы работы [89] получили и исследовали ряд стабильных радикалов Блеттера, многие из которых протестировали в симметричной батарее. Лучший результат показал радикал **36** (Схема 28): батарея на его основе сохранила 94 % емкости после 277 циклов заряда-разряда на протяжении 20 дней. Напряжение батареи составило 1,12 В. На данный момент, это лучший результат среди органических радикалов.

Схема 28:



3 Обсуждение результатов

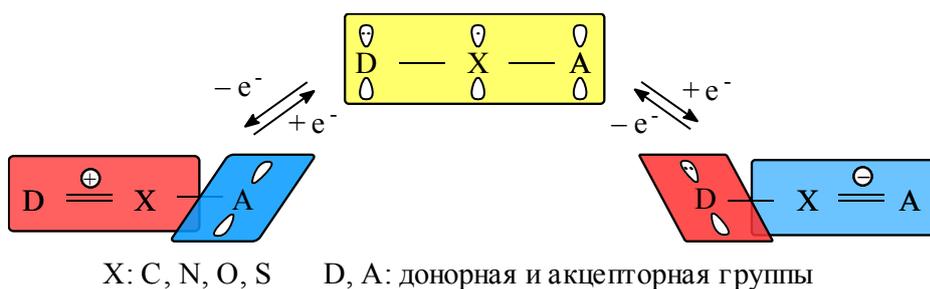
3.1 Молекулярный дизайн амбиполярных радикалов

Обзор литературы показывает, что органические радикалы могут являться перспективными кандидатами для решения задачи молекулярного дизайна амбиполярных органических соединений. Действительно, получено достаточно много радикалов, которые при окислении и восстановлении давали катионы и анионы, стабильные в масштабе времени ЦВА (то есть порядка нескольких секунд). Однако перейти на качественно более высокий уровень, на масштаб времени порядка нескольких часов, что позволило бы использовать амбиполярные молекулы в модельных проточных батареях, оказалось возможным лишь для очень ограниченного числа субстратов. Таким образом, органическим амбиполярным радикалам только предстоит стать полноценными электроактивными материалами для устройств хранения энергии.

Из литературного обзора также следует, что двумя магистральными подходами к стабилизации радикалов, а также продуктов их одноэлектронного окисления и восстановления (другими словами, их заряженных редокс-форм), являются делокализация и стерическое экранирование. Применение этих «инструментов» является необходимым, но часто недостаточным для достижения амбиполярных свойств, поэтому назрела необходимость в формулировании и экспериментальной проверке дополнительного инструментария для направленного дизайна молекул с такими свойствами.

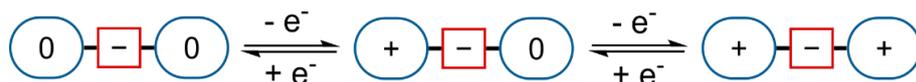
Одним из перспективных подходов является концепция динамической стабилизации, в рамках которой радикальный центр соединён с группами, способными при повороте вокруг σ -связи подстраивать своё электронное влияние (Схема 29). Благодаря этому такая группа может стабилизировать одно редокс-состояние, но, изменив диэдральный угол, как минимум не будет дестабилизировать противоположно заряженную редокс-форму (в идеальном случае, возможна и стабилизация обоих состояний). «Платой» за стабилизацию редокс-форм путем динамических конформационных изменений будет снижение скорости переноса электрона и изменение электрохимического окна, что также необходимо учитывать при дизайне структур.

Схема 29:



Другим перспективным направлением в дизайне амбиполярных структур может служить использование нейтральных смешанновалентных радикалов. Для построения таких соединений можно объединить два одинаковых фрагмента, способных одноэлектронно окисляться/восстанавливаться, а также заряженный отрицательно/положительно редокс-неактивный фрагмент для нейтрализации заряда. На примере окисляющихся фрагментов этот подход можно изобразить следующей схемой (Схема 30).

Схема 30:



Два одинаковых редокс-центра, находящихся в различных редокс состояниях, будут участвовать в различных процессах: один будет окисляться, другой – восстанавливаться. Разумно объединить редокс-активные фрагменты так, чтобы их взаимодействие было ограничено, поскольку в противном случае один окисленный/восстановленный фрагмент будет дестабилизировать второй. Наиболее «экономно» это можно сделать, расположив два фрагмента в пространстве перпендикулярно друг другу, что можно реализовать путем спиро-сочленения через заряженный центр, обеспечивающий электронейтральность исходного радикала.

Необходимо подчеркнуть, что такой подход крайне мало изучен и даже четко не сформулирован. Большинство известных смешанно-валентных систем — это малоустойчивые ион-радикалы, которые получают и исследуют *in situ*. Между тем, нейтральные смешанновалентные соединения (особенно, относящиеся к типу II по классификации Робина-Дея [90], см. ниже) представляют большой фундаментальный интерес как удобные модели для изучения внутримолекулярного переноса заряда в природных системах [91], а также весьма перспективны и для решения практических задач, например, связанных с амбиполярностью.

В данной работе будут рассмотрены и реализованы оба вышеописанных подхода к дизайну амбиполярных радикальных структур.

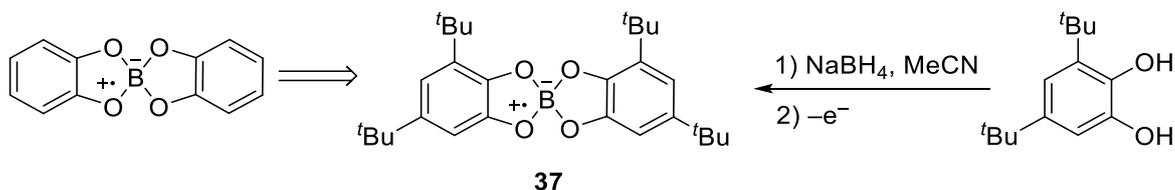
3.2 Смешанновалентные системы²

3.2.1 Логика молекулярного дизайна

В настоящем разделе рассмотрена логика предложенного в работе направленного дизайна целевых смешанновалентных структур. «Структурная эволюция» радикалов сопровождалась вольтамперометрическим экспресс-тестированием, что позволило на ранних этапах выбирать наиболее перспективное направление структурной модификации стартовых и промежуточных соединений.

Известно, что диалкоксибензолы образуют устойчивые катион-радикалы и могут быть использованы в качестве катодного материала в проточных батареях [92,93]. На основании этого в качестве редокс активной части нами был выбран пирокатехин. Он естественным образом даёт с атомом бора анион, который может быть одноэлектронно окислен до нейтрального смешанновалентного радикала **37** (Схема 31). Для предотвращения его димеризации по бензольному кольцу в структуру должны быть введены объёмные заместители, например, *трет*-бутильные группы.

Схема 31:



Анионный предшественник целевого радикала **37** легко может быть получен реакцией 3,5-дитрет-бутилпирокатехина и боргидрида натрия [94]. Для проверки устойчивости радикала, а также подбора окислителя для следующей стадии синтеза было проведено электрохимическое исследование аниона с помощью метода циклической вольтамперометрии. Для этого анион генерировали реакцией 3,5-дитрет-бутилпирокатехина и боргидрида натрия в ацетонитриле. Часть полученного раствора разбавляли ацетонитрилом и добавляли Bu_4NBF_4 в качестве фонового электролита. При невысокой скорости развёртки потенциала наблюдали необратимый пик окисления, что говорит о нестабильности целевого радикала (Рис. 6а). Можно предположить, что образующийся при окислении радикал претерпевает последующее

² При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: 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, личный вклад автора в которую был основополагающим.

химическое превращение, поскольку при увеличении скорости развёртки потенциала окисление становится обратимым (Рис. 6б).

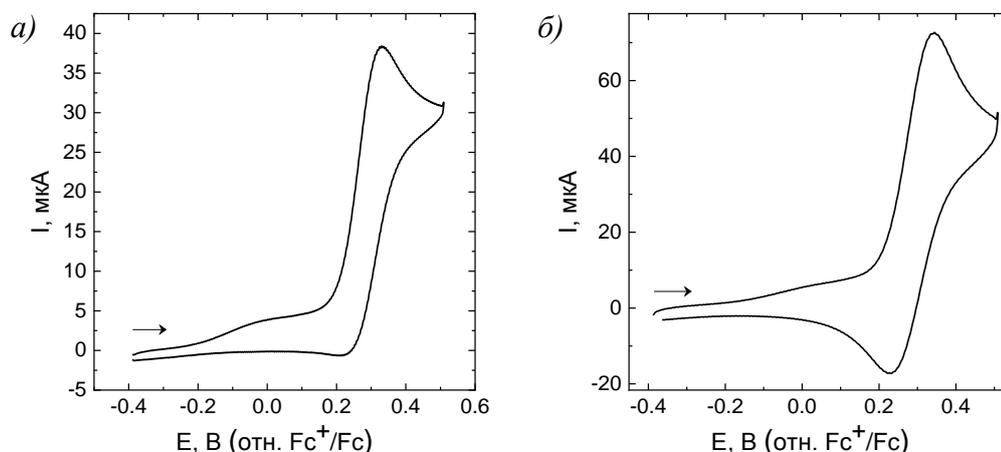
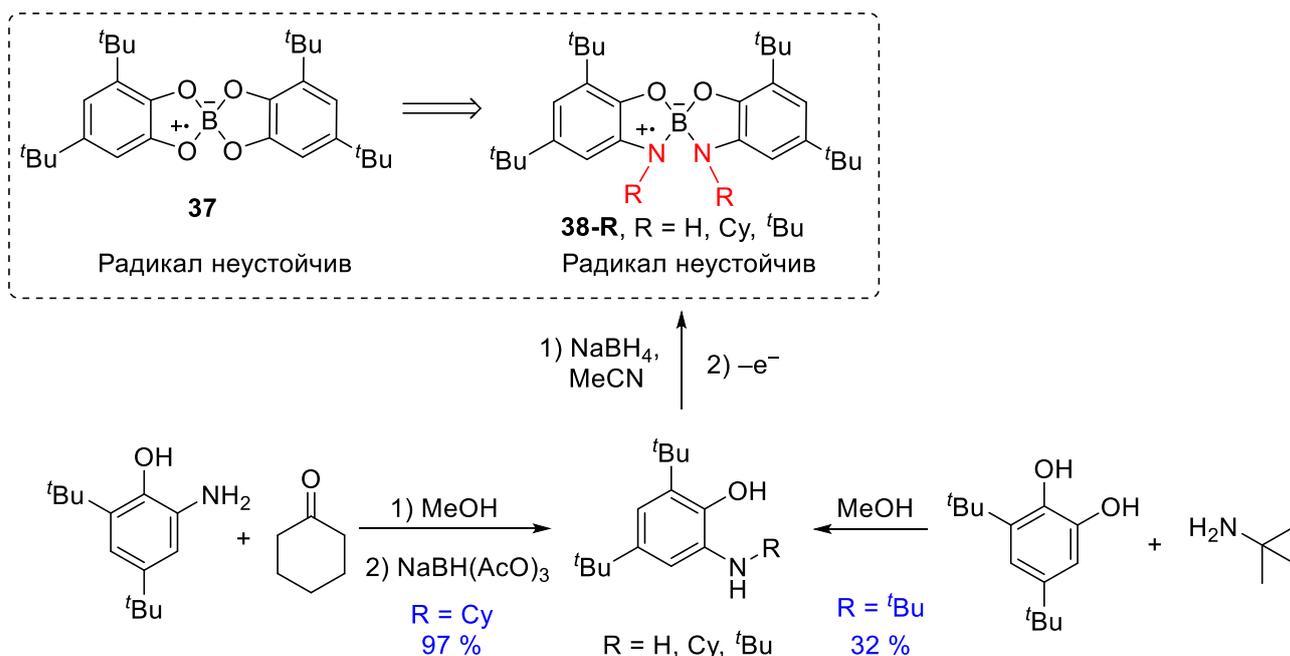


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы сгенерированного **37** при скорости развёртки потенциала 100 (а) и 500 мВ/с (б) (MeCN, Pt, 0,1 Bu₄NBF₄).

Для повышения стабильности радикала два атома кислорода в диоксибензольных фрагментах было решено заменить атомами азота (Схема 32). В результате такой замены появляется свободная валентность на атоме, несущем большую спиновую плотность. Введение дополнительных заместителей при атоме азота открывает возможность для настраивания свойств и стабилизации радикала.

Схема 32:

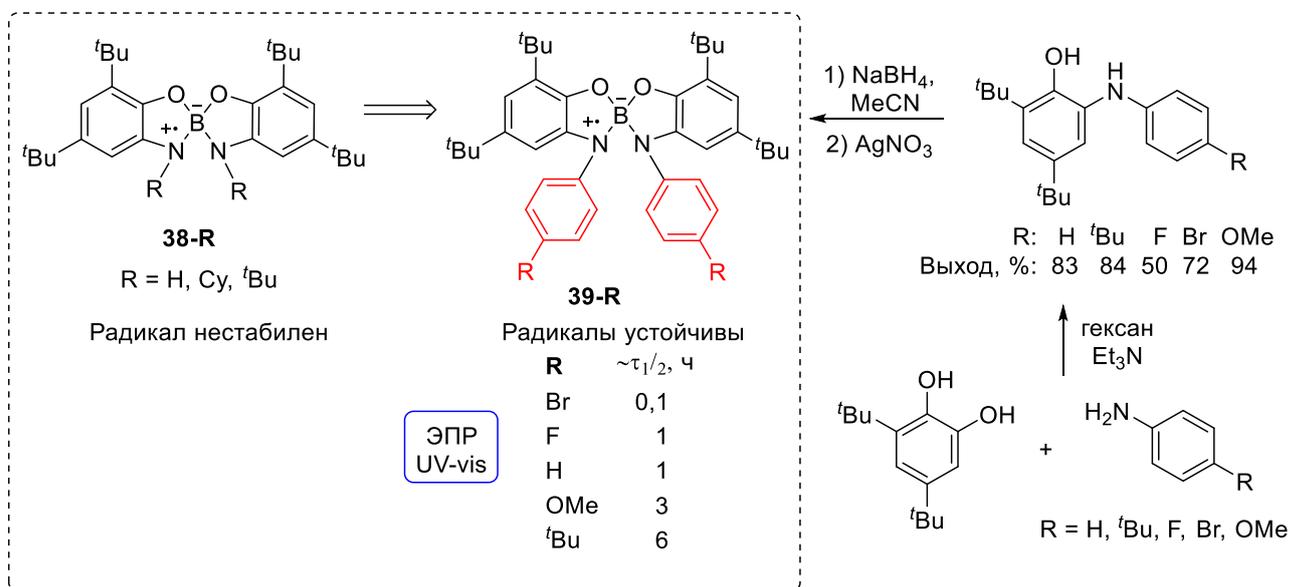


Был реализован синтетический путь к анионным прекурсорам целевых радикалов **38-R**, содержащих при атоме азота вторичную (циклогексил) и третичную (*трет*-бутил) алкильные

группы, а также атом водорода (Схема 32). Электрохимическое исследование показало нестабильность продуктов окисления этих анионов. Причиной нестабильности могут быть последующие химические превращения, такие как, например, депротонирование или отрыв алкильного катиона или радикала.

Предполагаемых химических реакций можно избежать, вводя арильные заместители при атоме азота. Для проверки этого предположения были получены ариламинофенолы и из них, реакцией с боргидридом натрия, генерировали анионы — прекурсоры соответствующих радикалов (Схема 33). Последующее *one-pot* окисление солью серебра позволило получить достаточно устойчивые смешанновалентные радикалы. После добавления нитрата серебра из ацетонитрильной реакционной смеси радикалы экстрагировали гексаном. В зависимости от заместителя в фенильном ядре в растворе время их жизни составляло от десятков минут до нескольких часов. По возрастанию стабильности их можно выстроить в следующий ряд: Br < F ≈ Н < OMe < ^tBu. В индивидуальном виде, к сожалению, выделить эти радикалы нельзя, поскольку они погибают при упаривании раствора. Разумно предположить, что в этом случае они гибнут в результате бимолекулярной реакции, которая многократно ускоряется при концентрировании.

Схема 33:



Хотя все радикалы устойчивы в шкале времени ЦВА (в том числе и для R = H, см. Рис. 7), их последующее окисление необратимо на больших и средних скоростях развертки потенциала (0,1–5 В/с). При низких скоростях развертки обратимость улучшается, что свидетельствует о протекании обратимой химической реакции с участием катиона, образующегося после переноса электрона. Качественно такое поведение сохраняется для всех протестированных

заместителей в арильном фрагменте: H, ^tBu, F, Br, OMe, т.е. эта серия радикалов не обладает амбиполярностью.

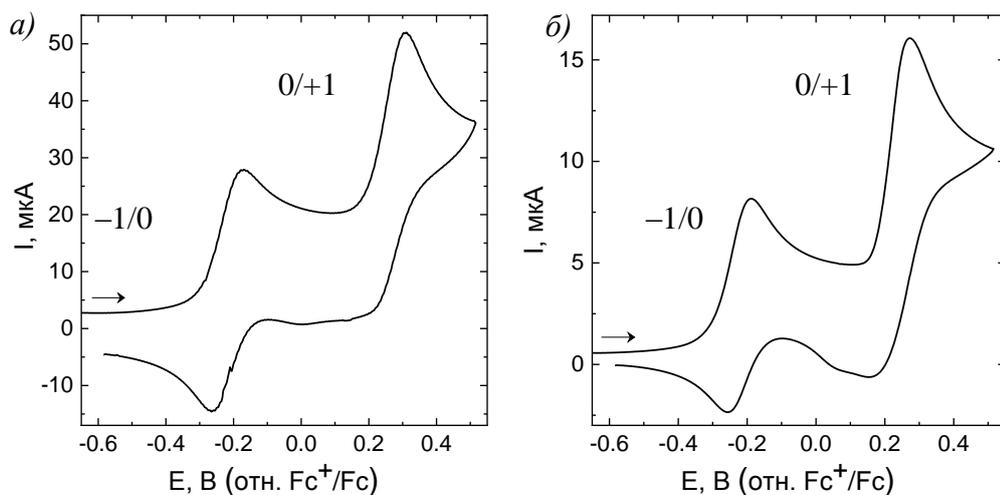
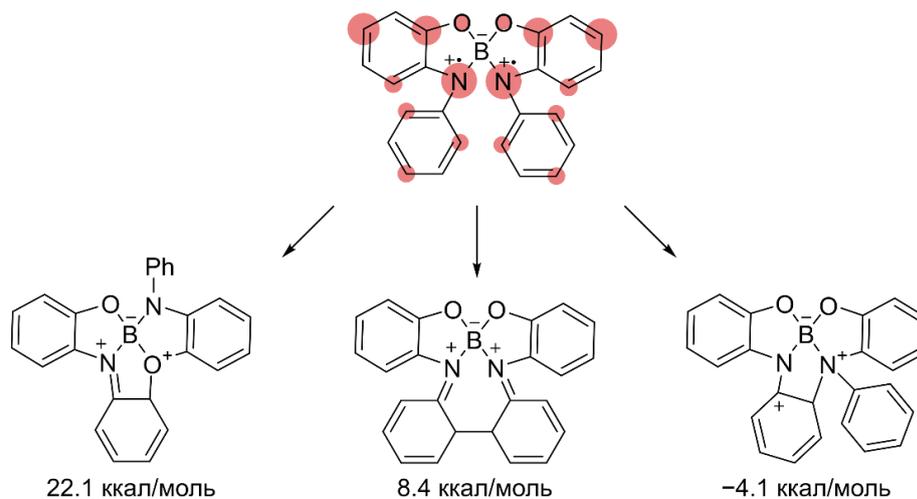


Рис. 7. Циклические вольтамперограммы **39-H** при скорости развёртки потенциала 500 (а) и 25 мВ/с (б) (MeCN, Pt, 0,1 М Bu₄NBF₄).

Схема 34:

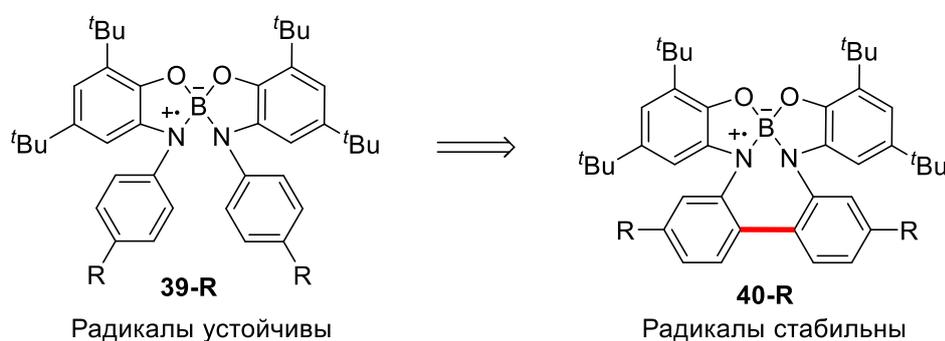


Была сделана попытка понять причины неустойчивости катионов. Можно предположить, что окисляется второй (неокисленный) аминфенольный фрагмент, что приводит к би-радикалу. Наиболее вероятно, что следующая за переносом электрона обратимая химическая реакция — это внутримолекулярная рекомбинация радикалов. Распределение спиновой плотности в катион-бирадикале схематично представлено ниже (Схема 34). Учитывая это распределение, были предложены несколько возможных направлений рекомбинации. Их энергетику оценили квантовохимически в рамках теории функционала плотности композитным методом

РВЕh-3с [95]. Одна из предложенных реакций действительно оказалась термодинамически выгодной ($\Delta E = -4,1$ ккал/моль), а значит именно она может служить причиной неустойчивости бирадикала, что приводит к наблюдаемой неполной обратимости окисления.

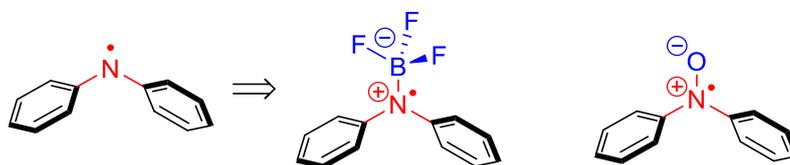
Для подавления этой реакции было решено объединить два бензольных кольца в один бифенильный фрагмент (Схема 35). Образование связи между бензольными кольцами выводит их из сопряжения, благодаря чему спиновая плотность на них становится практически равной нулю. Предложенная модификация действительно привела к получению искомого устойчивого амбиполярного радикала.

Схема 35:



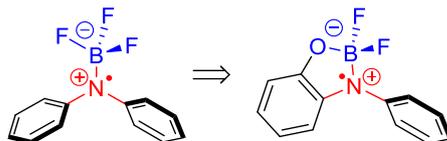
К предложенной структуре **40-R** можно прийти и альтернативным путём, если начинать молекулярную эволюцию с диариламинильного радикала (Схема 36). Такой радикал, разумеется, нестабилен и легко димеризуется, например, с образованием тетраарилгидразинов. Реакционную способность радикала можно уменьшить, образовав аддукт с кислотой Льюиса, например BF_3 , и, тем самым, стерически экранировав спиновую плотность на атоме азота. Структура аддукта напоминает нитроксильные радикалы, хотя в этом случае радикал стабилизирован другим фактором.

Схема 36:



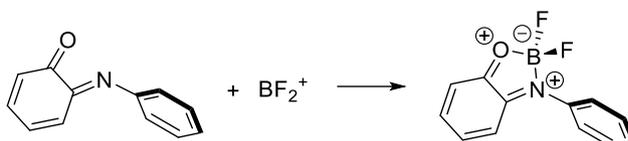
Согласно квантовохимическим расчётам (РВЕh-3с), связь В–N в аддукте недостаточно прочная и разрывается при окислении. Для стабилизации окисленной формы можно создать кислородный мостик (Схема 37), который не только стабилизирует окисленную форму за счёт мезомерного донирования, но и дополнительно удерживает атом бора, что препятствует диссоциации связи В–N. И действительно, согласно квантовохимическим расчётам окисленная форма становится более стабильной.

Схема 37:



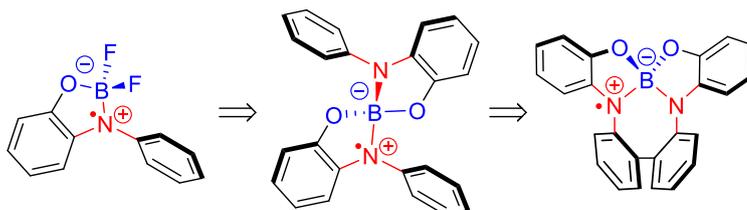
Однако дальнейшее окисление радикала до катиона вряд ли приведет к устойчивой частице. Молекулу можно рассматривать как результат взаимодействия кислоты Льюиса BF_2^+ с имином *орто*-бензохинона (Схема 38). Последний является слабым основанием Льюиса, поэтому в таком аддукте связи B–N и B–O слабые, в результате чего они могут легко диссоциировать, например, в результате нуклеофильной атаки по атому бора. С другой стороны, имин *орто*-бензохинона сильно активирован кислотой Льюиса, поэтому нуклеофильная атака возможна и по ароматической системе.

Схема 38:



Таким образом, следует избежать второго окисления аминифенольного фрагмента. Этого легко достичь, заменив два атома фтора на аналогичный аминифенольный фрагмент (Схема 39), в результате чего мы получим знакомую нам структуру, которую, как уже было показано, необходимо модифицировать, образовав бифенильный мостик.

Схема 39:



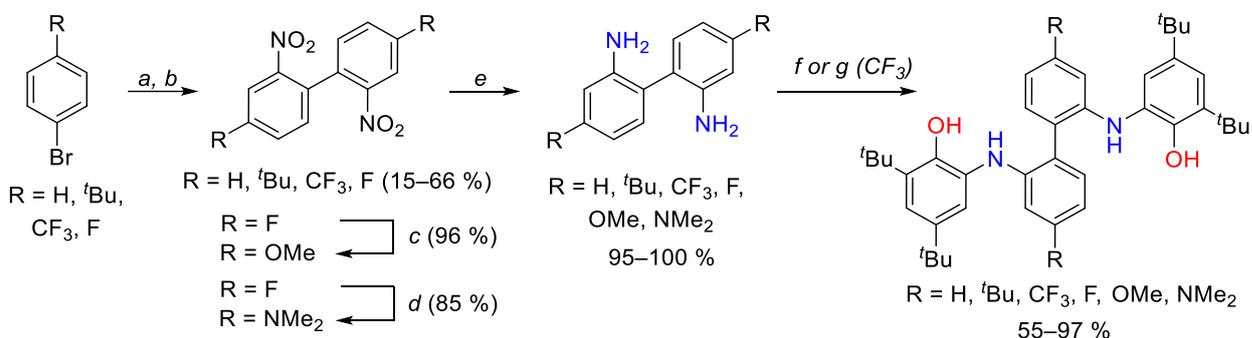
3.2.2 Синтез нейтральных смешанновалентных радикалов **40-R**

Серия радикалов с различными заместителями в бифенильном фрагменте была получена с использованием следующей синтетической последовательности (Схема 40).

Бромбензол и 4-фторбромбензол нитруются неселективно, каждый из них даёт два изомера в различных соотношениях, которые сложно полностью разделить. По этой причине в обоих случаях в реакцию Ульмана вводили смесь изомеров. Изомеры с бромом в *орто*-положении относительно нитрогруппы являются более активными в реакции сочетания, поэтому

в использованных условиях реагировали только они. Это позволило получить целевые 2,2'-динитробифенил и 4,4'-дифтор-2,2'-динитробифенил в чистом виде.

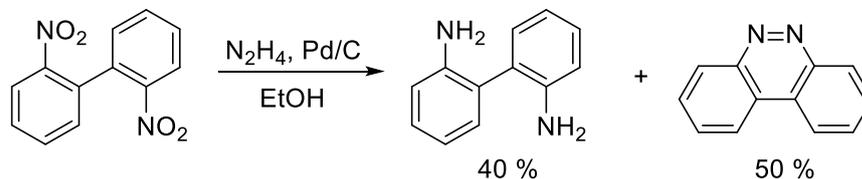
Схема 40:



a) $\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$; b) Cu, DMF ; c) $\text{MeOH, K}_2\text{CO}_3$; d) $\text{NMe}_2\text{H}\cdot\text{HCl, K}_2\text{CO}_3, \text{DMSO}$; e) Sn, HCl, EtOH ; f) 3,5-дитрет-бутилпирокатехин, NEt_3 , гексан; g) 3,5-дитрет-бутилпирокатехин, TsOH, PhMe

Восстановление оловом в соляной кислоте протекает быстро и с высокими выходами. Во всех случаях продукт после выделения из реакционной смеси использовали в следующей стадии синтеза без дополнительной очистки. Интересно, что восстановление 2,2'-динитробифенила гидразином на палладии дает с выходом 50 % бензо[с]циннолин, который далее не гидрируется до целевого диамина (Схема 41).

Схема 41:



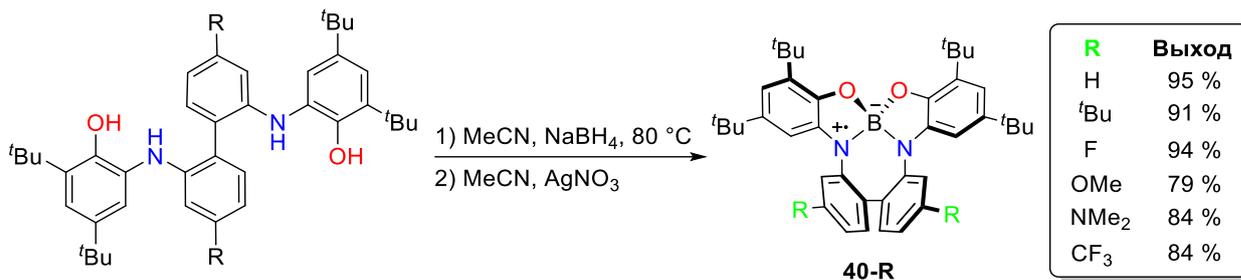
Аналогичный побочный продукт образуется и при восстановлении оловом 2,2'-динитро-4,4'-дифторметилбифенила (5 %, по данным ЯМР ^{19}F). Анализ реакционной смеси с помощью ГХ-МС показал, что избыток олова не уменьшает количество этого побочного продукта, то есть он не может быть восстановлен до целевого диамина в условиях реакции.

Конденсация анилинов с 3,5-дитрет-бутилпирокатехином очень чувствительна к электронным свойствам заместителей в анилине. Донорные заместители облегчают реакцию, в то время как акцепторные — замедляют. Так, конденсация пирокатехина с 2,2'-диаминобифенилом проходит за ночь при комнатной температуре, а в случае 4,4'-дифтор-2,2'-диаминобифенила — за две недели при кипячении. 4,4'-дифтор-2,2'-диаминобифенил при кипячении в толуоле арилируется только по одной аминогруппе. В случае анилинов с акцепторными заместителями, более эффективен оказался кислотный катализ, поэтому 4,4'-дифторметил-

2,2'-диаминобифенил конденсировали с пирокатехином в присутствии *para*-толуолсульфокислоты.

Все полученные аминофенолы были превращены с высокими выходами в соответствующие стабильные радикалы реакцией с боргидридом натрия и последующим *one-pot* окислением нитратом серебра (Схема 42). Важно подчеркнуть, что методику легко масштабировать. Так, например, радикал **40-tBu** был успешно получен в граммовых количествах.

Схема 42:



3.2.3 Исследование стабильности радикалов **40-R**

Полученные радикалы представляют собой кристаллические вещества, устойчивые при комнатной температуре. Образцы веществ после хранения в течение месяцев не демонстрировали никаких признаков гибели. Радикалы растворимы в широком наборе растворителей, как полярных (ацетонитрил, пропиленкарбонат, хлороформ), так и неполярных (гексан, толуол, бензол). Исключение составляет радикал **40-NMe₂**, который растворяется только в хлорированных углеводородах (CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄). В растворе радикалы чувствительны к нуклеофилам, таким, как вода и спирты. На стабильность также влияет материал сосуда, в котором находится раствор радикала. В стеклянной таре радикалы гибнут быстрее, чем, например, в тефлоновой или полипропиленовой. Причиной тому, вероятно, служат свободные SiOH группы и/или адсорбированная на поверхности стекла вода.

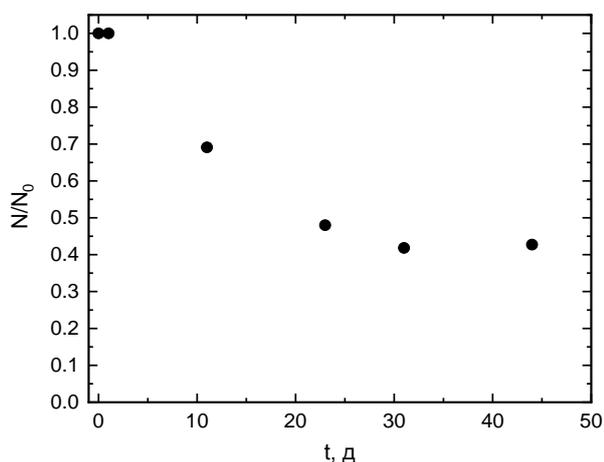


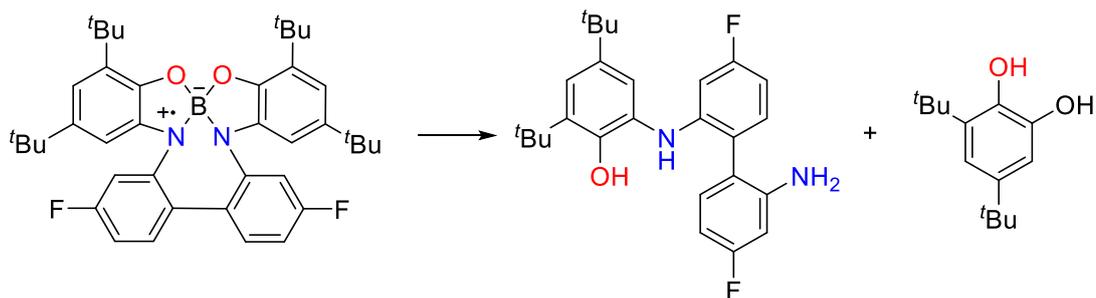
Рис. 8. Зависимость доли числа радикалов **40-Н** в гексановом растворе от времени.

Нами была исследована стабильность **40-Н** в гексане в тefлоновой ёмкости. Раствор хранился при комнатной температуре в сухом боксе. Периодически в течение полутора месяцев из него отбирали пробу и определяли количество радикальных частиц в ней методом ЭПР. Зависимость доли радикальных частиц от числа в изначальном растворе от времени представлена на Рис. 8. Можно видеть, что число радикальных частиц убывает примерно в два раза за три недели, после чего остается практически постоянным. Вероятно, убыль радикалов вызвана реакцией с некоторыми примесями, например водой, которые постепенно расходуются, поскольку доля частиц выходит на плато.

Таким образом, результаты исследования стабильности радикалов показывают, что в течение суток радикал не демонстрирует признаков гибели. Следовательно, за время исследования радикалов в растворе различными методами (ЭПР, ЦВА и УФ-виз-ИК, см. ниже), составляющее не более нескольких часов, не образуются продукты гибели радикалов в количестве, которое могло бы повлиять на результаты измерений.

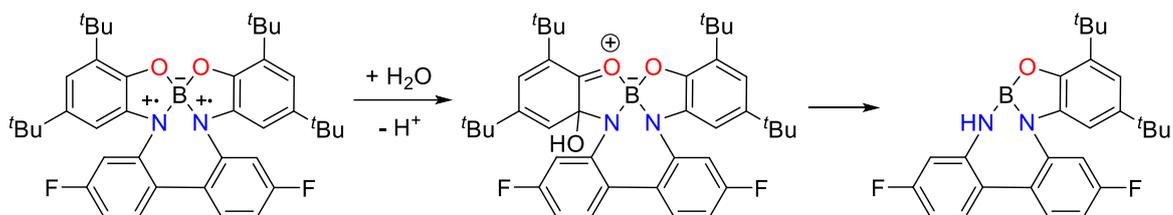
Результаты, полученные при анализе раствора несколько менее устойчивого радикала **40-F** в хлороформе, который хранился на воздухе в стеклянной таре в течение 11 дней, дают представление о возможных реакциях, ведущих к гибели радикалов **40-R**. Согласно результатам ГХМС, этот раствор содержал значительные количества веществ, представленных ниже (Схема 43).

Схема 43



Интересно, что один из продуктов — интермедиат в реакции арилирования 2,2'-диамино-4,4'-дифторбифенила 3,5-дипрет-бутилпирокатехином, что может свидетельствовать о протекании «ретро-реакции», ключевой стадией которой, предположительно, являются реакции на схеме ниже (Схема 44).

Схема 44



В случае растворов радикалов **40-H** и **40-tBu** в подобных условиях, аналогичные продукты не были обнаружены, т.е. соединения устойчивы. Вероятно, предложенная реакция ускоряется введением акцепторного заместителя, поскольку важна электрофильность молекулы.

Напомним, что растворы радикалов **39-R** с изолированными фенильными группами вместо бифенильного мостика разлагаются в течении от нескольких минут до нескольких часов (см. выше Схему 33). Таким образом, можно сделать вывод, что бифенильный фрагмент является ключевым элементом стабилизации и радикала, и его окисленной формы.

3.2.4 Исследование структуры радикалов **40-R**

Пригодные для рентгеноструктурного анализа образцы **40-tBu** и **40-H** были получены диффузией паров ацетонитрила в толуольный раствор радикалов. В случае **40-NMe₂**, использовали диффузию паров гексана в раствор радикала в хлороформе. Все радикалы кристаллизуются в виде рацематов (Рис. 9). Во всех структурах присутствуют два практически плоских и почти строго ортогональных (угол между плоскостями составляет 84–85 °) аминифенольных фрагмента. Двугранный угол между ароматическими кольцами в бифенильном фрагменте ра-

вен 37° в **40-^tBu**, 41° в **40-H** и 44° в **40-NMe₂**. Двугранные углы CNCC (определяющие сопряжение между атомом N и бифенильным фрагментом) для «окисленной» и «нейтральной» половин молекулы различны: 58° и 75° (**40-H**), 66° и 65° (**40-^tBu**), 77° и 81° (**40-NMe₂**). Возможно, значительная разница в двугранных углах CNCC в **40-H** обусловлена межмолекулярным π -стэкингом (Рис. 9а). Примечательно, что большие двугранные углы CNCC минимизируют делокализацию спина по бифенильному фрагменту, что согласуется с данными ЭПР (см. ниже).

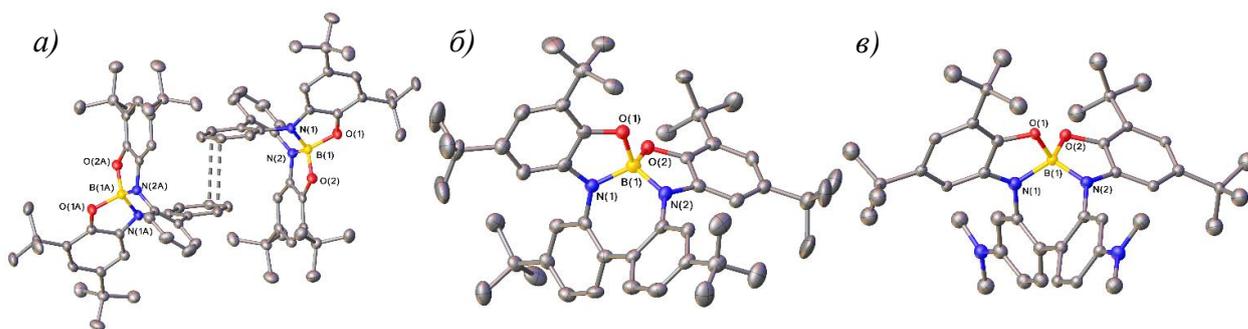


Рис. 9. π -Стэкинг димер в кристалле **40-H** (а); радикалы **40-^tBu** (б) и **40-NMe₂** (в) в представлении атомов как термических эллипсоидов с $p = 50\%$.

Интересно отметить, что в кристаллической форме структура всех исследованных радикалов является несимметричной. Длины связей В–О и В–N в одном аминифенольном фрагменте на $0,1 \text{ \AA}$ больше, чем в другом аминифенольном фрагменте. Результаты расчетов методом DFT (PBEh-3c, UKS, SMD(MeCN)) согласуются с экспериментальными значениями (Рис. 10). Из этого следует, что спиновая плотность делокализована только по одному аминифенольному фрагменту, что также согласуется с результатами расчётов DFT. Незначительная спиновая плотность присутствует на атомах кислорода и азота второго аминифенольного фрагмента за счёт гиперконъюгации с σ -связями В–О и В–N. Такое распределение спиновой плотности ожидаемо, поскольку аминифенольные фрагменты расположены перпендикулярно относительно друг друга, что препятствует делокализации неспаренного электрона по двум фрагментам. Таким образом, радикал состоит из двух «половинок», находящихся в разных редокс-состояниях, т.е. он может быть отнесен к классу смешанновалентных соединений. Интересно, что согласно расчётам в восстановленной форме радикалов длины связей выравниваются, а ВЗМО делокализована по двум половинкам.

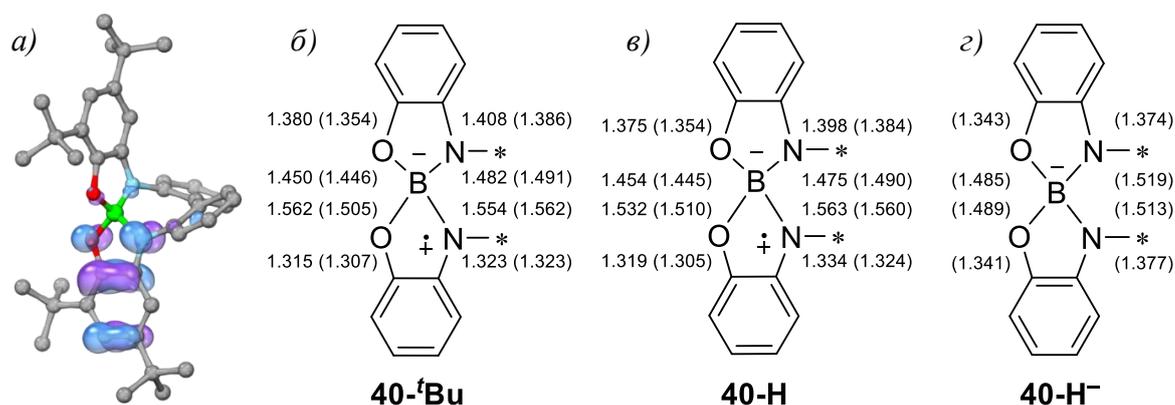


Рис. 10. Распределение спиновой плотности (а), длины связей в радикале **40-tBu** (б), **40-H** (в) и в восстановленной форме радикала **40-H** (г) по данным PCA и DFT расчетов (PBEh-3с, UKS SMD(MeCN), приведены в скобках).

3.2.5 ЭПР исследование радикалов **40-R**

Интересно, что согласно данным спектроскопии ЭПР атомы азота в радикалах **40-R** оказались неразличимы. Из моделирования ЭПР спектров следует, что расщепление происходит на двух эквивалентных атомах ^{14}N , одном атоме $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ и двух эквивалентных атомах ^1H обоих аминифенольных фрагментов (Рис. 11а).

Согласно проведенным нами DFT расчетам, энергия Гиббса переходного состояния для переноса электрона с одного аминифенольного фрагмента на другой в газовой фазе составляет всего 2,4 ккал/моль, что соответствует константе скорости порядка 10^{11} c^{-1} . Поскольку характерное время этого процесса на порядки меньше характерного времени метода ЭПР (10^{-9} c), то в спектре ЭПР действительно может наблюдаться усредненная картина. Следовательно, полученный радикал является вырожденным смешанновалентным соединением с быстрым переносом электрона между частями, что соответствует классу II по классификации Робина-Дея.

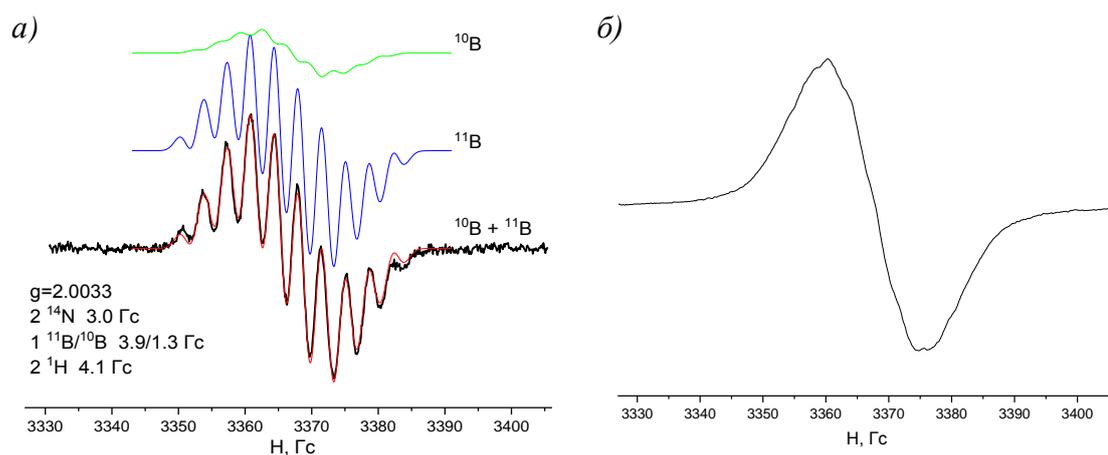


Рис. 11. Экспериментальный (черный) и модельный (красный, параметры моделирования указаны на вставке) спектры ЭПР радикала **40-Bu** в ацетонитриле (а) и гексане (б).

Для исследования скорости внутримолекулярного переноса электрона была зарегистрирована серия спектров ЭПР в интервале температур 163–293 К с шагом 10 К с образца **40-Bu** (0.17 мМ) в смеси ацетон:MeCN=12:1 (Рис. 12).

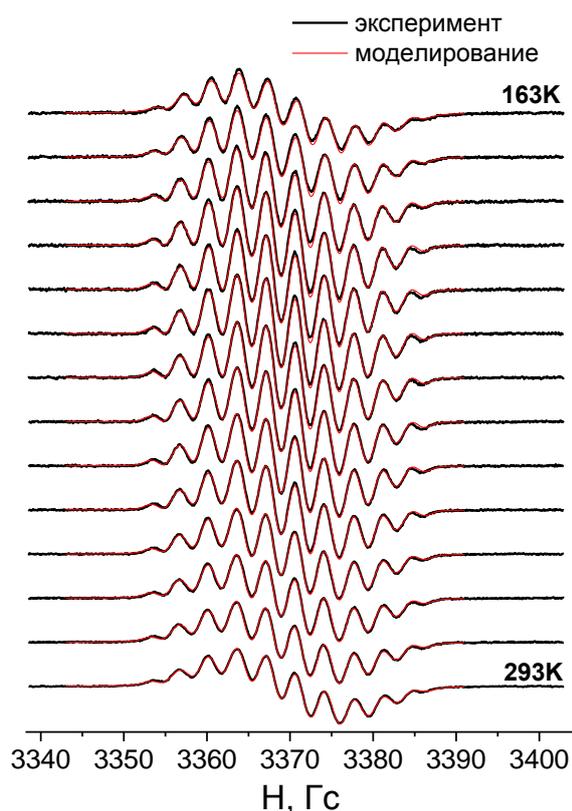


Рис. 12. Экспериментальные (черные) и модельные (красные) спектры ЭПР **40-Bu** в смеси ацетон:MeCN 12:1 в интервале температур of 163–293 К с шагом 10 К.

При снижении температуры скорость переноса электрона снижается, в результате чего можно ожидать сначала уширение пиков, а затем превращение в спектр, соответствующий

локализации неспаренного электрона только на одной половинке [96]. Однако, во всём интервале температур форма спектра сохраняется, следовательно скорость переноса электрона остаётся очень высокой, что свидетельствует об очень небольшом барьере переноса электрона.

Интересно, что при уменьшении температуры от 293 до 213 К ширина линий уменьшается. Это может быть связано с ослаблением спин-вращательного взаимодействия [97]. Последующее охлаждение в интервале 213→163 К приводит к уширению линий, что может быть обусловлено еще большим замедлением вращения радикалов и, как следствие, неполным усреднением анизотропии *g*-тензора. Также некоторый вклад может вносить замедление скорости переноса электрона.

Согласно DFT расчётам (PBEh-3с), в переходном состоянии структура становится симметричной и спиновая плотность делокализована по двум половинкам (Рис. 13). Делокализация осуществляется посредством спиро сопряжения π -орбиталей двух половинок: однократно занятой на одной половинке и двукратно занятой на второй. Вероятно, возможность такого сопряжения является одним из факторов, обуславливающих очень высокую скорость внутримолекулярного переноса электрона, наряду с малыми изменениями геометрии и отсутствием противоиона.

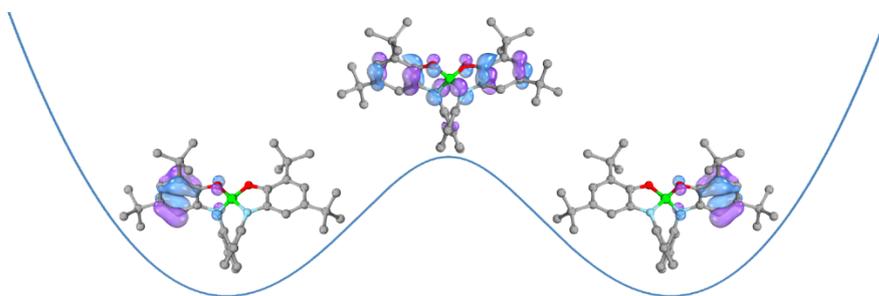


Рис. 13. ОЗМО, рассчитанные методом PBEh-3с, для основного состояния и переходного состояния переноса электрона в радикале **40-H**.

Природа заместителя в бифенильном фрагменте практически не оказывает влияние на спектр ЭПР (Таблица 1), что указывает на практически полное отсутствие вклада этого фрагмента в распределение спиновой плотности. Частичное дейтерирование радикала **40-^tBu** в бифенильном фрагменте (в *орто*- и *пара* положениях к атому азота) также не влияет ни на форму спектра ЭПР, ни на ширину линий, что дополнительно свидетельствует об отсутствии спиновой плотности на этом фрагменте, что согласуется с результатами расчетов (см. Рис. 10).

Необычно то, что вид спектра ЭПР сильно зависит от полярности среды. В полярных растворителях, таких как ацетонитрил, пропиленкарбонат и хлороформ, спектр имеет вид, представленный на Рис. 11а. Однако в неполярных растворителях, таких как толуол, бензол,

гексан и CCl_4 , спектр представляет собой широкий синглет (Рис. 11б). Природа данного явления не ясна. Ассоциация радикалов в неполярных растворителях как возможная причина этого явления маловероятна, так как сильное разбавление не влияет на форму спектра и g -фактор. Спектры ЭПР в бензоле и бензоле- d^6 также были идентичны, что исключает диффузию ядерных спинов или дипольное взаимодействие с протонами растворителя.

Таблица 1. Значения констант сверхтонкого взаимодействия и g -фактора, использованные для моделирования экспериментальных спектров ЭПР радикалов **40-R** в ацетонитриле.

40-R, R =	$a^{14\text{N}}$	$a^1\text{H}$	$a^{11\text{B}}$	g
H	3.0	4.1	3.8	2.0033
^tBu	3.0 2.9*	4.1 4.2*	3.9 3.7*	2.0033 2.0037*
F	3.1	4.2	3.5	2.0034
OMe	3.0	4.1	3.9	2.0035
NMe₂	2.9*	4.0*	3.8*	2.0037*
CF₃	3.0	3.9	3.7	2.0038

* в хлороформе

3.2.6 Электронная структура радикалов **40-R**

Важная особенность структуры новых радикалов — наличие трёх практически ортогональных друг другу фрагментов (два аминифенольных и бифенильный), вследствие чего они слабо взаимодействуют друг с другом. Такое строение является причиной некоторых особенностей электронной структуры радикалов. В частности, они относятся к достаточно редкой категории соединений, которые принято называть «non-Aufbau radicals» [1,2,98]. В полученных радикалах формально нарушается принцип «Aufbau»: ОЗМО обладает меньшей энергией, чем ВЗМО. Это нарушение иногда называют формальным: если электронная структура описана с помощью одноэлектронных, а не двухэлектронных орбиталей, то в рамках α - и β -орбиталей в отдельности нарушений в заполнении их электронами нет. Наличие ОЗМО-ВЗМО инверсии часто связывают со стабилизацией радикалов [99].

Граничные молекулярные орбитали и их энергии из DFT расчётов (PBEh-3C, SMD(MeCN)) для радикала **40-^tBu** представлены на Рис. 14. ОЗМО (заполненная α -орбиталь, которой соответствует, то есть имеет схожее пространственное распределение, незаполненная β -орбиталь) локализована на одном аминифенольном фрагменте, а ВЗМО локализована на другом аминифенольном фрагменте и имеет энергию, превышающую энергию ОЗМО. Качественно картина аналогична и для радикалов **40-H**, **40-F** и **40-CF₃**.

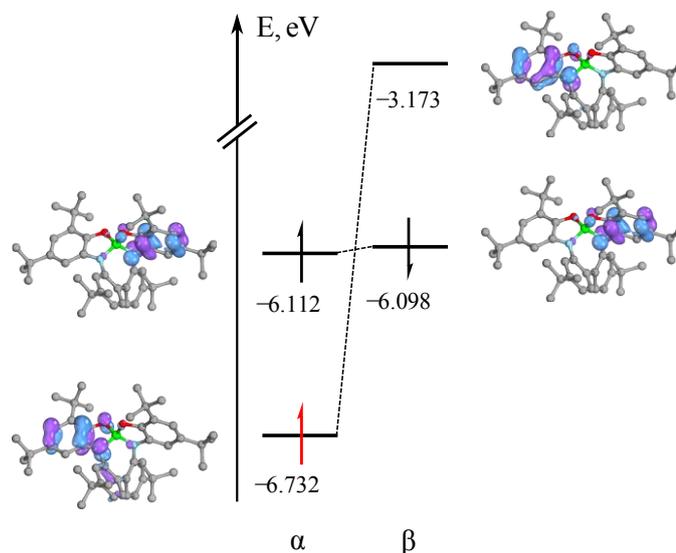


Рис. 14. Граничные орбитали радикала **40-Bu** (PBEh-3C, UKS, SMD(MeCN)).

Качественно причины возникновения инверсии положения ВЗМО-ОЗМО можно понять с помощью упрощенного примера на Рис. 15. Изначально у нас есть две одинаковые половинки. Одну из них одноэлектронно окислили, из-за чего энергия орбитали понизилась. Таким образом, энергия ОЗМО этой половинки стала меньше, чем энергия ВЗМО другой половинки. Затем две половинки объединили в одну спиро-сочлененную молекулу. Если бы однократно и двукратно занятые орбитали объединённых фрагментов эффективно взаимодействовали друг с другом, то они бы образовали две новые орбитали с привычным порядком заселенностей: двукратно занятая с меньшей энергией и однократно занятая с большей энергией. Однако, взаимодействие этих орбиталей неэффективно по причинам, подробно рассмотренным в следующем разделе на стр. 61. Вследствие этого их энергии изменяются слабо и сохраняется «инвертированный» порядок.

Кажется, что для устранения инверсии заселенности молекуле достаточно было бы без изменения геометрии перенести электрон с неокисленного фрагмента, где локализовано более высоко лежащее ВЗМО, на окисленный фрагмент, где локализовано более низколежащее ОЗМО. Однако, при таком переносе электрона получится возбуждённое состояние. Действительно, после вертикального переноса электрона на окисленный фрагмент, мы получим неокисленный фрагмент, но с неоптимальной геометрией (геометрия окисленного фрагмента). Также неоптимальной будет и геометрия окисленного фрагмента, поэтому такое заселение орбиталей электронами имеет большую энергию.

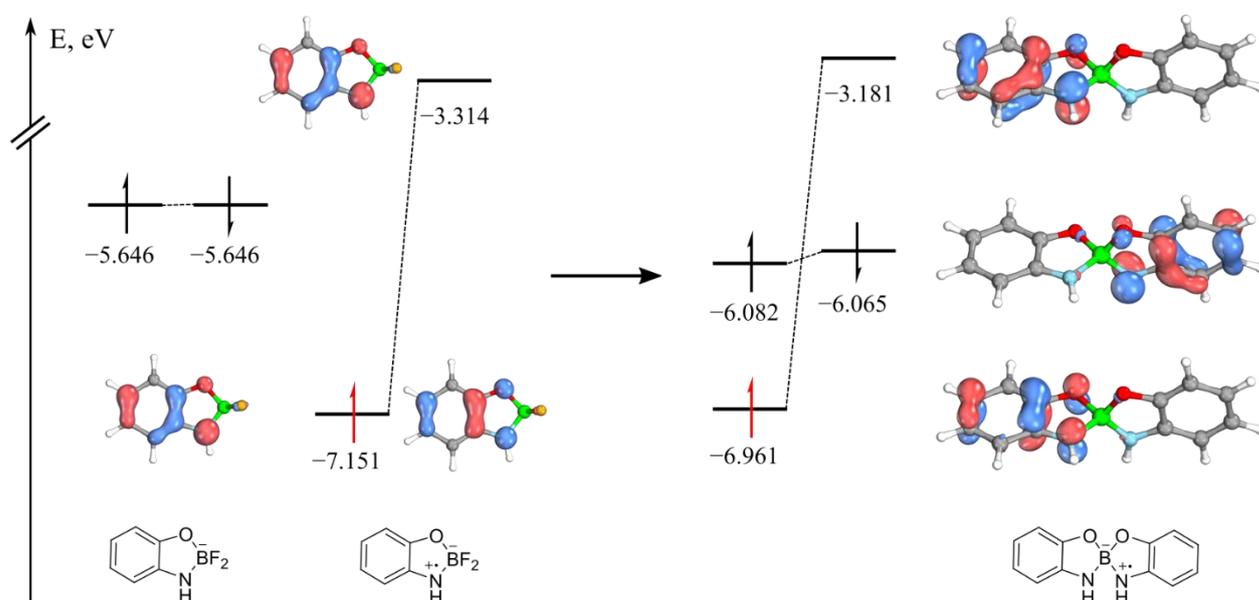


Рис. 15. Граничные орбитали модельной (PBEh-3C, UKS, SMD(MeCN)).

Поскольку бифенильный фрагмент ортогонален двум аминфенольным группам, энергии его орбиталей можно настраивать независимо, путем введения различных заместителей. На Рис. 16 приведены граничные орбитали радикалов **40-OMe** и **40-NMe₂**. Введение донорных заместителей повышает энергии орбиталей бифенильного фрагмента, в результате чего еще одна (**40-OMe**) или две (**40-NMe₂**) заполненные орбитали становятся выше по энергии, чем ОЗМО. «Глубина» инверсии ОЗМО-ВЗМО, то есть разница между энергиями ВЗМО и ОЗМО, при этом существенно возрастает от 0,66 эВ для **40-H** до 0,92 эВ для **40-NMe₂**. Важно отметить, что нам удалось получить экспериментальное подтверждение наличия ОЗМО-ВЗМО инверсии в новых радикалах (см. ниже на стр. 57), что встречается в литературе крайне редко.

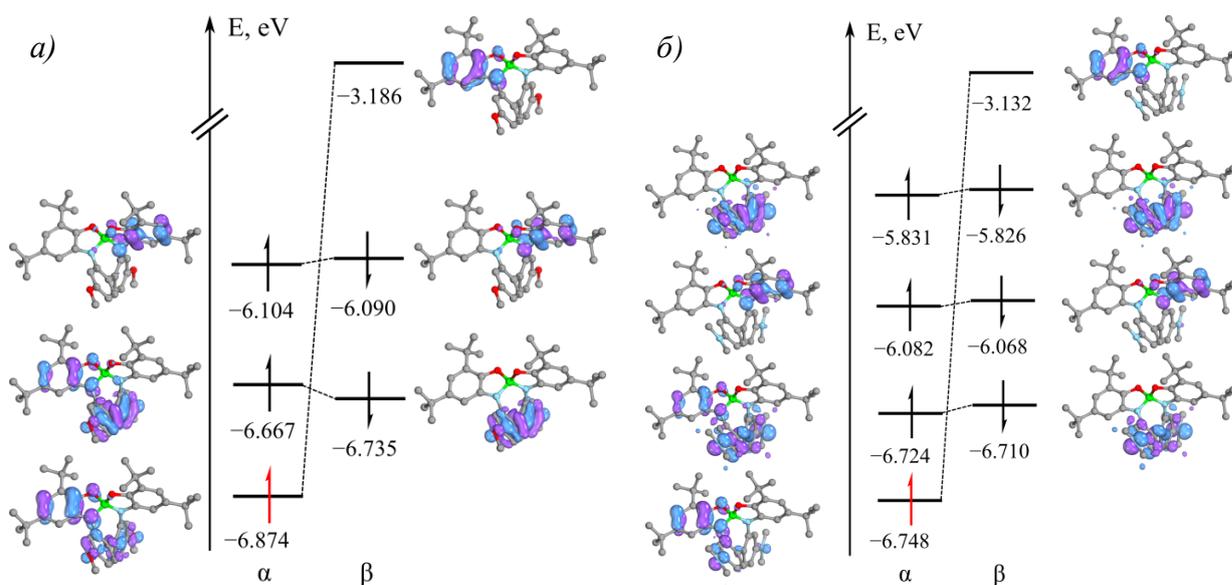


Рис. 16. Граничные орбитали радикалов **40-OMe** (а) и **40-NMe₂** (б) (PBEh-3C, UKS, SMD(MeCN)).

Следует подчеркнуть, что определенный вклад орбиталей бифенильного фрагмента в ОЗМО радикалов **40-OMe** и **40-NMe₂** не означает, что на бифенильном фрагменте есть спиновая плотность. В рамках используемого формализма UKS [100], электронная структура соединения описывается с помощью одноэлектронных функций, причём соответствующие одноэлектронные α и β -орбитали могут немного различаться. В таком случае нельзя из локализации ОЗМО делать вывод о локализации спиновой плотности. Спиновая плотность рассчитывается как разность между суммой всех заполненных α -орбиталей и всех заполненных β -орбиталей.

Распределения спиновой плотности радикалов **40-H**, **40-OMe** и **40-NMe₂** очень близки, что продемонстрировано на Рис. 17. Это подтверждают и результаты ЭПР исследования.

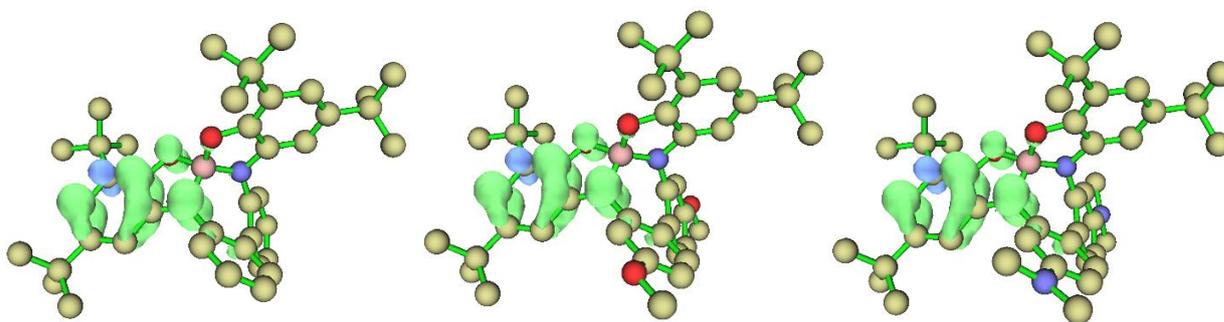


Рис. 17. Распределение спиновой плотности в радикалах **40-H**, **40-OMe** и **40-NMe₂** (PBEh-3c, UKS, SMD(MeCN), значение изоповерхности 0,004).

3.2.7 Электрохимические свойства радикалов **40-R**

Вольтамперометрическое исследование новых радикалов подтвердило правильность выбранной стратегии: все полученные радикалы демонстрируют обратимое окисление и восстановление, т.е. проявляют амбиполярные свойства. Исследования проводили в ацетонитриле на Pt электроде, на фоне Bu₄NBF₄. Исключение составляет **40-NMe₂**, который исследовали в хлористом метиле, поскольку он не растворяется в ацетонитриле. Циклическая вольтамперограмма **40-Bu** представлена на Рис. 18а, для остальных радикалов наблюдали похожую картину. Исключение составляет радикал **40-NMe₂**, который, в отличие от остальных радикалов, может претерпевать целых четыре обратимых редокс-перехода (Рис. 18б).

В таблице 2 собраны электрохимические характеристики полученных радикалов. Донорные заместители в бифенильном фрагменте, ожидаемо, сдвигают редокс-потенциалы в катодную область, а акцепторные — в анодную. Этот эффект не сильный, поскольку варьируемые заместители не сопряжены с радикальным центром (вследствие ортогональности бифенильного мостика, в котором варьировали заместители) и влияние только индуктивное. По этой же причине метоксигруппа проявляет свой отрицательный индуктивный эффект, но

не положительный мезомерный, в результате чего потенциалы сдвигаются в анодную область, по сравнению, например, с **40-Н**. Радикалы демонстрируют высокую скорость переноса электрона как при окислении, так и при восстановлении (0,05–0,1 см/с, определено по методу Николсона [101]), что свидетельствует о том, что перенос электрона приводит к небольшой структурной реорганизации. Необходимо подчеркнуть, что скорость переноса электрона — очень важная характеристика электроактивного материала для аккумуляторов, поскольку от этого зависит их мощность. Электрохимическое окно ($E_{Ox} - E_{Red}$) у радикалов **40-R** довольно неширокое (0,5–0,6 В).

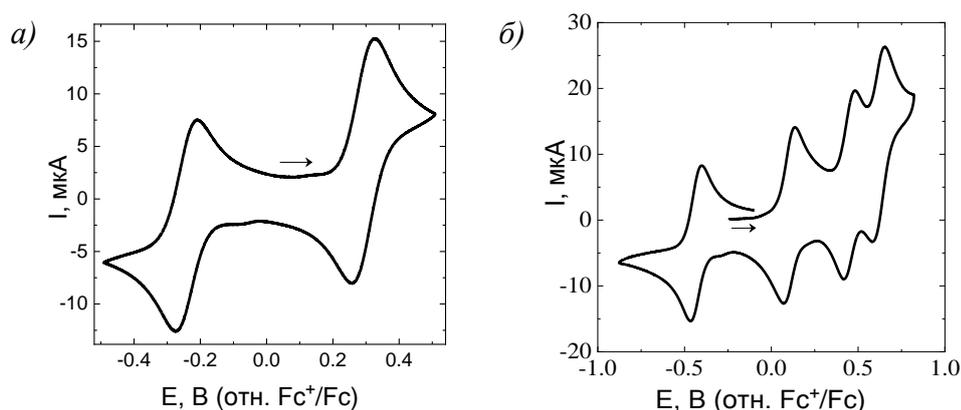


Рис. 18. Циклические вольтамперограммы **40-tBu** (MeCN, Pt, 0,1 М Bu₄NBF₄, 0,1 В/с) и **40-NMe₂** (CH₂Cl₂, Pt, 0,2 М Bu₄NBF₄, 0,5 В/с).

Таблица 2. Формальные потенциалы окисления и восстановления, стандартные константы скорости переноса электрона на платиновом электроде и коэффициенты диффузии радикалов **40-R** (MeCN, Pt, 0,1 М Bu₄NBF₄)

R	E_{Ox} , В отн. Fc ⁺ /Fc	k_s , Ox, см/с	$-E_{Red}$, В отн. Fc ⁺ /Fc	k_s , Red, см/с	$E_{Ox} - E_{Red}$, В	D, см ² /с
Н	0,30	0,11	0,23	0,09	0,53	$2,1 \cdot 10^{-6}$
tBu	0,29 0,15*	0,10	0,24 0,42*	0,11	0,54 0,57*	$1,4 \cdot 10^{-6}$
F	0,35	0,05	0,14	0,04	0,49	$1,7 \cdot 10^{-6}$
OMe	0,31 0,19*	0,04	0,21 0,39*	0,05	0,52 0,58*	$1,6 \cdot 10^{-6}$
NMe₂	0,10* 0,45* 0,62*		0,44*		0,54*	$2,6 \cdot 10^{-6}$ *
CF₃	0,38		0,08		0,46	

* в CH₂Cl₂

3.2.8 Электронные спектры поглощения радикалов **40-R**

Ценную информацию об электронной структуре можно извлечь из электронных спектров. Спектры радикалов **40-R** в CCl_4 существенно различаются в области 400–700 нм (Рис. 19а), что выражается в различной окраске их растворов. Например, радикал с трет-бутильными группами — коричнево-зелёный, с метокси-группами — жёлто-зелёный, а без заместителей — красный. Поскольку изменение заместителя в бифенильном фрагменте существенно влияет на переходы в этой области, в них участвуют заполненные орбитали, локализованные на бифенильном фрагменте. Также можно отметить, что поглощение в этой области сильно изменяется при разрыве бифенильного моста. На Рис. 19б приведены электронные спектры поглощения радикалов **40-^tBu** и **39-^tBu**, которые драматически различаются в области видимого света. Цвет раствора в результате «разрыва» бифенильного моста изменяется от коричнево-зелёного до фиолетового.

Спектр **40-R** в интервале 700–1100 нм представляет собой три плохо разрешённые полосы. Эта область имеет одинаковый вид для всех радикалов **40-R**, изменяются только интенсивности. Слабая зависимость от заместителя в бифенильном мостике указывает на то, что при этих длинах волн происходят переходы, не затрагивающие бифенильный фрагмент. Разумно предположить, что это переходы в рамках окисленного аминафенольного фрагмента, экспериментальные свидетельства чему будут даны в следующем разделе, посвящённом спектроэлектрохимическим исследованиям. Интересно, что сигналы той же формы и в том же интервале длин волн есть и у «не скрепленного мостиком» радикала **39-^tBu** (Рис. 19б), значит поглощение в этой области можно назвать «визитной карточкой» этого типа радикалов.

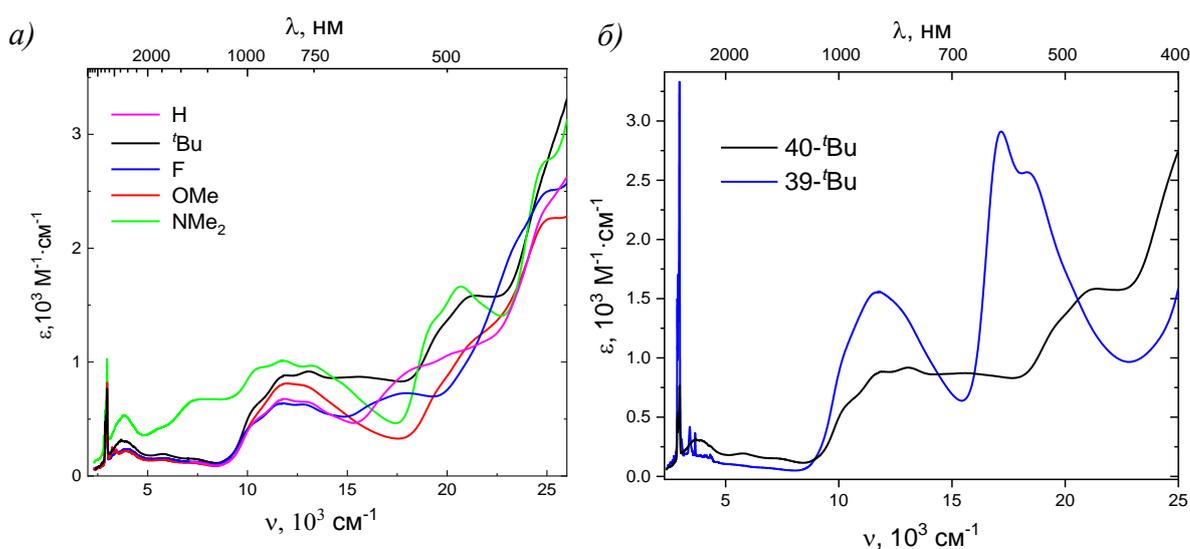


Рис. 19. Электронные спектры поглощения радикалов **40-R** (а) и **40-^tBu** и **39-^tBu** в CCl_4 .

Поглощение в области 1100–4000 нм представляет особый интерес, поскольку оно может соответствовать полосе интервалентного переноса заряда (IVCT). Для жесткой спиросо-членённой структуры радикалов следует ожидать низкую энергию внутренней реорганизации; поэтому полоса IVCT должна быть при длинах волн выше 2000 нм. Действительно, несимметричную широкую полосу поглощения с выраженной колебательной структурой удается наблюдать при 2650 нм только в CCl_4 (Рис. 20а). Поглощение находится при столь больших длинах волн, что накладывается на сигналы, соответствующие колебаниям С–Н связей *трет*-бутильных групп в самом радикале, а также С–Н связей других растворителей, что очень ограничивает их выбор. Корректность отнесения этой полосы подтверждена экспериментально (см. следующий раздел). Примечательно, что полоса IVCT также была обнаружена для нестабильного «не скрепленного» радикала $39\text{-}^t\text{Bu}$ в той же области, тогда как спектр в области 400–700 нм для бифенильного и «не скрепленного» радикалов существенно отличается (Рис. 20б). Для детектирования IVCT полосы было необходимо перенести «не скрепленный» радикал из пентана (которым он был экстрагирован из реакционной среды) в CCl_4 , так как при упаривании раствора радикал погибает. Замену растворителя осуществляли, многократно упаривая раствора до половины и затем разбавляя в два раза. К сожалению, часть пентана осталась, из-за чего есть сигналы СН-колебаний, накладывающиеся на 0-0 переход IVCT (Рис. 20б).

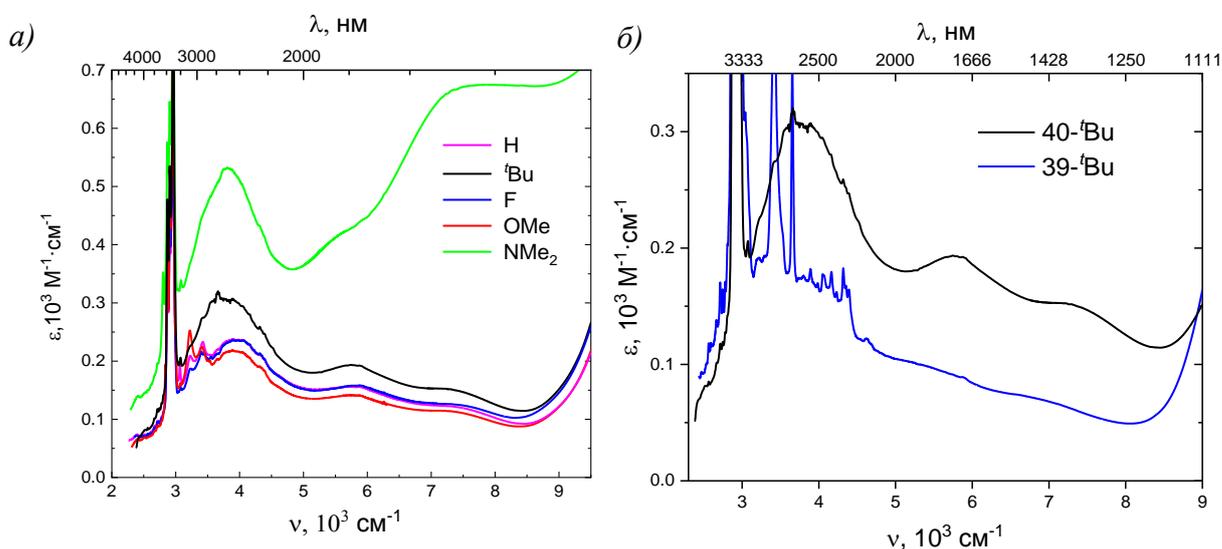


Рис. 20. Электронные спектры поглощения 40-R (а) и $39\text{-}^t\text{Bu}$ и $40\text{-}^t\text{Bu}$ (б) в CCl_4 .

Расчёты TD-DFT, проведенные для радикалов $40\text{-}^t\text{Bu}$ и 40-NMe_2 (PBEh-3с, UKS, SMD(CCl_4), TDA) также подтверждают, что электронный переход с наименьшей энергией (переход $\beta\text{-ВЗМО} \rightarrow \beta\text{-НСМО}$ (Рис. 21) — это действительно IVCT, поскольку перенос происхо-

дит между разными «половинками» молекулы. Любопытно, что у радикала **40-NMe₂** локализация орбиталей в CCl₄ и MeCN существенно различается (ср. с Рис. 16). β-VЗМО в MeCN локализована на бифенильном мостике, тогда как в CCl₄ эта орбиталь практически полностью локализована на неокисленном аминофенольном фрагменте, с минимальным вкладом бифенильного мостика. Следующий по энергии переход для **40-NMe₂** (β-VЗМО-1 → β-НСМО) — переход с переносом заряда с бифенильного мостика и, в меньшей степени, с неокисленного аминофенольного фрагмента на окисленный аминофенольный фрагмент. Этому переходу, по-видимому, соответствует пик при 1300 нм (7500 см⁻¹) (Рис. 20а). Наличие этого сигнала качественно отличает **40-NMe₂** от остальных радикалов. Этот переход стал возможным при столь малых энергиях благодаря введению в бифенильный фрагмент высокодонорных NMe₂-групп.

Полоса IVCT и ее колебательная структура сильно зависят от полярности среды: с ростом полярности наблюдается гипсохромный сдвиг (Рис. 22), полоса становится более широкой, симметричной и с плохо разрешенной колебательной структурой, что характерно для соединений класса II по классификации Робина-Дея.

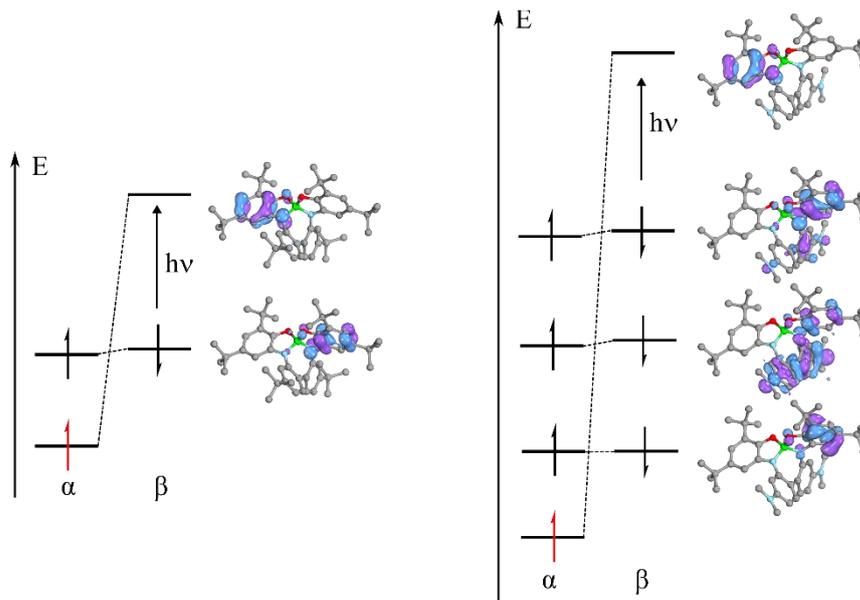


Рис. 21. Энергетическая диаграмма, показывающая электронный переход с β-VЗМО на β-НСМО радикала **40-Bu** и **40-NMe₂** в CCl₄.

Изменение полярности растворителя также изменило относительную интенсивность полос 0-0 и 0-1 колебательной структуры. Высокая интенсивность полосы перехода 0-0 (2650 нм), вызывающая асимметрию колебательной прогрессии в CCl₄, характерна для системы, пограничной между классами II и III [102]. Чем меньше полярность растворителя, тем ниже ба-

рьер переноса электрона и радикалы становятся «практически делокализованными» системами. Таким образом, переход от ацетонитрила к CCl_4 сдвигает радикалы из класса II в класс II-III.

Следует особо отметить, что исследование сольватохромных эффектов для IVCT полосы не было тривиальной задачей, поскольку только CCl_4 и CS_2 прозрачны в интервале 2600–2900 нм [103]. Для устранения/минимизации СН-колебаний электронные спектры поглощения, представленные на Рис.21, регистрировали в дейтерированных растворителях.

Электронные спектры поглощения радикала **40-Bu** в твердом состоянии также демонстрируют интенсивную IVCT полосу. Формы полос в твёрдом состоянии и в растворе CCl_4 очень похожи (Рис. 22). Учитывая, что рентгеноструктурные данные показали выраженную асимметрию спиро-конденсированного фрагмента, можно сделать вывод, что в растворе CCl_4 радикал также имеет асимметричную структуру (класс II).

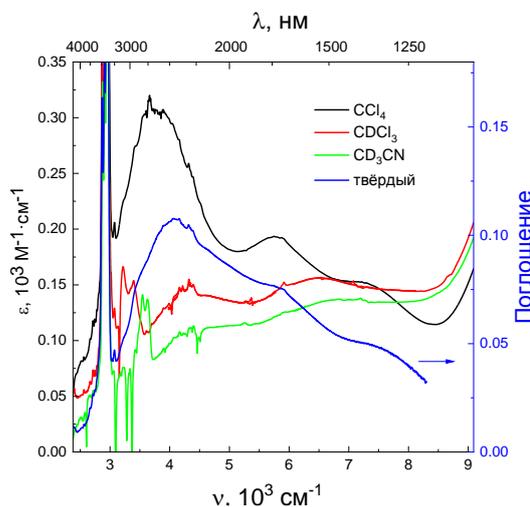


Рис. 22. Электронные спектры поглощения **40-tBu** в растворителях с различной полярностью и в твёрдом виде.

Хорошо разрешенная колебательная структура полос IVCT позволила провести ее количественный анализ с помощью модели, основанной на положениях колебательных полос 0-0 и 0-1 внутри полосы IVCT, а также на анализе частоты колебания в основном электронном состоянии, соответствующей координате переноса электрона (подробно разработанная модель расчетов представлена в Приложении 1³). Полученные значения энергии реорганизации (λ), электронного взаимодействия между двумя центрами (V_{12}) и барьеры переноса электрона (E^\ddagger) приведены в Таблице 3. Полученные значения энергии реорганизации ожидаемо увеличиваются с увеличением полярности растворителя (в соответствии с уравнением Липперта–Матаги

³ Автор благодарен к.х.н. О. А. Левицкому за неоценимую помощь в разработке модели

[32]). Подобные корреляции также были обнаружены Ламбертом для невырожденных нейтральных смешанновалентных соединений, содержащих перхлорированный трифенилметильный радикал, связанный с тиариламином посредством различных линкеров [9].

На примере радикала **40-^tBu** видно, что полярность растворителя сильно увеличивает барьер переноса электрона. Это связано с тем, что основное несимметричное состояние имеет существенно больший дипольный момент, чем симметричное переходное состояние. Вследствие этого полярный растворитель сильнее взаимодействует с основным состоянием (понижая его энергию), чем с переходным.

Значения параметров λ , V_{12} и E^\ddagger , полученные для радикалов **40-H**, **40-^tBu** и **40-F**, оказались весьма близки, тогда как для радикалов **40-OMe** и **40-NMe₂** энергия реорганизации и барьеры переноса электрона существенно ниже. Энергия реорганизации зависит от частоты колебаний по координате переноса электрона, а также от расстояния между диабатическими минимумами [10]. Поскольку частоты колебаний O-B-O и N-B-N для всех радикалов практически постоянны, значительное уменьшение значений параметров может быть связано с изменением геометрии, вызванным сильными электронодонорными заместителями в бифенильном фрагменте (удлинение связи за счет кулоновского отталкивания).

Таблица 3. Энергия реорганизации (λ), электронное взаимодействие (V_{12}) и барьер переноса электрона (E^\ddagger), полученные из анализа полос IVCT радикалов **40-R**

R	Растворитель	λ , см ⁻¹	V_{12} , см ⁻¹	E^\ddagger , см ⁻¹ (ккал/моль)
H	CCl ₄	5800	1500	330 (1,0)
^t Bu	CCl ₄	5700	1500	330 (1,0)
F	CCl ₄	5900	1500	330 (1,0)
OMe	CCl ₄	5100	1600	180 (0,5)
NMe ₂	CCl ₄	4000	1600	40 (0,1)
^t Bu	CHCl ₃	8700	1100	1300 (3,6)
^t Bu	MeCN	9200	950	1400 (4,1)

Таким образом, рассчитанные значения λ и V_{12} соответствуют критерию $0 < V < \lambda/2$ [10], следовательно радикалы **40-R** можно отнести к смешанновалентным соединениям класса II по классификации Робина-Дея во всех исследованных растворителях, хотя в CCl₄ они очень близки к границе II–III.

3.2.9 Спектроэлектрохимическое исследование радикалов **40-R**

Спектроэлектрохимическое исследование позволяет *in situ* регистрировать электронные спектры поглощения частиц, образующихся при определенном значении потенциала. Это дает много информации как об исходном веществе, так и о его редокс формах. Измерения производят в специальной спектроэлектрохимической ячейке, схема которой приведена на Рис. 23. Кювета специальной формы с узкой областью внизу и широкой сверху заполнена раствором исследуемого вещества и электролита. В узкую область кюветы (1 мм) помещены тонкая сетка рабочего электрода (РЭ) и вспомогательный электрод (ВЭ) в виде проволоки. Для измерения потенциала РЭ выше него в широкой части кюветы располагается электрод сравнения (ЭС). Луч спектрометра проходит через сетку РЭ перпендикулярно плоскости рисунка. При протекании тока через РЭ и ВЭ, в области сетки накапливаются продукты окисления/восстановления. Благодаря тому, что область, в которой располагается сетка, достаточно узкая, есть возможность провести электрохимическую конверсию значительной доли находящегося в ней вещества. Осуществить исчерпывающее превращение всего исследуемого вещества затруднительно, поэтому, как правило, наблюдают за динамикой спектральной картины.

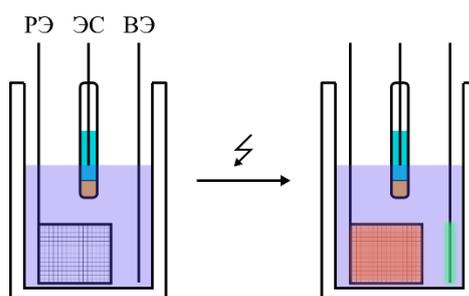


Рис. 23. Кювета для проведения спектроэлектрохимических измерений; РЭ — рабочий электрод, ЭС — электрод сравнения, ВЭ — вспомогательный электрод.

Регистрация спектров поглощения при окислении и восстановлении радикалов **40-R** помогает интерпретировать наблюдаемые сигналы. Так, при восстановлении радикала **40-Bu** поглощение в интервале 700–1100 нм уменьшается (Рис. 24а). Поскольку, как известно, восстановлению подвергается окисленный аминифенольный фрагмент, можно заключить, что в этой области наблюдаются переходы с участием орбиталей этого фрагмента. При окислении этого радикала сигналы в этой области немного усиливаются (Рис. 24б). Поскольку окисляется второй (неокисленный) аминифенольный фрагмент, ясно, что он не участвует в этом переходе. Следовательно, пики поглощения в интервале 700–1100 нм соответствуют переходам, локализованным на окисленном аминифенольном фрагменте, несущем спиновую плотность.

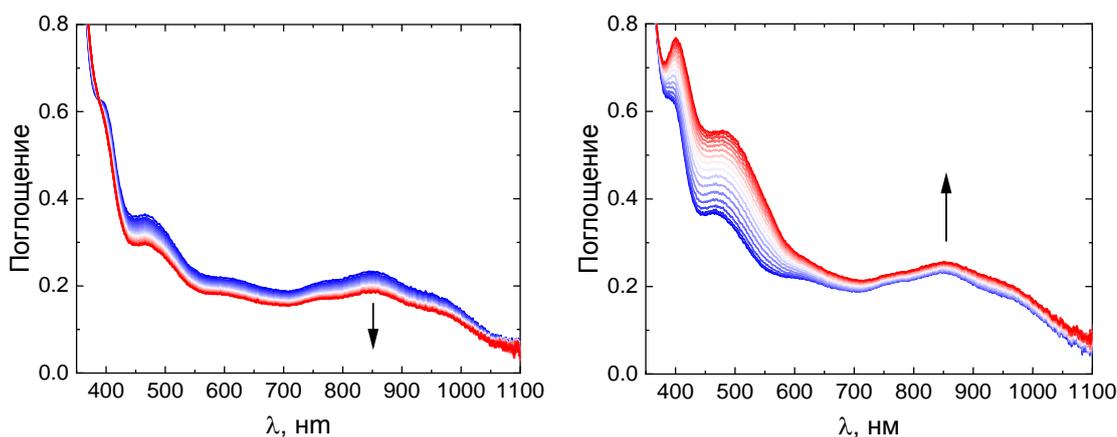


Рис. 24. Изменение поглощения в ходе катодной (слева) и анодной (справа) развёртки потенциала со скоростью 10 мВ/с (5 мМ **40-tBu**, CH_2Cl_2 , Pt сетка, 0,2 М NBu_4BF_4)

Наблюдаемые при 1250–4000 нм сигналы были ранее отнесены к IVCT. Экспериментально это можно дополнительно подтвердить, наблюдая за изменением спектра поглощения при окислении. Поскольку при окислении радикал теряет свою смешанновалентную природу, эта полоса должна исчезать. Именно это наблюдается для радикала **40-tBu** (Рис. 25), что дополнительно подтверждает корректность отнесения этого сигнала к IVCT.

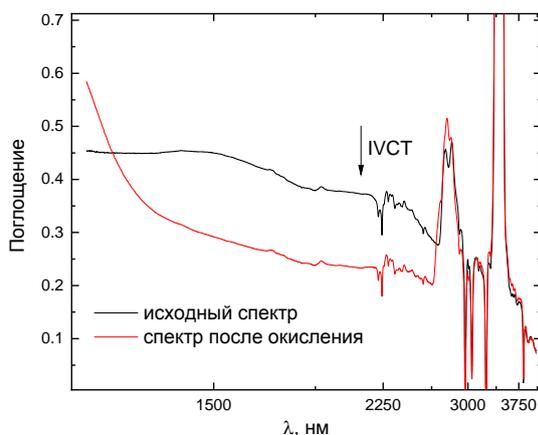


Рис. 25. Изменение спектра поглощения после частичного окисления радикала 5 мМ **40-tBu** в спектроэлектрохимической ячейке; потенциал рабочего электрода 0,6 В отн. $\text{Fc}^{+/0}$ (CD_3CN , Pt сетка, 0,2 М NBu_4BF_4).

Стабильность восстановленной формы полученных радикалов **40-R** не вызывает сомнений, поскольку в ходе синтеза раствор аниона несколько часов выдерживали при 80 °С. Для проверки стабильности окисленной формы радикалов, было проведено спектроэлектрохимическое исследование на примере радикалов **40-tBu** и **40-NMe₂**. Циклирование потенциала электрода проводили в области формального потенциала окисления (в интервале 0,0–0,5 В отн. $\text{Fc}^{+/0}$) на медленной скорости развертки потенциала и регистрировали изменение спектра поглощения при циклировании.

На Рис. 26 представлена трехмерная картина изменения спектров поглощения при циклировании. Поглощение представлено в дифференциальном виде, то есть поглощение исходного раствора принято за ноль (зелёно-голубой цвет для **40-^tBu** и синий для **40-NMe₂**, см. цветную шкалу справа). Внизу показана зависимость потенциала рабочего электрода от времени. Сначала потенциал растёт и анализируемое вещество окисляется, что видно по положительному току на ЦВА справа. Затем потенциал уменьшается и окисленное вещество восстанавливается в исходную форму, что видно из отрицательного тока на ЦВА. Такое изменение потенциала повторяется несколько раз. На цветной картине видно, как меняется поглощение в каждый момент времени. Например, у радикала **40-^tBu** при длине волны 420 нм цвет сначала изменяется от зеленого к красному (что говорит об увеличении поглощения при этой длине волны относительно исходного раствора) вследствие окисления вещества, а затем цвет возвращается к исходному зеленому, так как продукт окисления обратно восстанавливается в исходное вещество. Видна строгая периодичность изменения цвета при каждой длине волны, в соответствии с циклированием потенциала рабочего электрода. Это свидетельствует об обратимости окисления радикалов **40-^tBu** и **40-NMe₂** (химическая деструкция окисленной и восстановленной формы радикала не происходит). Небольшие различия связаны с диффузией продуктов редокс-превращения в объем раствора, что затрудняет их обратную конверсию.

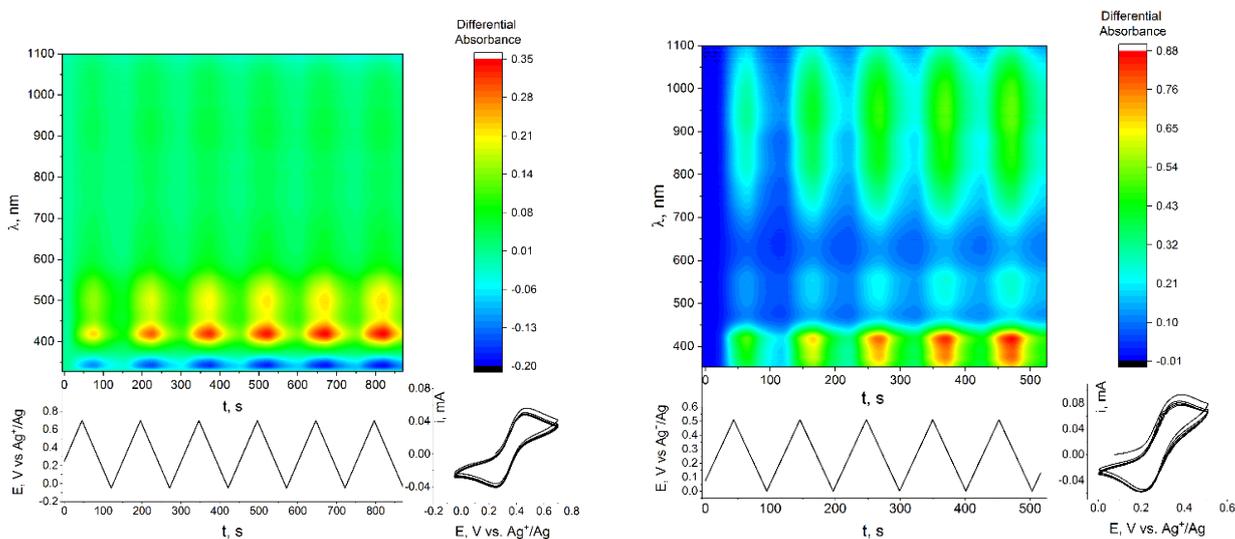


Рис. 26. Многократное циклирование **40-^tBu** (а) и **40-NMe₂** (б) в анодной области потенциалов (CH_2Cl_2 , 0.2 M Bu_4NBF_4 , Pt, 10 мВ/с)

3.2.10 Экспериментальные признаки инверсии ОЗМО-ВЗМО

Инверсия ОЗМО-ВЗМО, о которой шла речь выше, может показаться лишь артефактом метода расчёта, ведь природа не знает ни о каких орбиталях. Главное ожидаемое следствие такой инверсии, которое можно экспериментально наблюдать, заключается в том, что при окислении электрон будет удаляться не с ОЗМО, а с ВЗМО. Если эти орбитали локализованы

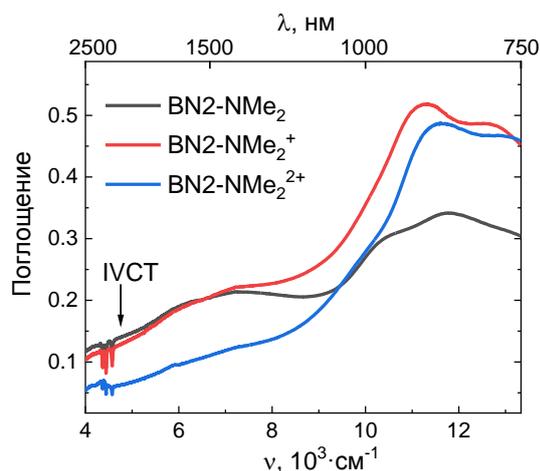


Рис. 27. Спектроэлектрохимическое исследование **40-NMe₂** (CD_2Cl_2 , 0,2 M Bu_4NBF_4).
Спектры регистрировали при потенциалах первого и второго редокс-переходов.

Другим интересным следствием инверсии ОЗМО-ВЗМО может быть образование би-радикалов при окислении. Для проверки этого предположения образец радикала **40-Bu** частично окислили с помощью $NOBF_4$ и застекловали при 90 К. В спектре ЭПР после окисления появляются две пары сигналов с расщеплением 80 и 165 Гс (Рис. 28).

Наблюдаемое расщепление слишком велико, поэтому оно не может быть результатом сверхтонкого взаимодействия. Такая картина характерна для дипольного спин-спинового взаимодействия между неспаренными электронами молекулы в триплетном состоянии [104]. Переход в половинном поле, характерный для триплетных молекул, невозможно наблюдать, поскольку при данном значении параметра расщепления в нулевом поле ($D \sim 80$ Гс) интенсивность перехода в половинном поле должна быть на три порядка меньше, чем интенсивность разрешенного перехода в нулевом поле [105].

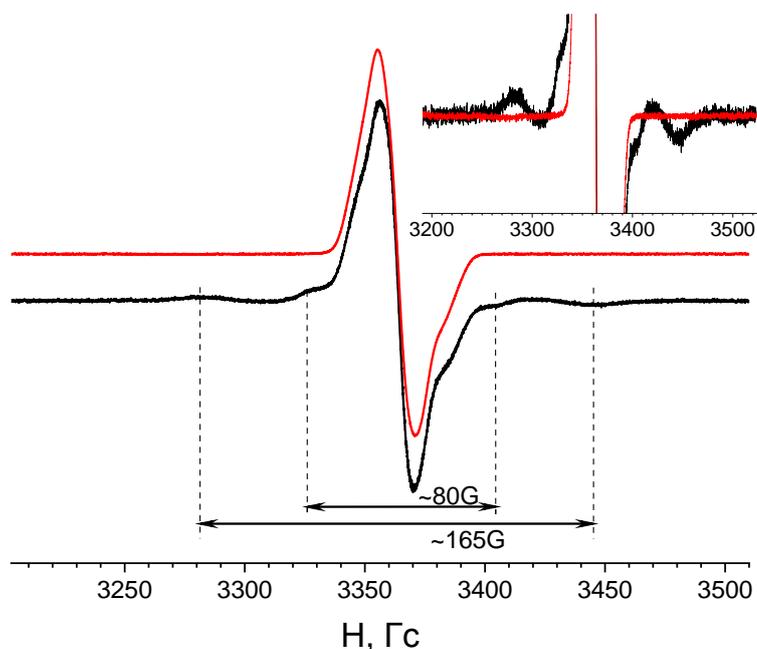


Рис. 28. Спектры ЭПР радикала **40-Bu** в застеклованном растворе (90 К, толуол: CH_2Cl_2 7:3), записанные до окисления (красный) и после (черный).

3.2.11 Флуоресцентные свойства

Известно, что многие производные бифенилов флуоресцируют [106]. Для радикалов наличие флуоресценции является большой редкостью, поскольку введение радикального центра обычно приводит к ее гашению [107]. Тем не менее, для радикала **40-Bu** наблюдается слабая флуоресценция. На Рис. 29 представлены спектры флуоресценции радикала, лиганда-прекурсора и восстановленной формы радикала **40-Bu** (дополнительный пик при 460 нм соответствует рамановскому рассеиванию С–Н связей). Квантовый выход в радикале уменьшается примерно в 30 раз, по сравнению с восстановленной формой. Тем не менее, наличие флуоресценции оказалось возможным благодаря тому, что бифенильный фрагмент практически ортогонален аминифенольному фрагменту, несущему неспаренный электрон.

Флуоресценция также наблюдается для радикалов **40-F**, **40-OMe** и **40-NMe₂**. Испускание происходит в синей области видимого спектра, что является нарушением правила Каша, поскольку испускание происходит не из низшего возбужденного состояния. Переход из полярного в неполярный растворитель приводит к батохромному сдвигу полосы испускания.

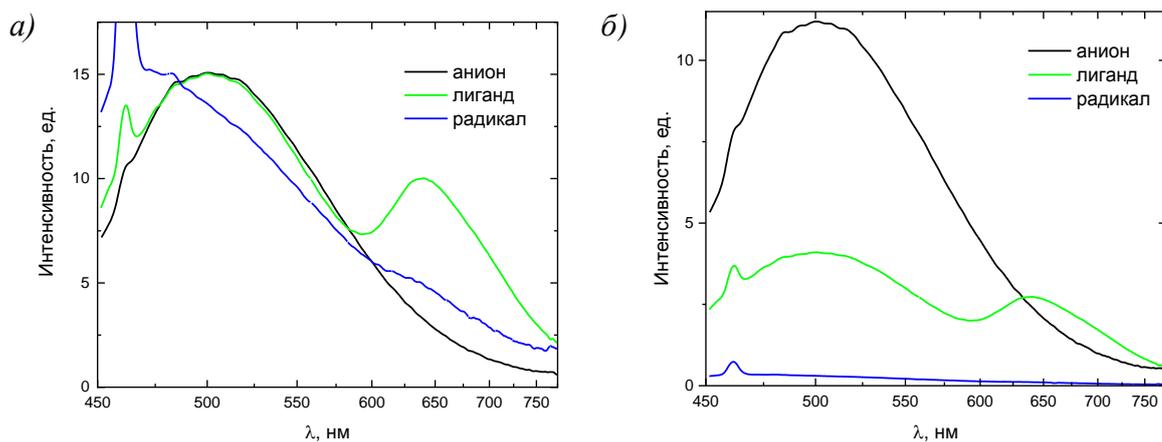


Рис. 29. Нормированные спектры флуоресценции в MeCN радикала **40-tBu**, его восстановленной формы и лиганда-прекурсора: спектры нормированы на максимальное значение (а) и на поглощение образца при 405 нм (б).

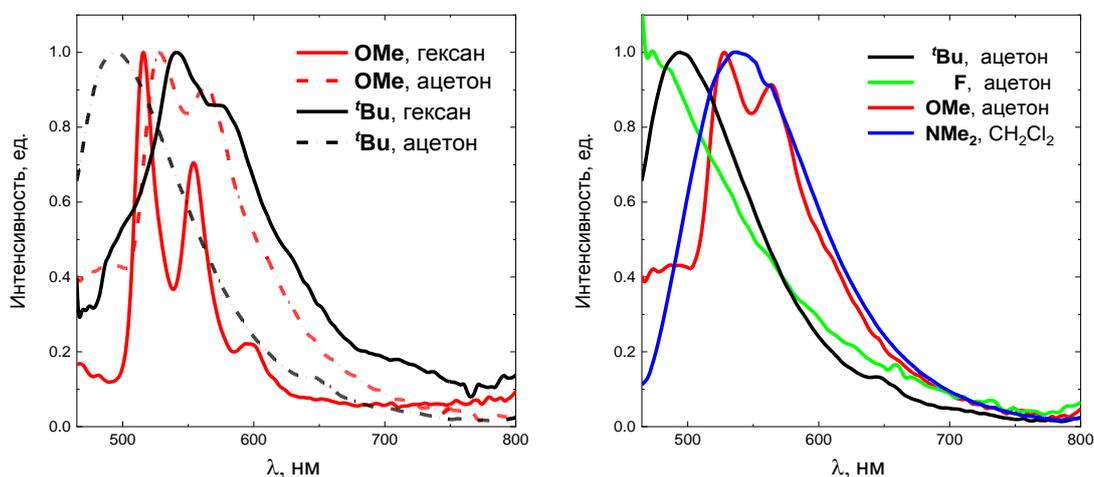
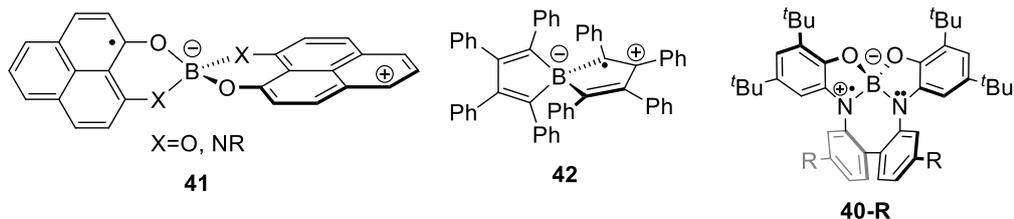


Рис. 30. Нормированные спектры флуоресценции радикалов **40-tBu** и **40-OMe** в гексане и ацетоне (слева); радикалов **40-tBu**, **40-F**, **40-OMe** (в ацетоне) и **40-NMe₂** (в CH₂Cl₂) (справа).

3.2.12 Сравнение новых структур с известными ранее нейтральными спиросочлененными смешанновалентными радикалами

До начала наших исследований, были описаны всего два типа вырожденных нейтральных смешанновалентных систем, и оба представляют собой спиросочлененные радикалы (Схема 46). Это серия соединений, содержащих спиросочлененные фенолильные фрагменты в разных редокс-состояниях, синтезированная группой Хаддона [108–112] (радикал **41**), и s-дис-бутадиенильный катион-радикал, спиросопряженный с нейтральным бутадиеном через анионный тетра-координированный атом бора [113] (радикал **42**).

Схема 46



Хотя центральный спиро-узел у радикалов **40-R** и **41** одинаковый, их свойства кардинально отличаются. В радикале **41** спиновая плотность делокализована по двум половинкам (Рис. 31), в кристаллической форме структура симметрична [110]. Радикал **42** изучен недостаточно подробно [113], что затрудняет сравнение. Известно, что он имеет несимметричное строение в кристалле, тогда как данные ЭПР в растворе говорят о равномерной делокализации спина по двум «половинкам» молекулы. IVCT полосу авторы [113] не наблюдали, как и амби-полярные свойства.

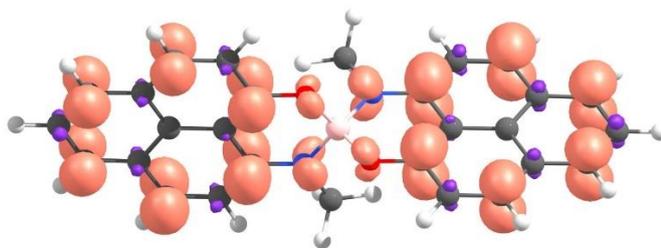
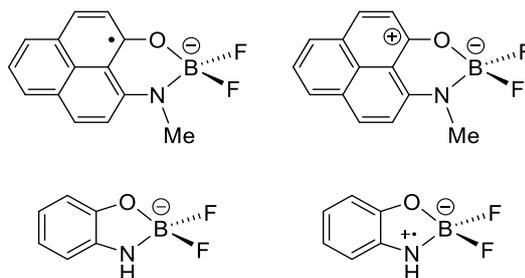


Рис. 31. Спиновая плотность радикала **41** (OO-RI-SCS-MP2, def2-SVP).

Чтобы понять возможную причину различия в строении радикала **41** и синтезированной в настоящей работе серии радикалов **40-R**, рассмотрим модельные структуры. Возьмем исходно несимметричную структуру и превратим её в симметричную. Представим, что сначала половинки молекулы независимы и не взаимодействуют друг с другом. Каждая из них имеет геометрию, оптимальную для её редокс состояния. На первом этапе геометрии обеих половинок надо исказить до состояния, которое будет в симметричном состоянии (нечто среднее между двумя исходными геометриями). Это неизбежно повысит энергию системы, поскольку мы уходим от оптимального состояния. На втором этапе, когда разрешим взаимодействие между половинками, энергия системы будет понижаться.

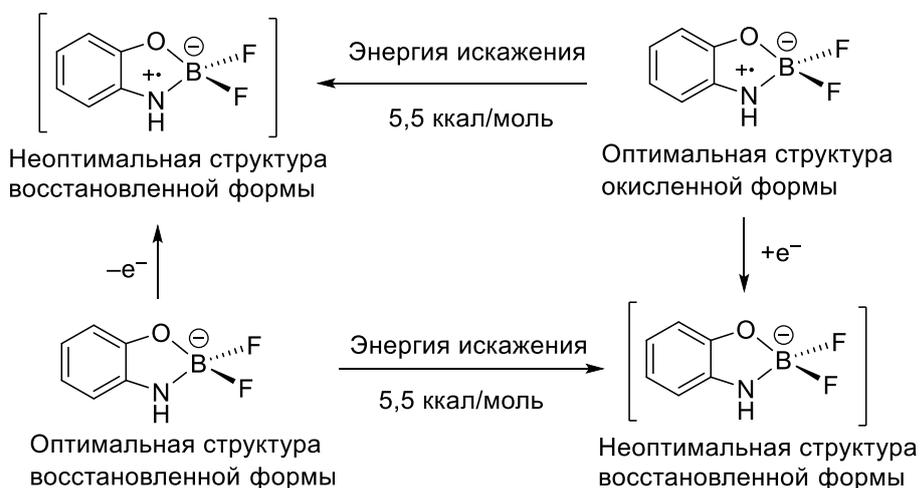
Энергия на первом этапе возрастёт тем меньше, чем меньше друг от друга отличаются геометрии половинок в разных редокс состояниях. Разумно предположить, что этого можно достичь расширением π -системы: длины связей при окислении изменяются тем меньше, чем протяжённей π -система, поэтому на первом этапе проигрыш в энергии у соединения **41** должен быть меньше, чем у радикалов **40-R**. Это можно продемонстрировать на моделях — не взаимодействующих между собой «модельных половинках» радикалов **41** и **40-R** (Схема 47).

Схема 47:



Энергию искажения восстановленной половинки до геометрии окисленной половинки и, наоборот, окисленной половинки до геометрии восстановленной половинки можно оценить по следующей схеме, проиллюстрированной ниже (Схема 48, оптимизация структуры и расчёт энергий проведены методом PBEh-3с).

Схема 48:



Для другой пары, моделирующей радикал **41**, энергии искажения меньше (3,3 и 3,6 ккал/моль), что способствует стабилизации симметричной геометрии и говорит о меньшей жёсткости структуры⁴.

Энергию стабилизации на втором этапе анализировать сложнее, поскольку трудно учесть все факторы. Разумно предположить, что главный вклад во взаимодействие «половинок» вносит спиросопряжение их граничных орбиталей [114]. Эффективность спиросопряжения определяется фазами *p*-орбиталей атомов, ближайших к узлу спиросочленения (Рис. 32). Легко видеть, что спиросопряжение эффективно, если фазы орбиталей в рамках одной половинки не совпадают (Рис. 32а), так как в этом случае все четыре орбитали перекрываются

⁴ Разница в единицы ккал/моль может показаться несущественной для объяснения качественных различий между радикалами, однако, как было показано выше (стр. 50), у радикалов **40-R** в неполярных растворителях несимметричная структура всего на 1 ккал/моль выгоднее симметричной.

в фазе. Если фазы p -орбиталей в рамках одной половинки совпадают (Рис. 32б), то два перекрывания орбиталей в фазе компенсируются двумя перекрываниями в противофазе и суммарно спиросопряжение малоэффективно.

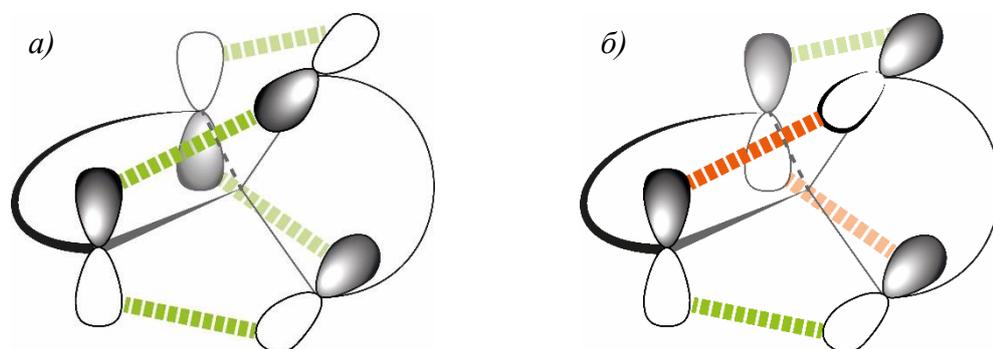
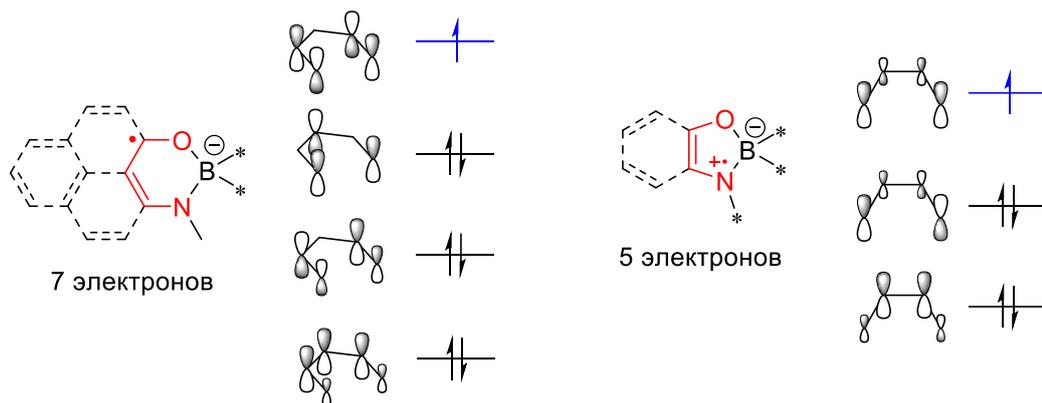


Рис. 32. Эффективное (все перекрывание в фазе) (а) и малоэффективное (б) спиросопряжение.

Для определения фаз p -орбиталей на атомах, участвующих в спиросопряжении, проведем простой качественный орбитальный анализ двух систем. Достаточно выделить из всей π -системы одной половинки такую линейную π -систему, чтобы она включала интересующие нас атомы. Такое выделение для радикалов **41** и **40** приведено ниже (Схема 49). Окисленный фрагмент **40** включает 4 атома и 5 электронов, а нейтральная половинка содержит также 4 атома, но уже 6 электронов. Следовательно, во взаимодействии участвует третья по счету (нечетная) орбиталь четного полиена. Она имеет одинаковые знаки орбитальных коэффициентов на концевых атомах. В результате есть два перекрывания двух половинок в фазе (связывающих) и два в противофазе (антисвязывающих). Это взаимодействие двух частей молекулы менее эффективно, чем было бы, если бы все перекрывания были бы в фазе. Этот случай реализуется, если в перекрывании участвуют четные орбитали сопряженного полиена, которые имеют на концевых атомах орбитали противоположных знаков. Именно такая ситуация имеет место в смешанновалентном радикале **41**. В нем можно вычлнить минимальную сопряженную систему, включающую $7 e^-$ (в радикальном фрагменте) и $6 e^-$ (в катионе). Это означает, что в гомосопряжении участвует четвертая (четная) орбиталь, у которой на концевых атомах p -орбитали противоположных знаков. Это обеспечивает эффективное взаимодействие двух спиросопряженных фрагментов. Следовательно, это является предпосылкой для получения полностью делокализованной СВ системы класса III.

Схема 49:



Этот вывод подтверждается и более строгими квантовохимическими расчётами. Так, в случае радикала **41** взаимодействуют однократно занятая орбиталь восстановленной половинки и пустая орбиталь окисленной половинки (Рис. 33). Взаимодействие осуществляется за счёт перекрывания p -орбиталей атомов кислорода и азота. На Рис. 33 схематично изображен узел спиросоющения BO_2N_2 и p -орбитали атомов азота и кислорода. Легко видеть, что фазы p -орбиталей таковы, что взаимодействие эффективное.

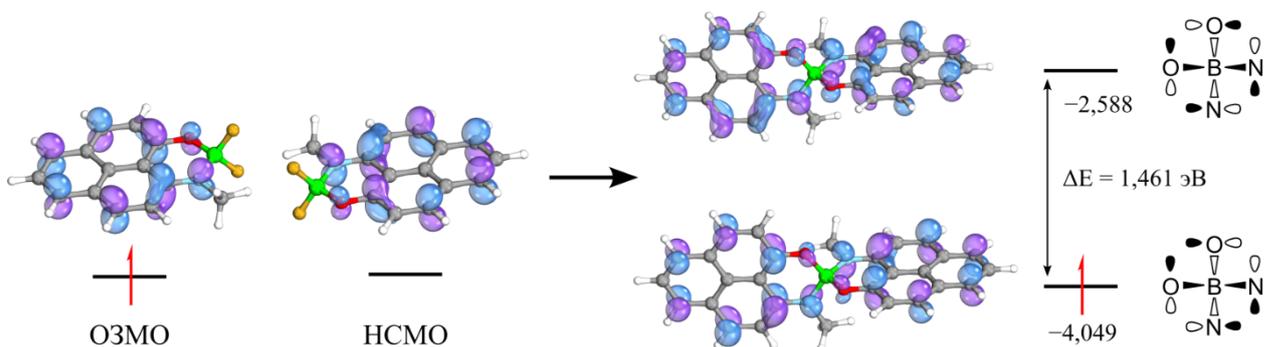


Рис. 33. Образование граничных орбиталей радикала **41** посредством спиросоющения (PBEh-3с).

На Рис. 34 представлены граничные орбитали радикала **40-Н** в симметричной геометрии, являющейся переходным состоянием переноса электрона с одного аминфенольного фрагмента на другой. В этой геометрии π -орбитали одного аминфенольного фрагмента спиросоющены с π -орбиталями другого аминфенольного фрагмента. Как и в случае радикала **41**, спиросоющение осуществляется за счёт перекрывания p -орбиталей атомов кислорода и азота, что схематично изображено на Рис. 34. Легко видеть, что, в отличие от радикала **41**, фазы этих орбиталей неудачные и взаимодействие существенно менее эффективное, что выражается в меньшем расщеплении между граничными орбиталями (0,168 против 1,461 эВ).

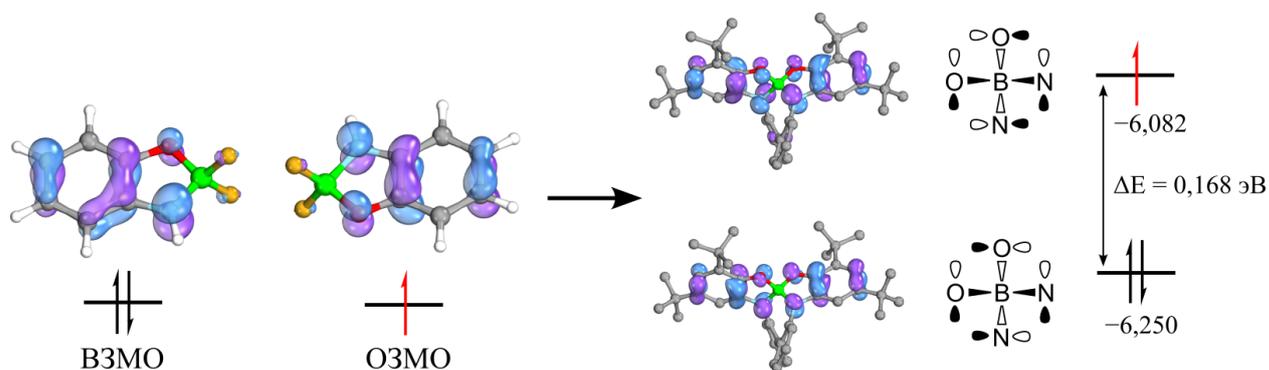


Рис. 34. Образование граничных орбиталей радикала **40-H** посредством спиросопряжения (PBEh-3c, UKS, SMD(MeCN)).

Суммируя сказанное, радикалы **40-R**, в отличие от радикала **41**, имеют несимметричное распределение спиновой плотности так как:

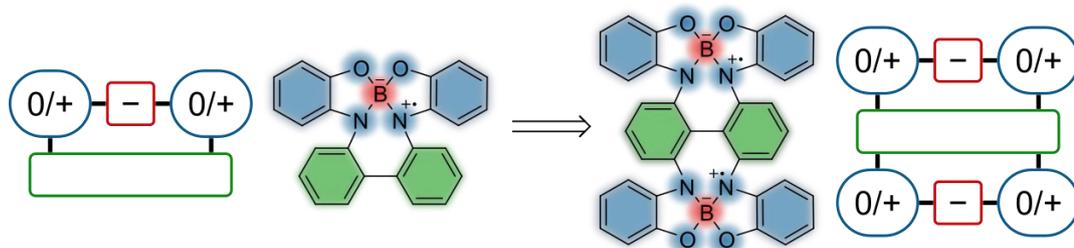
- 1) Имеют более жёсткую структуру редокс активного фрагмента, поскольку он обладает менее протяжённой π -системой;
- 2) В них осуществляется менее эффективное спиросопряжение в следствие различия фаз перекрывающихся p -орбиталей.

3.2.13 Дальнейшее развитие концепции смешанновалентных радикалов

Важным структурным элементом смешанновалентных радикалов нового типа, синтезированных в настоящей работе, является наличие дополнительного бифенильного линкера, который вместе со спиро-сочленением создает три ортогональных связи между редокс-центрами (см. Схема 46). 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 ОЗМО-ВЗМО инверсии, что сказывается на свойствах соединений.

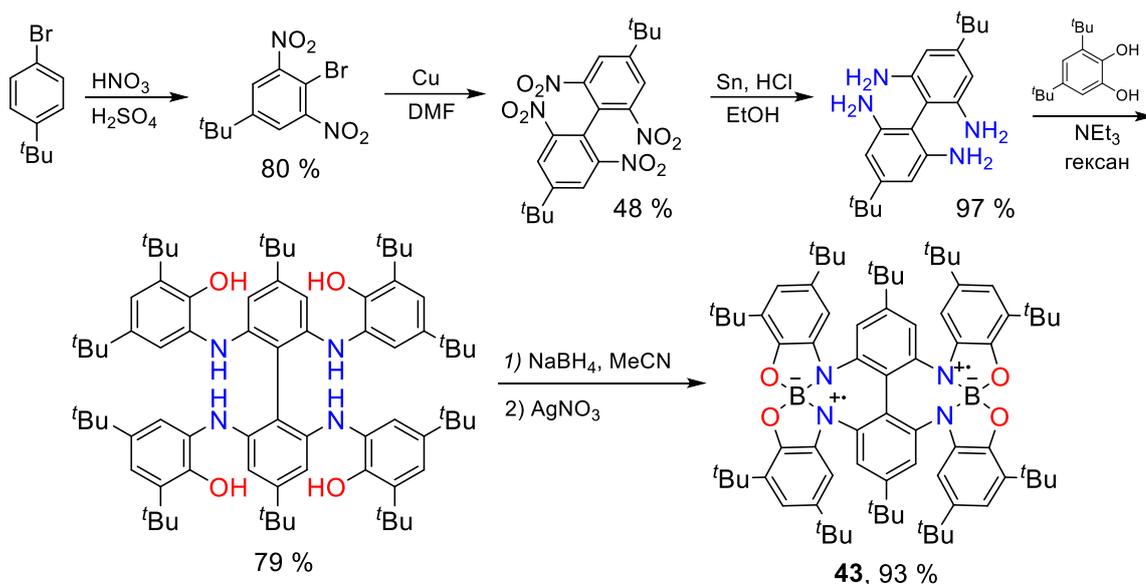
Но этим его роль не исчерпывается. Бифенильный фрагмент является удобным структурным элементом, позволяющим выйти на принципиально новую смешанновалентную систему – бирадикал, потенциально обладающий пятью редокс состояниями (-2 , -1 , 0 , $+1$, $+2$). Поскольку предложенный подход к получению амбиполярных радикалов оказался весьма плодотворным, было решено попробовать синтезировать смешанновалентный нейтральный бирадикал **43**, не имеющий аналогов в литературе (Схема 50).

Схема 50:



Как и в предыдущей серии радикалов, здесь имеются редокс-активные аминофенольные фрагменты и атомы бора, обеспечивающие нейтральное редокс-состояние. Также имеется бифенильный фрагмент, мостик между аминофенольными фрагментами, который, как было указано выше, является ключевым элементом стабилизации радикалов этого типа, но теперь он удерживает не два, а четыре аминофенольных фрагмента. Радикал **43** с предложенной структурой был получен по следующей синтетической последовательности (Схема 51).

Схема 51:

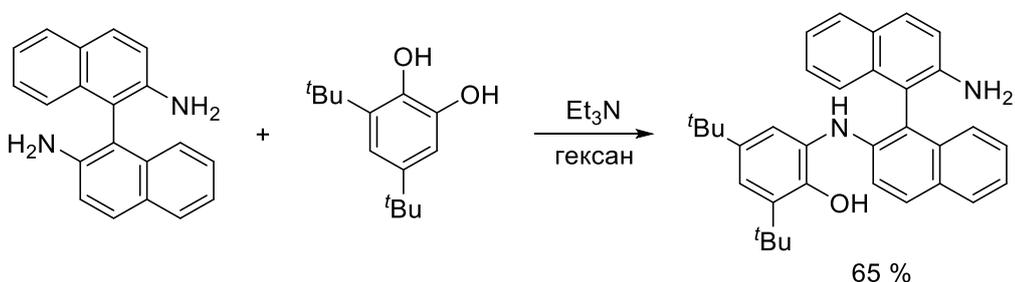


Подход к синтезу в целом аналогичен синтезу радикалов **40-R**. Наличие *tert*-бутильных групп в бифенильном фрагменте не является обязательным: спиновая плотность на нем практически отсутствует и, как было показано в предыдущем разделе, радикал **40-H** без таких групп действительно стабилен. Однако, ключевым для синтеза было получить молекулу с подструктурой 2,6-динитробромбензола. Она легко получается в одну стадию из *para-tert*-бутилбромбензола, поскольку *tert*-бутильная группа экранирует *meta*-положения относительно брома, а также активирует бензольное кольцо, что критически важно для введения второй нитрогруппы.

Реакция 3,5-дитрет-бутилпирокатехина с анилином весьма эффективна для синтеза диариламинов. Она в мягких условиях с высоким выходом приводит к целевому лиганду. Это особенно удивительно, поскольку, казалось бы, введение первых двух 2-гидрокси-3,5-дитрет-бутилфенильных групп могло бы приводить к стерическим препятствиям, которые критически замедлили бы введение следующих арильных групп. Однако реакция полностью проходит при комнатной температуре всего за ночь.

К сожалению, стерический фактор всё-таки может мешать этой реакции. Например, VINAM арилируется при комнатной температуре за ночь только по одной аминогруппе (Схема 52). Изменением условий реакции не удается добиться арирования по второй аминогруппе.

Схема 52:



Радикал **43** представляет собой красно-коричневое твёрдое вещество, стабильное в твердом виде. В растворе, однако, стабильность хуже, чем у **40-H**. Уже за ночь раствор **43** в гексане демонстрирует признаки разложения. В предыдущем разделе было показано, что акцепторные заместители ухудшают стабильность радикалов этого типа. Возможно, окисленный аминифенольный фрагмент является причиной ухудшения стабильности.

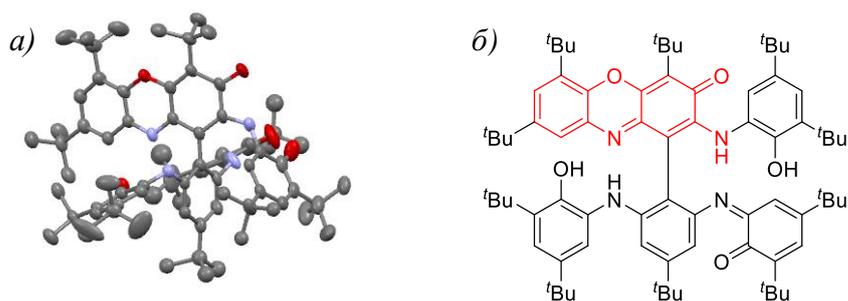


Рис. 35. Кристаллическая структура продукта гибели бирадикала **43** в представлении атомов как термических эллипсоидов с $p = 50\%$ (а) и его структурная формула (б).

Из-за недостаточной устойчивости радикала **43**, на данный момент не удалось получить его кристалл, пригодный для РСА. При попытке получить кристалл диффузией паров ацетонитрила в раствор бирадикала в хлороформе через неделю были получены кристаллы интересного продукта гибели (Рис. 35). В нём аминифенольный фрагмент и бифенильный мост

образуют цикл. Можно предположить, что введение заместителей в 3 и 5 положения бифенильного моста будет препятствовать этим реакциям и увеличит стабильность бирадикала.

Методом РСА удалось охарактеризовать восстановленную форму 43^{2-} в виде натриевой соли (Рис. 36). Ожидается, восстановленная форма симметрична: все длины связей В–О и В–N равны 1,505 и 1,502 соответственно. Как и в монорадикалах **40-R**, спиросочленённые аминифенольные фрагменты практически ортогональны друг другу (76°). Торсионные углы CNCC, определяющие степень взаимодействия аминифенольных фрагментов и бифенильного моста, также достаточно большие и составляют $60,5$ и $58,9^\circ$.

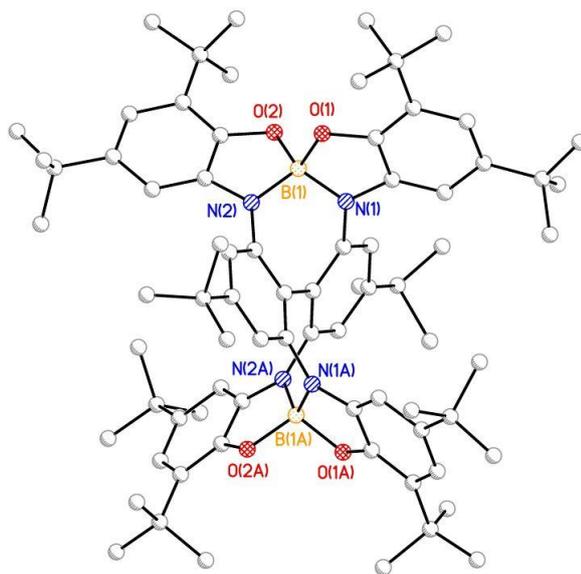
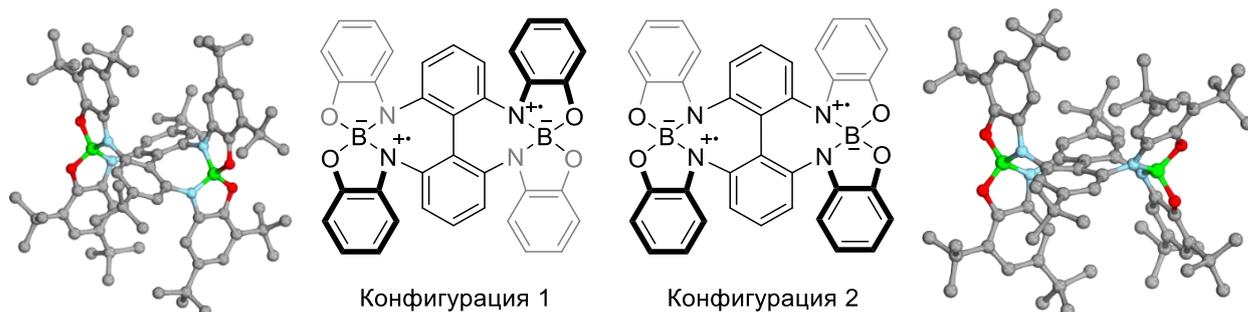


Рис. 36. Кристаллическая структура 43^{2-} в представлении атомов как термических эллипсоидов с $p = 50\%$; молекулы ацетонитрила и ионы Na^+ не показаны.

Можно предположить две возможные конфигурации радикала, различающиеся тем, куда направлены аминифенольные фрагменты относительно плоскости бифенильного фрагмента (Схема 53). Переход из одной конфигурации в другую невозможен, поскольку для этого необходимо произвести инверсию при атоме бора.

Схема 53:



Согласно квантово-химическим расчётам (PBEh-3с), конфигурация 2 существенно менее устойчива (24 ккал/моль). Это связано, в первую очередь, с деформацией бифенильного фрагмента: атомы углерода, между которыми связь двух бензольных колец в бифенильном фрагменте, выведены из плоскостей своих ароматических колец. Таким образом, разумно предположить, что в ходе синтеза образуются только молекулы с конфигурацией 1 в виде рацемата. Именно эту конфигурацию имеет и восстановленная форма, охарактеризованная методом РСА.

Согласно квантовохимическим расчётам (PBEh-3с, UKS, SMD(MeCN)), для бирадикала также характерна ОЗМО-ВЗМО инверсия (Рис. 37). Она аналогична таковой у радикала **40-Bu**: энергия дважды заселённой орбитали, локализованной на неокисленном аминокфенольном фрагменте, оказывается на 0,726 эВ выше, чем энергия однократно заселенной орбитали, локализованной на окисленном аминокфенольном фрагменте. Главное отличие в том, что набор орбиталей «удвоен»: ВЗМО и ВЗМО-1 — почти вырожденные орбитали, локализованные на разных спиросочленённых половинах. Также ОЗМО и ОЗМО-1 имеют очень близкие энергии и локализованы на разных половинах.

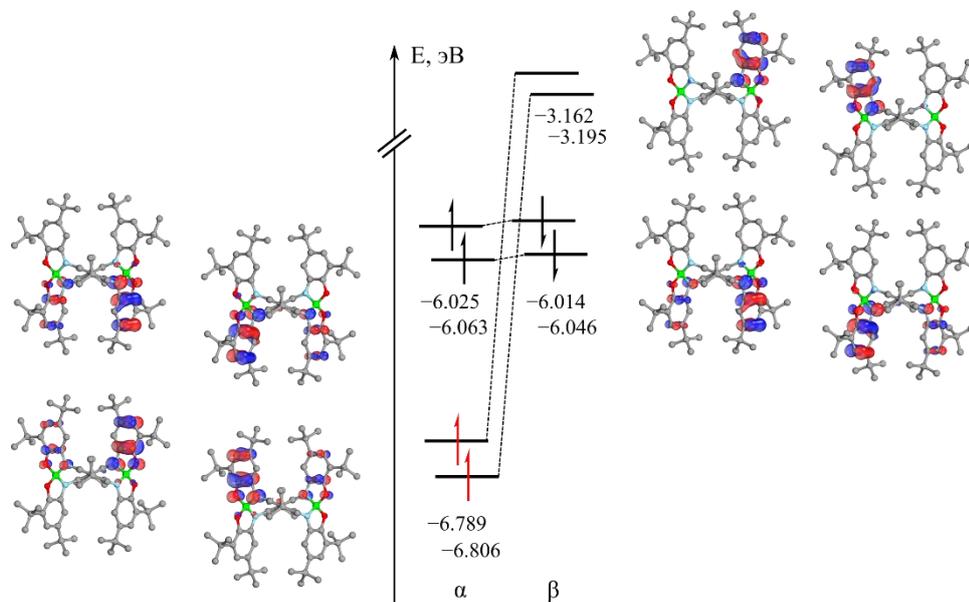


Рис. 37. Молекулярные орбитали бирадикала **43** (PBEh-3с, UKS, SMD(MeCN)).

Структуру полученного бирадикала **43** доказывали совокупностью методов: HRMS и сравнением данных электронной и ЭПР спектроскопии с данными, полученными для монорадикала **40-Bu**, как наиболее структурно близкого.

Спектры ЭПР **43** как в полярных (ацетонитрил), так и в неполярных (толуол) растворителях представляют собой широкий синглет со слабо выраженной структурой (Рис. 38а). Значение g-фактора (2,0034) идентично значению для монорадикала **40-Bu**. Спектр моделировали

с использованием той же модели, что и для монорадикалов. Полученные значения КСТВ ($a^{14}\text{N} = 3,0$ Гс (2 ядра), $a^{11}\text{B}/a^{10}\text{B} = 3,7/1,2$ Гс (1 ядро), $a^1\text{H} = 3,6$ Гс (2 ядра)) также близки к значениям для монорадикалов **40-R**. Большая ширина линий в бирадикале, по сравнению с монорадикалами, может быть следствием более медленного вращения в следствие большего размера молекулы.

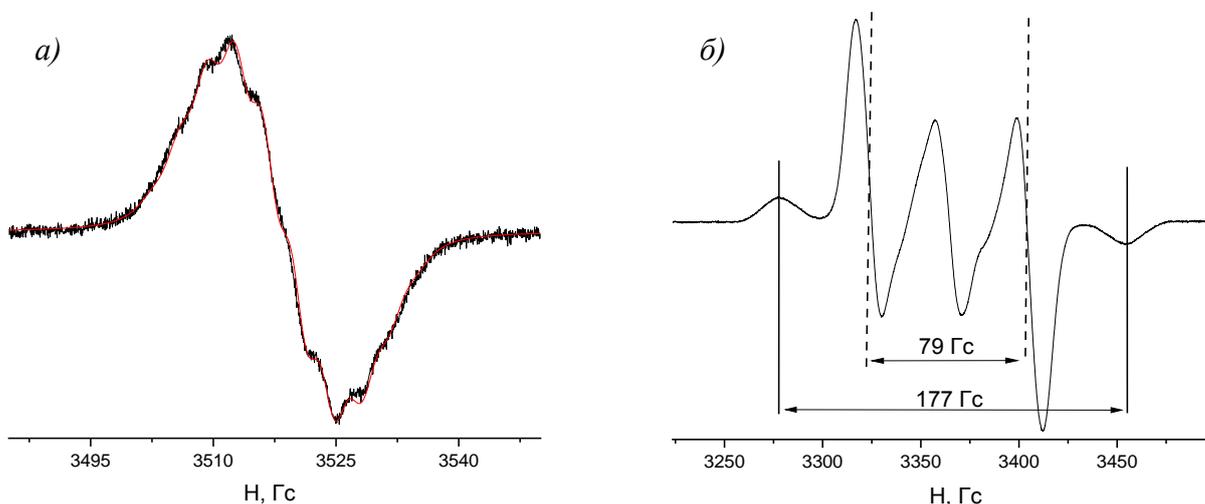


Рис. 38. Спектры ЭПР **43** в ацетонитрильном растворе при комнатной температуре (черный — экспериментальный, красный — модельный спектр) (а) и в стекле толуола при 90 °С (б).

Спектр ЭПР в стекле толуола при 90 К подтвердил бирадикальную природу **43** (Рис. 38б). В нём наблюдаются пары пиков с расстоянием 79 и 177 Гс, что указывает на образование триплетного бирадикала. Наблюдаемое расщепление слишком велико, чтобы быть результатом сверхтонкого расщепления; поэтому его следует отнести к дипольному спин-спиновому взаимодействию между неспаренными электронами молекулы в триплетном состоянии. Обнаружен также переход в половинном поле с $\Delta m_s = 2$, характерный для триплетных молекул. Его интенсивность на четыре порядка меньше, чем у основного сигнала, что является следствием малой величины расщепления в нулевом поле [105]. Расчёты методом DFT подтверждают отсутствие существенных взаимодействий между неспаренными электронами: величина синглет-триплетного расщепления составляет лишь 0,04 ккал/моль.

Расщепление в нулевом поле составляет 88 Гс. Для дипольного спин-спинового взаимодействия между неспаренными электронами это соответствует эффективному расстоянию 6,8 Å, что согласуется с предполагаемой структурой: это расстояние должно быть примерно равно расстоянию между двумя половинами, на которых локализованы неспаренные электроны. Это должно быть примерно равно расстоянию В–В; согласно результатам РСА, в дианионе это расстояние равно 6,3 Å.

Квантовохимические расчёты (PBEh-3с, UKS, SMD(толуол)) показали, что можно ожидать две формы бирадикала **43** с различной взаимной локализацией спина в двух смешанновалентных половинках. Они близки по энергии (разница составляет 0,8 ккал/моль) и, скорее всего, находятся в равновесии друг с другом (Рис. 39). «Транс»-форма стабилизируется выгодным кулоновским взаимодействием между сближенными «восстановленным» и «окисленным» аминифенольными фрагментами разных смешанновалентных половинок. Однако для этого необходимо, чтобы к одному и тому же бензольному кольцу бифенильного моста присоединились две электронодефицитные группы («окисленные» аминифенольные фрагменты), а это невыгодно. В «цис» форме ситуация противоположная. Поскольку указанные факторы имеют противоположный эффект, энергии двух форм очень близки.

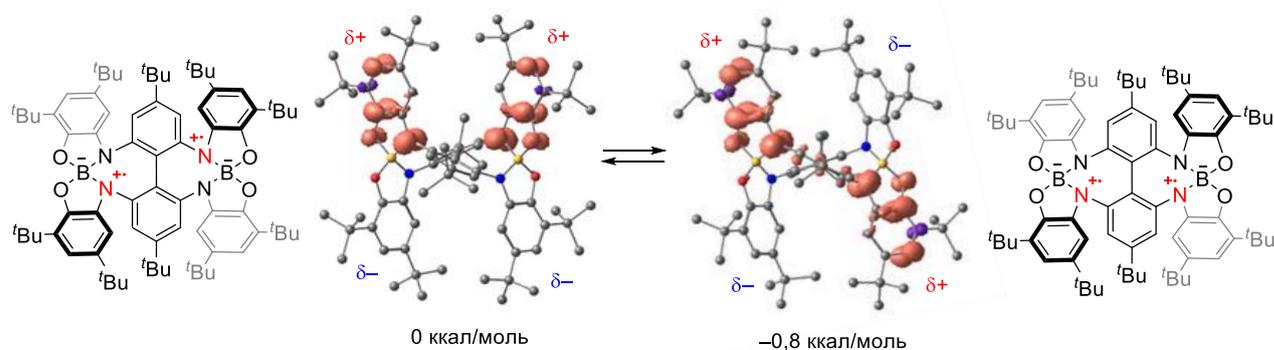


Рис. 39. Распределение спиновой плотности в двух формах бирадикала **43** (PBEh-3с).

Как и в случае монорадикалов **40-R**, в бирадикале перенос электрона между аминифенольными фрагментами в рамках одного спиросочленённого фрагмента быстрый, о чём говорит равенство КСТВ на атомах азота. Следовательно, взаимное превращение «цис» и «транс» форм должно быть быстрым. Таким образом, установленное из анализа спектров ЭПР в стекле толуола эффективное расстояние между неспаренными электронами является средним для двух форм.

В электронном спектре радикала **43** есть характерная часть в интервале 700–1100 нм (9090–14280 см⁻¹), состоящая из трёх пиков (Рис. 40). Эти пики также наблюдаются для всех радикалов **40-R** и являются характерным признаком наличия окисленного аминифенольного фрагмента (см. выше). Также наблюдается асимметричная полоса IVCT. Её форма, с самым интенсивным 0-0 переходом, и положение очень близки к тому, что наблюдается для радикала **40-tBu**. Из анализа этой полосы получили значения энергии реорганизации, электронного взаимодействия между редокс центрами и барьер переноса электрона между редокс центрами: 5300, 1600 и 200 см⁻¹. Эти значения очень близки полученным для радикала **40-tBu**: 5700, 1500

и 330 см^{-1} . Из этого можно сделать вывод, что радикал **43**, как и радикал **40-^tBu**, относится к классу II по классификации Робина-Дея, причём очень близко к границе II–III.

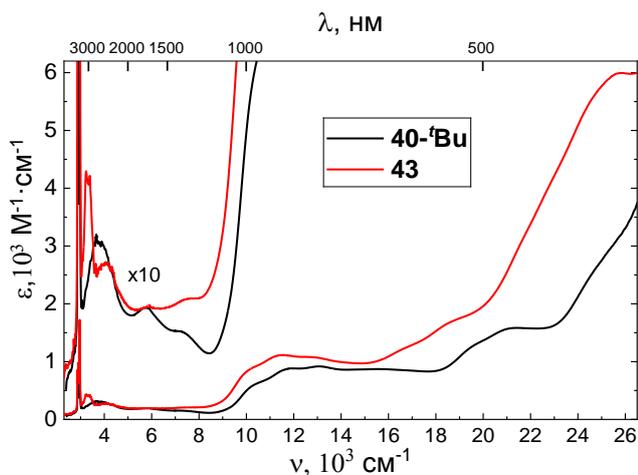


Рис. 40. Электронные спектры поглощения радикалов **40-^tBu** и **43** в CCl_4 .

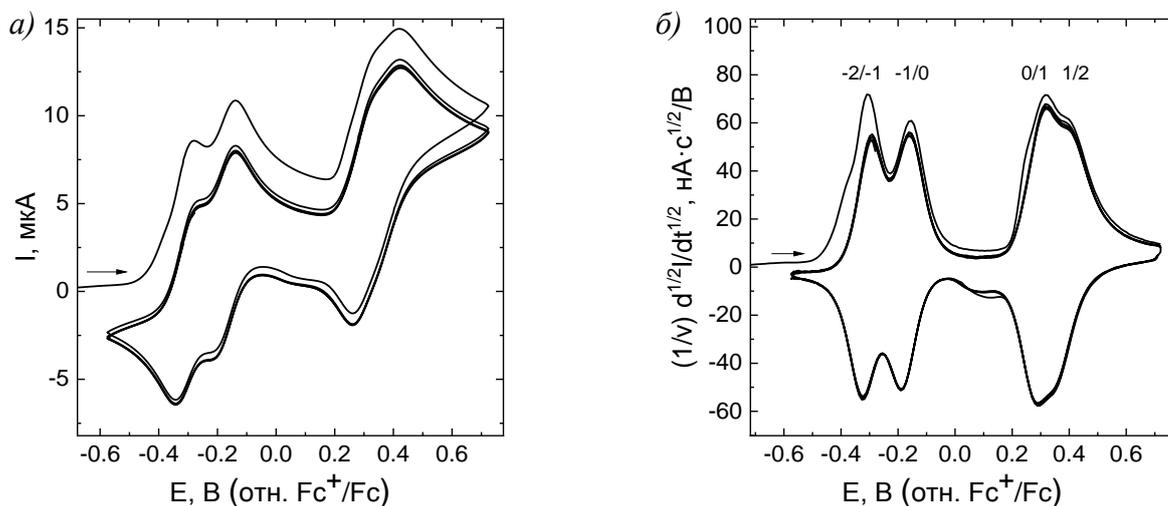


Рис. 41. Циклическая вольтамперограмма $1,2 \text{ mM } 43^{2-}$ (а) и её полудиференциальная форма (б) (Pt , $0,1 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$, MeCN , 100 мВ/с).

Восстановление бирадикала **43** протекает обратимо, в две последовательные одноэлектронные стадии при потенциалах $-0,31$ и $-0,18 \text{ В}$ отн. Fc^+/Fc (Рис. 41). Перенос первого электрона на бирадикал происходит немного легче, а второго — немного труднее, чем в случае радикала **40-^tBu** ($E_{\text{Red}} = -0,24 \text{ В}$). Это согласуется со структурой: первое восстановление облегчено по сравнению с **40-^tBu** за счёт акцепторного эффекта второго (еще не восстановленного) спиросочлененного фрагмента. Второе восстановление, наоборот, затруднено, поскольку добавляется донорный эффект восстановленного спиросочлененного фрагмента (Схема 54). Радикал **43** окисляется при немного более анодных потенциалах (примерно $0,30$

центра. На основании спектральных и расчетных данных, соединение можно отнести к классу II по классификации Робина-Дея. Такие системы представляют особый интерес, как модели для изучения природных мульти-редокс активных редокс-ферментов, участвующих в много-электронных редокс-процессах [116]. Новый бирадикал устойчив в кристаллической форме, поэтому он может представлять потенциальный интерес для использования в качестве полупроводникового материала.

3.3 Динамическая стабилизация редокс состояний⁵

Динамическая стабилизация редокс состояний молекул особенно актуальна, когда речь идет о стабилизации нескольких редокс-форм с противоположным зарядом. Действенность этой концепции была недавно показана на примере диарилнитроксильных радикалов в недавних публикациях научной группы под руководством проф. Т. В. Магдесиевой (см. [49–51], а также раздел 2.3 обзора литературы). В рамках настоящей работы эти исследования были продолжены и расширены. Задача состояла в синтезе новых потенциально амбиполярных структур, а также в более подробном и фундаментальном изучении влияния структуры радикалов на ширину их электрохимического окна ($E_{Ox} - E_{Red}$). Этот параметр крайне важен, когда речь идет о создании устройств хранения энергии на базе новых соединений, поскольку определяет напряжение и мощность батареи. Он особенно актуален при конструировании «бесполюсных» батарей, в которых анодное и катодное пространство заполнено одним и тем же амбиполярным соединением.

Были разработаны синтетические подходы к новой серии *орто*-замещенных диарилнитроксильных, содержащих атомы галогена, метокси- или алкильные заместители. Выбор объектов был в первую очередь обусловлен стремлением варьировать объем *орто*-заместителя, который влияет на степень сопряжения замещенного ароматического кольца с нитроксильной группой. Для новых соединений, а также для некоторых ранее описанных диарилнитроксильных, были определены значения диэдральных углов в радикале, окисленной (катионе) и восстановленной форме (анионе), изучены электрохимические свойства (на предмет реализации амбиполярности), а также проведено детальное ЭПР исследование распределения спиновой плотности в молекуле. Полученные результаты сыграли важную роль в разработке фундаментальных представлений о внутренней связи между степенью делокализации спиновой плотности в радикале и шириной его электрохимического окна (см. ниже раздел 3.4).

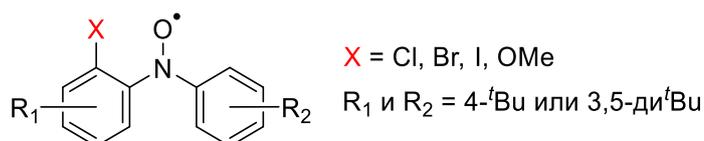
3.3.1 Синтез новых замещенных диарилнитроксильных

Чтобы упростить сравнение радикалов и тем самым выявить влияние вводимого *орто*-заместителя, важен выбор синтезируемых нитроксильных радикалов. Электронные свойства

⁵ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: 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 и 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, вклад автора в которые составлял 40 %, а также 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, личный вклад автора в которой состоял в проведении электрохимических исследований всех нитроксильных радикалов.

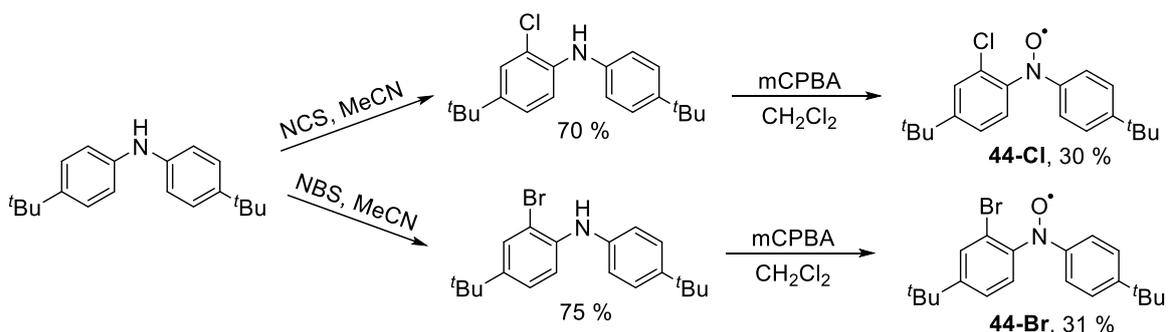
одного из арильных заместителей должны быть зафиксированы. В данной работе использовали *4-трет*-бутилфенил и *3,5-дитрет*-бутилфенил. Одна *трет*-бутильная группа по своим электронным свойствам довольно близка двум в *мета*-положениях: константа Гаммета *трет*-бутильной группы в *пара*-положении $-0,20$, а в *мета*-положении $-0,1$ [117], далее это будет также подтверждено экспериментально и с помощью квантово-химических расчетов. *Орто*-заместители вводили во второе ароматическое кольцо, которое также содержало либо *4-трет*-бутильную группу, либо две *трет*-бутильные группы в *мета*-положениях (Схема 30).

Схема 55:



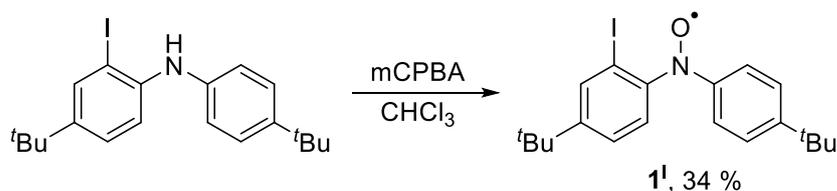
Хлор- и бромсодержащие нитроксильные радикалы были получены из бис(*пара-трет*-бутилфенил)амин галогенированием и последующим окислением с помощью *мета*-хлорнадбензойной кислоты.

Схема 56:



Ввести йод в бис(*пара-трет*-бутилфенил)амин с помощью *N*-йодсукцинимид не удалось — протекает окисление амина до *N,N'*-ди(*пара-трет*-бутилфенил)-*2,7-дитрет*-бутилдигидрофеназина. Целевой амин получали сочетанием *2-йод-4-трет*-бутилнитрозобензола с *4-трет*-бутилфенилборной кислотой под действием триэтилфосфита [118]. Его окисляли до нитроксильного радикала аналогично другим галогенированным аминам (Схема 57).

Схема 57:



Стерический эффект метоксигруппы можно существенно увеличить, если зафиксировать её ориентацию. Этого можно достичь введением в соседнее положение *трет*-бутильной группы. Два таких нитроксильных радикала **45** и **46** были получены по следующим синтетическим последовательностям.

Схема 58:

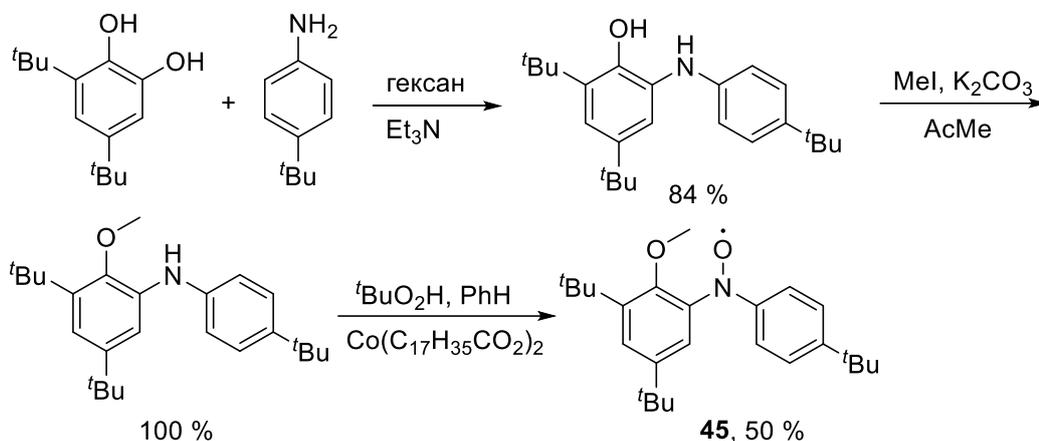
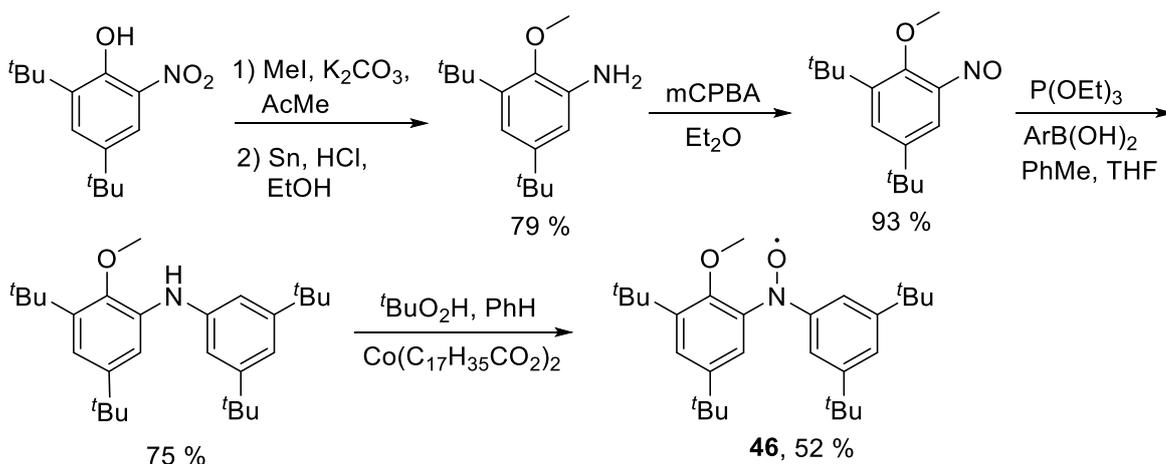


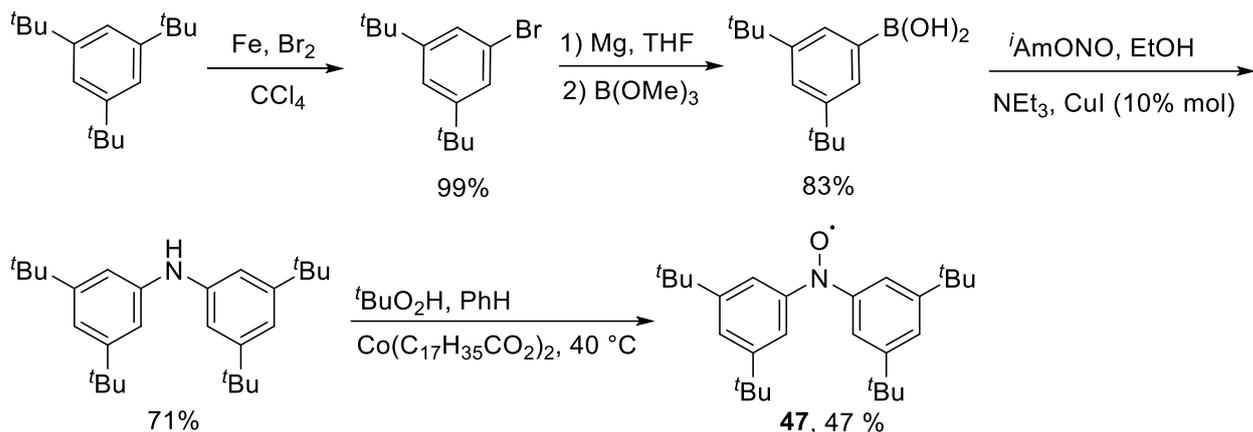
Схема 59:



Окисление диариламинов с *орто*-метоксигруппами с помощью *мета*-хлорнадбензойной кислоты давало целевые нитроксильные радикалы с очень низкими выходами. Лучший результат был получен с помощью *трет*-бутилгидропероксида в присутствии каталитических количеств стеарата кобальта(II). Этот метод [119] даёт с умеренными выходами нитроксильные радикалы из диариламинов с защищенным *пара*-положением: *трет*-бутильной группой или двумя *трет*-бутильными группами в *мета*-положениях. В противном случае окисление протекает по *пара*-положению и образуются производные хинонов.

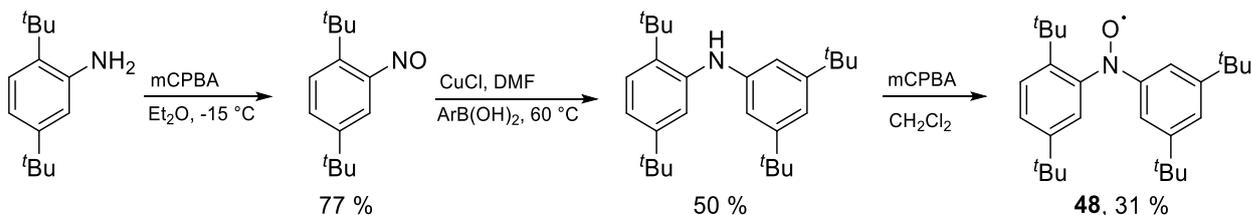
Для сравнения и выявления закономерностей «структура-свойство» были получены также тетра-*трет*-бутил-замещенные нитроксильные радикалы (Схема 60 и 61).

Схема 60:



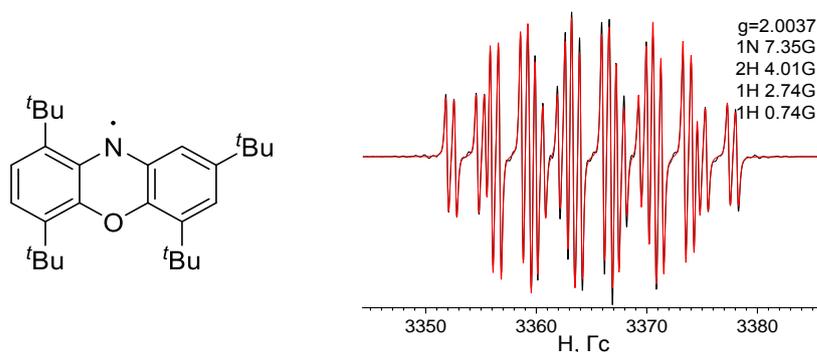
При получении **47** с помощью *мета*-хлорпероксибензойной кислоты выход целевого нитроксильного радикала с немного больше (60 %), чем при окислении *трет*-бутилгидропероксидом (47 %), однако при этом образуется трудноотделяемый от целевого вещества побочный продукт.

Схема 61:



Интересно, что при окислении этого субстрата образовалось значительное количество стабильного феноксазинильного радикала, который удалось выделить в чистом виде и охарактеризовать с помощью спектроскопии ЭПР (Схема 62). Полученный спектр совпадает с литературными данными [120].

Схема 62:



Структуры всех полученных диарилнитроксильных радикалов подтверждены масс-спектрометрией высокого разрешения и спектроскопией ЭПР. На Рис. 42 представлены спектры ЭПР радикалов в гексане. Все спектры были моделированы, количество, тип ядер и константы СТВ указаны на вставке.

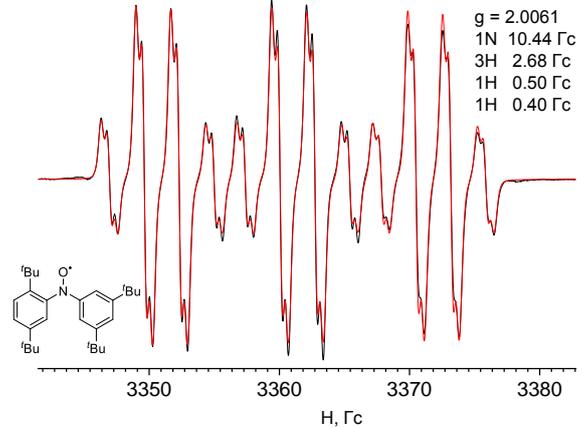
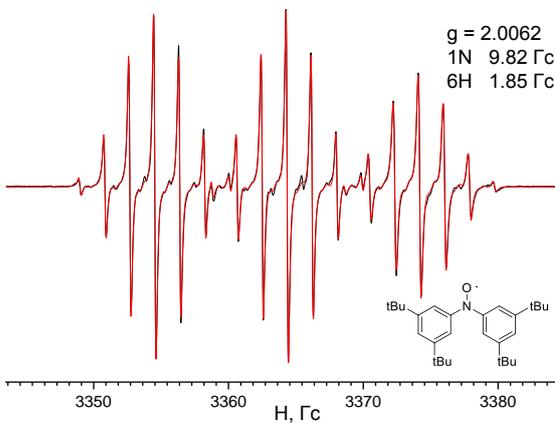
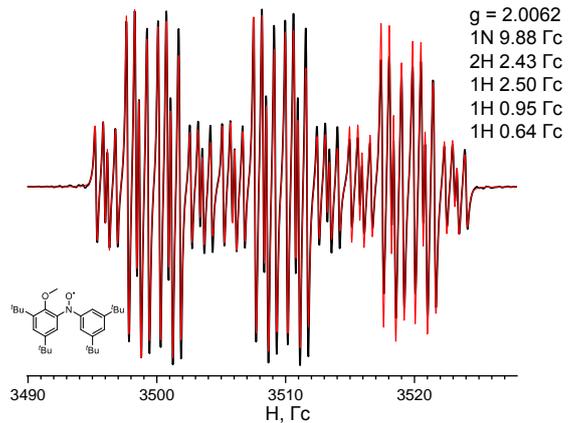
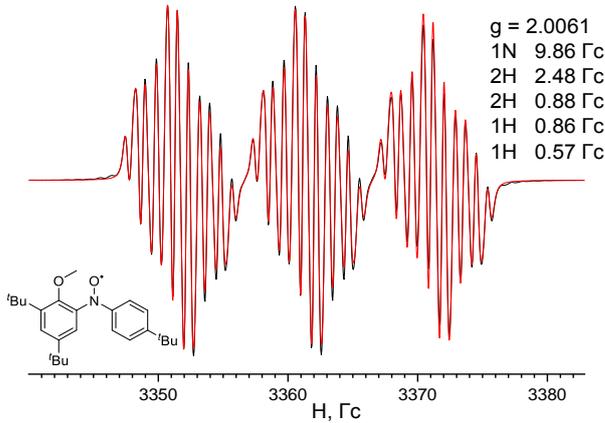
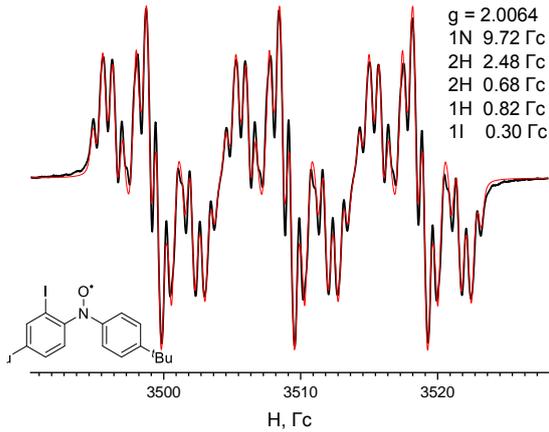
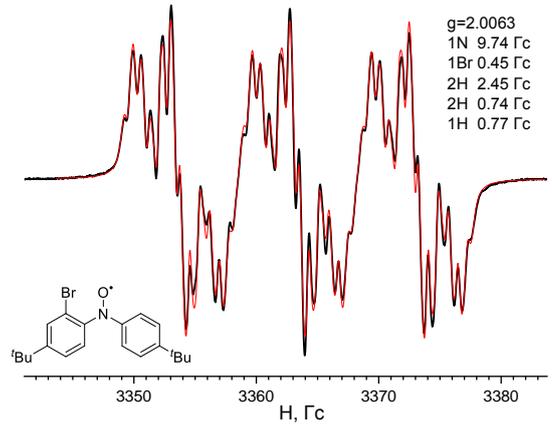
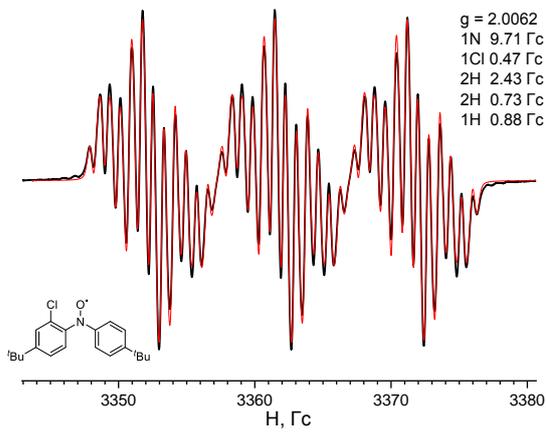


Рис. 42. Экспериментальные (чёрный) и модельные (красный) спектры ЭПР радикалов 44–48 в гексане.

3.3.2 Устойчивость радикалов

Галогенсодержащие нитроксильные радикалы оказались менее стабильны, чем родственный им ди(*пара-трет*-бутилфенил)нитроксильный радикал, причём как в растворе, так и в твёрдом состоянии. Последний хранится годами в твёрдом виде без признаков разложения, а галогенсодержащие радикалы демонстрируют признаки разложения уже через месяц.

Стабильность нитроксильной группы, как упоминалось в обзоре литературы, обеспечена двухцентровой трёхэлектронной π -связью O–N. Эта связь ослабевает при оттягивании электронной плотности с атома азота, что и происходит при введении акцепторного заместителя в ароматическое кольцо.

Радикалы **47** и **48** демонстрируют очень высокую стабильность как в твёрдом виде, так и в растворе. Были проведены измерения стабильности радикалов в бензольном деаэрированном растворе. Концентрация радикала **47** экспоненциально убывает со временем. Предполагая, что реакция гибели имеет кинетику (псевдо)первого порядка, оценка времени жизни составляет 12 месяцев. За время наблюдения концентрация радикала **48** убыла недостаточно, чтобы точно измерить его время жизни. Оценочно она составляет не менее 21 месяца.

3.3.3 Электрохимические свойства нитроксильных радикалов

Все полученные нитроксильные радикалы демонстрируют обратимое окисление и восстановление на средних и высоких скоростях развёртки потенциала (Рис. 43). Стоит отметить, что это качественно отличает их от диалкилнитроксильных радикалов, которые восстанавливаются необратимо (см. обзор литературы), а также от многих других диарилнитроксидов.

Радикалы с одним атомом галогена при окислении более стабильны, но при низких скоростях развёртки потенциала также демонстрируют плохую обратимость (Рис. 44).

Электрохимические параметры, полученные для нитроксильных радикалов, суммированы ниже (Таблица 4). Все радикалы демонстрируют высокую скорость переноса электрона при окислении (как на платине, так и на стеклоуглероде, что крайне важно при их практическом использовании); при восстановлении скорость на порядок ниже, что типично для диарилнитроксильных радикалов [49]. Интересно, что ширина электрохимического окна постепенно возрастает по мере увеличения объема *орто*-заместителя от 1,67 до 1,85 В. Причины такой зависимости будут подробно исследованы в следующем разделе. Радикалы **45** и **46** имеют близкие редокс потенциалы, что подтверждает сделанное ранее утверждение о близости электронных свойств 4-*трет*-бутилфенильной и 3,5-*дипрет*-бутилфенильной групп.

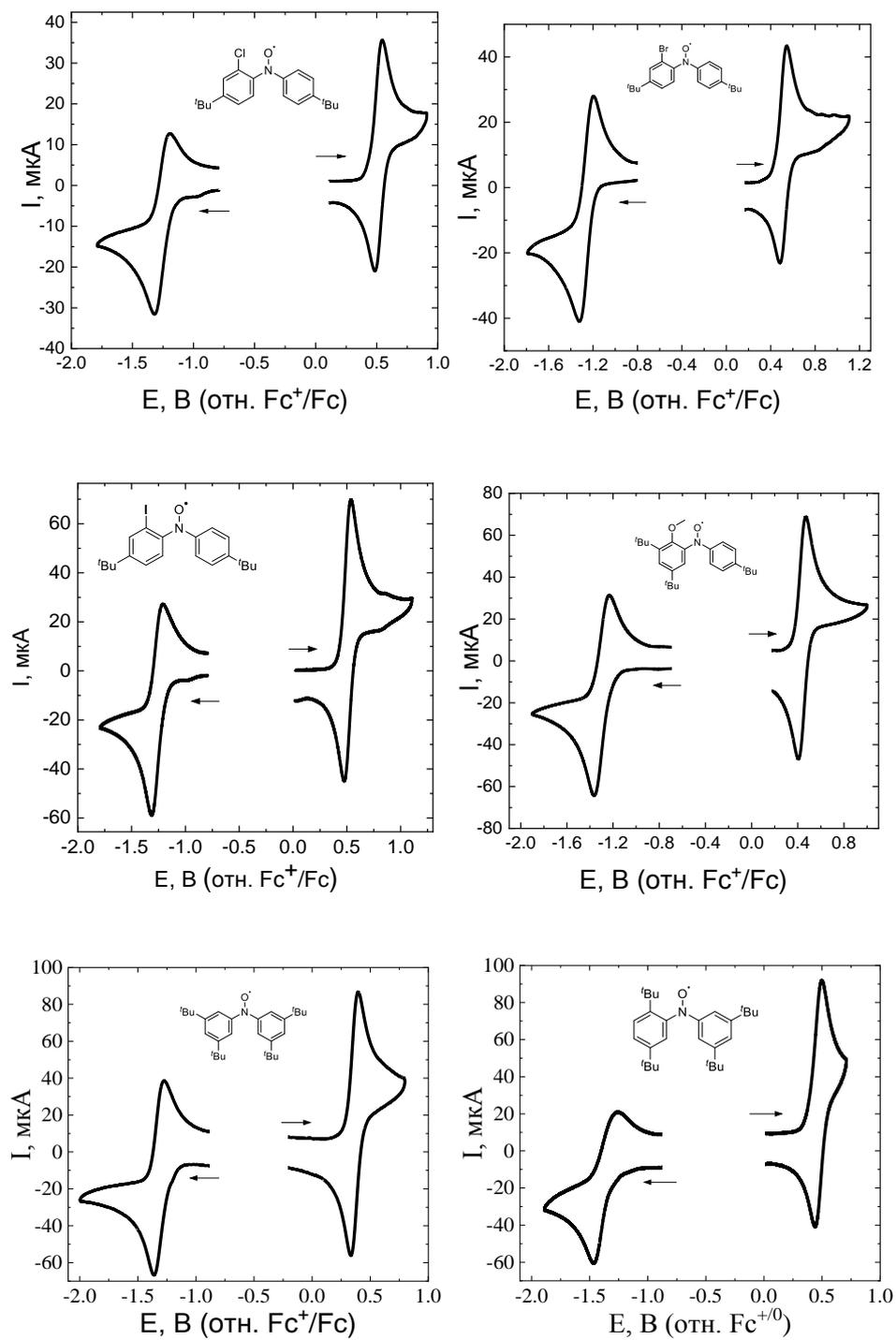


Рис. 43. Циклические вольтамперограммы нитроксильных радикалов **44–48**
(MeCN, GC, 0.1 Bu₄NBF₄, 100 мВ/с).

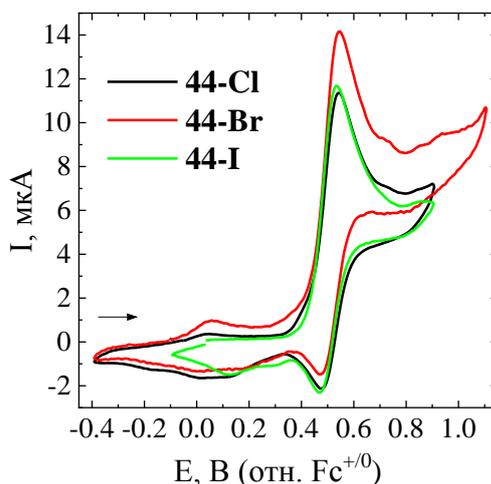


Рис. 44. Циклические вольтамперограммы радикалов **44-Cl**, **44-Br** и **44-I** при скорости развёртки потенциала 10 мВ/с (MeCN, Pt, Bu₄NBF₄).

Таблица 4. Формальные потенциалы окисления и восстановления и стандартные константы скорости переноса электрона на платиновом и стеклоуглеродном электродах в ацетонитриле, полученные для нитроксильных радикалов **44–48** (MeCN, Pt или GC, 0,1 М Bu₄NBF₄)

Радикал	E _{Ox} , В (отн. Fc ⁺⁰)	-E _{Red} , В (отн. Fc ⁺⁰)	k ₀ , Pt (GC), см/с		E _{Ox} – E _{Red} , В
			Ox	Red	
44-Cl	0,51	1,26	0,1 (0,03)	— (0,004)	1,77
44-Br	0,51	1,23	0,1 (0,04)	— (0,003)	1,74
44-I	0,50	1,25	0,1 (0,03)	— (0,004)	1,75
45	0,44	1,30	0,2 (0,05)	— (0,003)	1,74
46	0,44	1,33	0,1 (0,02)	— (0,003)	1,77
47	0,36	1,31	0,2 (0,07)	— (0,003)	1,67
48	0,47	1,38	0,2 (0,07)	— (0,001)	1,85

Интересно, что введение *орто*-метоксигруппы, которая является сильным мезомерным донором, слабо влияет на потенциал восстановления радикала. Причина – выведение ее из сопряжения с нитроксильной группой за счет стерического отталкивания, в результате чего она становится слабым мезомерным донором, но остается сильным акцептором. Некоторый вклад в стабилизацию восстановленной формы также вносит слабая водородная связь CH–O, о наличии которой говорят результаты квантовохимических расчётов (PBEh-3c, UKS, SMD(MeCN)). Нековалентные взаимодействия визуализированы на Рис. 45, для этого использовали подход, основанный на анализе приведенного градиента плотности и предложенный в работе [121] для изучения белков. На представленной иллюстрации есть области, цвет которых в выбранной цветовой схеме соответствует: синий — сильное притяжение, зеленый — слабые взаимодействия (Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия), оранжевый и красный — сильные отталкивания. Между атомом водорода метоксильной группы и атомом кислорода NO-фрагмента есть тёмно-синяя область, указывающая на образование водородной связи.

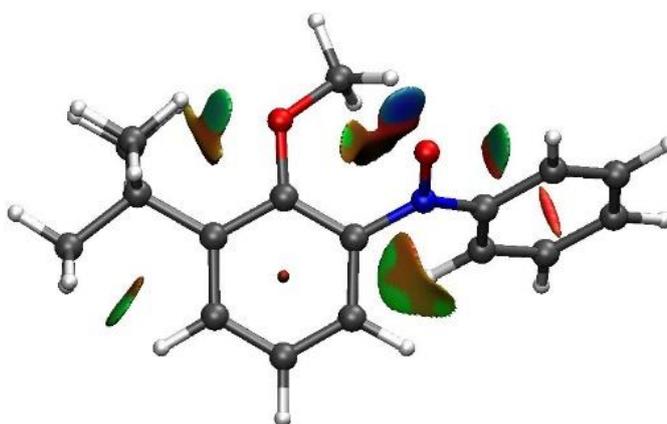


Рис. 45. Визуализация нековалентных взаимодействий в модели восстановленной формы радикалов **45** и **46**.

Введение объемного заместителя в *орто*-положение должно приводить к перераспределению спиновой плотности, поскольку одно ароматическое кольцо должно выводиться из сопряжения, а сопряжение со вторым кольцом, наоборот, будет увеличиваться. Для иллюстрации этого эффекта на Рис. 46 приведены рассчитанные спиновые плотности для ди(*пара*-*трет*-бутилфенил)нитроксильного радикала и **44-Cl**. Видно, что введение хлора в *орто*-положение привело к существенному перераспределению спиновой плотности.

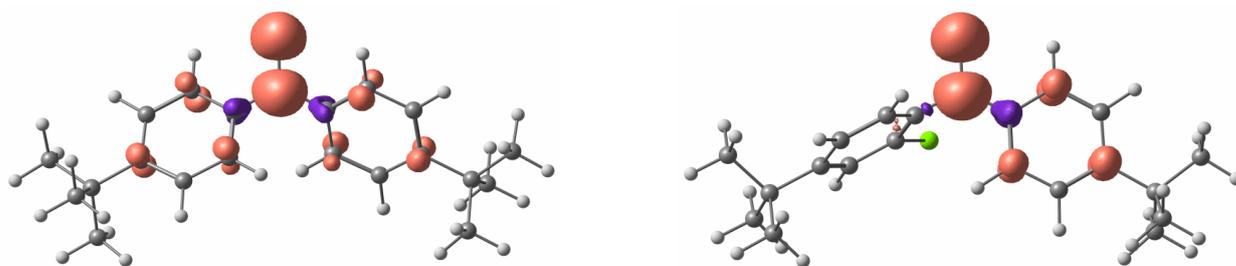
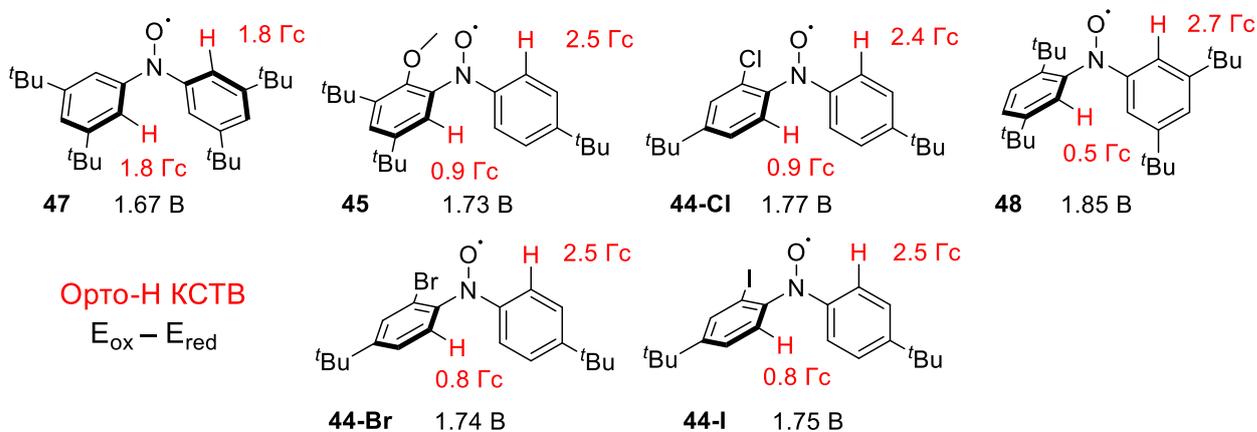


Рис. 46. Спиновые плотности ди(пара-трет-бутилфенил)нитроксильный радикала и **44-Cl** (OO-RI-SCS-MP2, def2-SVP).

Экспериментально этот эффект можно обнаружить, сравнивая константы СТВ (полученные путем моделирования спектров ЭПР) на ядрах водорода в орто-положениях; константы коррелируют со спиновой плотностью на атоме. (Схема 63). Опираясь на значения констант СТВ, заместители можно выстроить в ряд по тому, сколь сильно они выводят из сопряжения ароматическое кольцо, в соответствии с их объемом: $H < OMe \approx \text{галоген} < \text{трет-бутил}$. Интересно, что в такой же последовательности увеличивается и ширина электрохимического окна. Анализу причин, обуславливающих такую корреляцию, посвящён раздел 3.4.

Схема 63:



Для выявления факторов, способствующих реализации амбиполярности, структуры радикалов и их заряженных форм были рассчитаны квантовохимически (PBEh-3c, UKS, SMD(MeCN)). В Таблице 5 для всех редокс-форм приведены значения двух ONCC торсионных углов (θ_1 и θ_2 , Схема 64), характеризующих степень сопряжения фрагмента NO с ароматическими кольцами.

Схема 64:

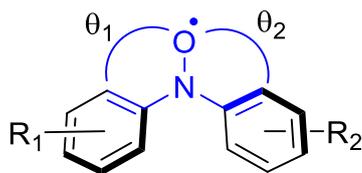


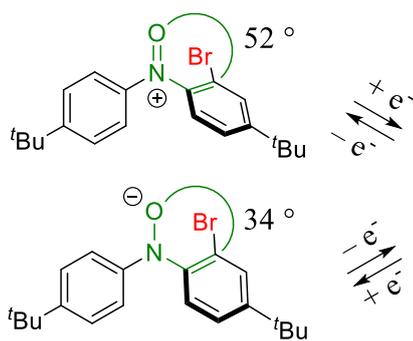
Таблица 5. Значения торсионных углов ONCS нитроксильных радикалов и их редокс форм и экспериментальные значения ширины электрохимического окна

		47	45	46	44-Cl	44-Br	44-I	48
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
$E_{Ox} - E_{Red}, V$		1,67	1,73	1,76	1,77	1,74	1,75	1,85

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 65). 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 5). 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. 43).

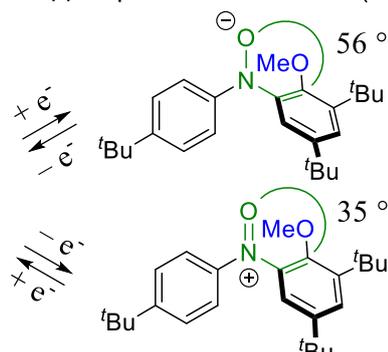
Схема 65:

Акцепторные заместители (Cl, Br, I):



Сопряжение усиливается при восстановлении

Донорные заместители (OMe, ^tBu):



Сопряжение усиливается при окислении

3.4 Что такое «электрохимическое окно» в радикалах и чем оно определяется?⁶

Одна из важнейших характеристик электрохимических свойств молекулы — электрохимическое окно, то есть разность между потенциалами ее окисления и восстановления. Как было показано в предыдущем разделе, для радикалов этот параметр в существенной мере зависит от степени делокализации спиновой плотности. Эти наблюдения стимулировали нас провести подробное исследование фундаментального вопроса: что такое «электрохимическое окно» в радикалах и чем оно определяется?

Для молекул с закрытой электронной оболочкой эта величина определяется разностью между энергиями ВЗМО и НСМО, поскольку при окислении электрон снимается с ВЗМО, а при восстановлении электрон помещается на НСМО. Если перенести эту логику на молекулы с открытой электронной оболочкой, то разность между потенциалами окисления и восстановления должна была бы быть равна нулю, поскольку в окислении и восстановлении участвует одна и та же орбиталь — ОЗМО. Если бы это было так, то радикалы не могли бы существовать,

⁶ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: 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, личный вклад автора в которую состоял в том, что им синтезированы все ранее неописанные радикалы, которые использовали для разработки и проверки модели, изучены их редокс-свойства, а также проведены квантово-химические расчеты потенциалов окисления и восстановления всех модельных радикалов, используемых для построения корреляций, с использованием самостоятельно разработанных программ.

поскольку они бы диспропорционировали на окисленную и восстановленную формы. Что же препятствует этому? Почему величина электрохимического окна в радикалах может варьироваться в широких пределах, в некоторых случаях она может достигать 2 В. Удивительно, но этот фундаментальный вопрос ранее в литературе не был строго рассмотрен. Для прояснения ситуации, нами была предложена теоретическая модель, действенность которой была проверена на широкой выборке радикалов самой разнообразной структуры (46 соединений, как ранее описанных в литературе, так и синтезированных в рамках настоящей работы).

3.4.1 Теоретическая модель⁷

Рассмотрим радикал с зарядом n ($R^{(n)}$), обратимо окисляющийся и восстанавливающийся соответственно до частиц $R^{(n+1)}$ и $R^{(n-1)}$. Энергию Гиббса диспропорционирования в растворе $2R^{(n)} = R^{(n+1)} + R^{(n-1)}$ можно выразить с помощью потенциалов окисления и восстановления как $F(E_{Ox} - E_{Red})$. Диспропорционирование радикала можно представить серией превращений, представленных термодинамическим циклом (Рис. 47).

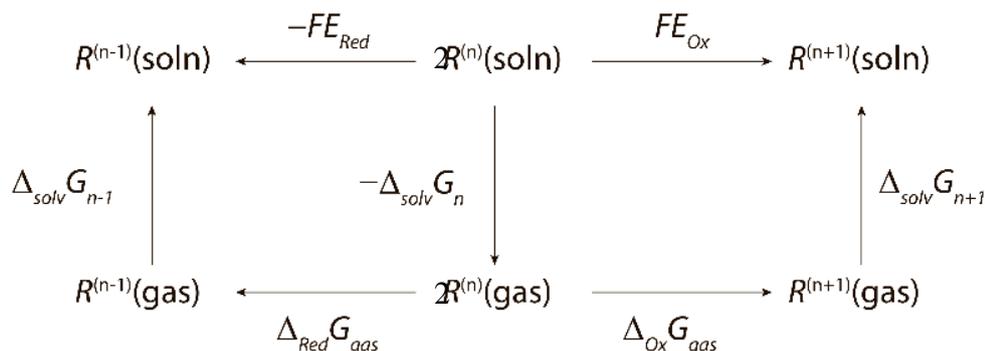


Рис. 47. Термодинамический цикл диспропорционирования радикала

Этот цикл включает в себя перенос радикала $R^{(n)}$ из раствора в газовую фазу ($-\Delta_{solv}G_n^0$), окисление/восстановление радикала в газовой фазе ($\Delta_{Ox}G_{gas}^0$ и $\Delta_{Red}G_{gas}^0$), перенос окисленной и восстановленной форм в раствор ($\Delta_{solv}G_{n+1}^0$ и $\Delta_{solv}G_{n-1}^0$). Следовательно,

$$F(E_{Ox} - E_{Red}) = \Delta_{Ox}G_{gas}^0 + \Delta_{Red}G_{gas}^0 + \Delta_{solv}G_{n+1}^0 + \Delta_{solv}G_{n-1}^0 - 2\Delta_{solv}G_n^0 \quad (1).$$

Газофазные процессы окисления и восстановления можно разделить на две стадии (Рис. 48): вертикальную ионизацию (характеризуемую значениями потенциала ионизации (IP) и сродства к электрону (EA)) и релаксацию геометрии молекулы ($\Delta_{rel}E$). Для получения

⁷ Автор благодарен к.х.н. О. А. Левицкому за неоценимую помощь в разработке теоретической модели.

энергий Гиббса необходимо также учитывать тепловую поправку $E^{trv}(T)$, включающую поступательный, вращательный и колебательный вклады (получаемые из соответствующих статистических сумм [122]). Для отделения электронных вкладов (обозначенных нижним индексом «el») от тепловых поправок, значения следует брать между двумя точками на поверхностях потенциальной энергии, а не на колебательных уровнях, поскольку именно эти точки соответствуют электронной энергии молекулы. Тогда энергии Гиббса этих процессов будут:

$$\Delta_{Ox} G_{gas}^0 = |IP_{el}| + \Delta_{rel} E_{n+1} + (E_{n+1}^{trv}(T) - E_n^{trv}(T)) \quad (2)$$

$$\Delta_{Red} G_{gas}^0 = -|EA_{el}| + \Delta_{rel} E_{n-1} + (E_{n-1}^{trv}(T) - E_n^{trv}(T)) \quad (3)$$

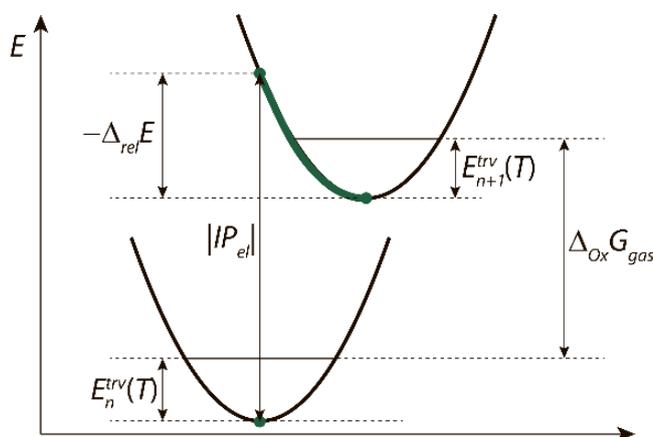


Рис. 48. Поверхности потенциальной энергии радикала и катиона (нижняя и верхняя кривые соответственно); показаны член вертикальной ионизации $|IP_{el}|$, член релаксации $\Delta_{rel} E$ и термические поправки E_{trv} .

Таким образом, комбинация уравнений 1–3 дает следующее уравнение, определяющее электрохимическое окно:

$$F(E_{Ox} - E_{Red}) = \underbrace{|IP_{el}| - |EA_{el}|}_{G_v, \text{ вертикальная ионизация}} + \underbrace{(\Delta_{rel} E_{n+1} + \Delta_{rel} E_{n-1})}_{\text{релаксационный член}} + \underbrace{(E_{n-1}^{trv} + E_{n+1}^{trv} - 2E_n^{trv})}_{\text{термическая поправка}} + \underbrace{(\Delta_{solv} G_{n-1}^0 + \Delta_{solv} G_{n+1}^0 - 2\Delta_{solv} G_n^0)}_{\text{сольватационный член}} \quad (4)$$

Второй релаксационный член всегда отрицателен, так как изменения в молекулярной структуре, следующие за вертикальным переносом электрона, носят спонтанный характер.

Третий член состоит из трёх вкладов: поступательного, вращательного и колебательного. Поступательный вклад равен нулю, поскольку при диспропорционировании суммарная масса молекул не изменяется. Вращательный вклад зависит от момента инерции молекулы. Поскольку рассматриваются обратимые электрохимические процессы, то изменения структуры небольшие, момент инерции изменяется мало и этот вклад можно принять равным нулю.

Говоря о колебательном вкладе, можно привести следующие размышления. Если нет больших изменений структуры, то добавление/отрыв электрона приводит к изменениям в электронной плотности в примерно одинаковых частях молекулы. Следовательно, это приводит к примерно одинаковому по модулю, но разнонаправленному влиянию на прочность связей, благодаря чему колебательный вклад примерно равен нулю. (Для примера, было рассчитано значение колебательного вклада для аллильного радикала, которое составило всего 0,3 ккал/моль, что соответствует примерно 10 мВ, чем легко можно пренебречь).

Можно продемонстрировать, что сольватационный член всегда отрицателен по крайней мере в случае растворителей, специфически не сольватирующих радикал $R^{(n)}$. Интуитивно понятно, что сольватация приводит к стабилизации редокс-форм, тем самым облегчает редокс-переход и никак не может служить причиной увеличения электрохимического окна. Если рассматривать нейтральный радикал, то это утверждение очевидно, поскольку энергии сольватации катиона и аниона много больше энергии сольватации нейтральной частицы. Случай n -заряженного радикала можно рассмотреть в приближении модели Борна [123]. Считая эффективные радиусы радикала и его окисленной и восстановленной форм примерно равными, получим, что сольватационный член не зависит от заряда исходного радикала и всегда имеет отрицательное значение.

$$\left(\Delta_{solv} G_{n-1}^0 + \Delta_{solv} G_{n+1}^0 - 2\Delta_{solv} G_n^0\right)_{solvent} = -\frac{N_A e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \left((n-1)^2 + (n+1)^2 - 2n^2\right) = -\frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right),$$

где N_A — число Авогадро, e — заряд электрона, ϵ_0 и ϵ — диэлектрическая проницаемость вакуума и растворителя, r — эффективный радиус частиц.

Дополнительно можно рассмотреть влияние электростатического взаимодействия с фоновым электролитом. Предполагая отсутствие специфической сольватации, в рамках первого приближения теории Дебая-Хюккеля для электролита с однозарядным катионом и однозарядным анионом [124] получим, что этот вклад также не зависит от заряда исходного радикала и всегда имеет отрицательное значение.

$$\left(\Delta_{solv} G_{n-1}^0 + \Delta_{solv} G_{n+1}^0 - 2\Delta_{solv} G_n^0\right)_{ion} = -\frac{N_A^2 e^3}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \sqrt{\frac{2c}{\epsilon\epsilon_0 RT}} \left((n-1)^2 + (n+1)^2 - 2n^2\right) = -\frac{N_A^2 e^3}{2\pi\epsilon\epsilon_0} \sqrt{\frac{2c}{\epsilon\epsilon_0 RT}}$$

, где c — концентрация электролита, R — газовая постоянная, T — температура.

Следовательно, только первый член $G_V = |IP_{el}| - |EA_{el}|$ может обеспечивать существование электрохимического окна. Для его оценки нужно вычислить разность между вертикальными потенциалами ионизации радикала и его восстановленной формы с такой же геометрией. Качественно это различие в основном связано с кулоновским отталкиванием между

двумя электронами на ВЗМО в восстановленной форме радикала. Величина G_V может быть выражена через уравнение (5), вывод которого приведен в Приложении 2:

$$G_V = K - \alpha K^2 \quad (5),$$

где $K = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$, $\rho(\mathbf{r})$ — спиновая плотность.

Физический смысл интеграла K — это энергия кулоновского отталкивания двух электронов, одинаково распределенных в пространстве. Другими словами, это тот проигрыш в энергии, который возникает в результате того, что к электрону на одной орбитали поместили еще один электрон. Интересно, что в модели электропроводности Хаббарда [125] один из параметров, а именно внутриузловое отталкивание (on-site Coulomb repulsion), имеет аналогичный физический смысл — проигрыш в энергии при нахождении двух электронов в одном узле. При анализе проводимости органических радикалов (в этом случае узел — молекула радикала), в качестве приближения для этой величины используют разность между потенциалом ионизации и энергии средства к электрону [83]. Отмечено наличие корреляции между величиной внутриузлового отталкивания и шириной электрохимического окна [84], однако теоретического обоснования сделанным наблюдениям ранее предложено не было.

Таким образом, значение интеграла K может быть предложено для оценки члена, связанного с вертикальным переносом электрона. Чтобы продемонстрировать взаимосвязь между величиной K и распределением спиновой плотности, рассмотрим три модельных радикала с локализацией спина на одном, двух и трех центрах соответственно (Рис. 49). Молекулы лежат в плоскости XY. Рассчитанная методом РВЕh-3с спиновая плотность проинтегрирована по оси Z для получения двумерного распределения спиновой плотности. Для трёх радикалов рассчитали значения K . Хорошо видно, что увеличение числа спиновых центров, а также расстояния между ними, уменьшает значение K , что согласуется с уравнением (5).

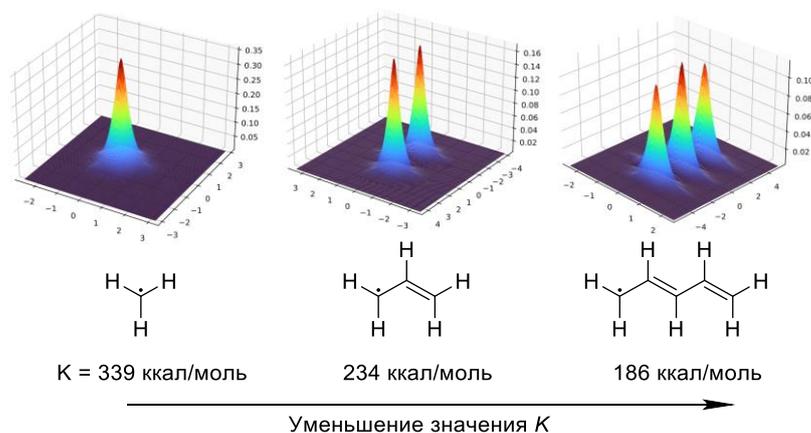


Рис. 49. Распределение спиновой плотности и значения K для модельных радикалов.

3.4.2 Проверка работоспособности модели

Для проверки предложенной модели был отобран репрезентативный набор устойчивых радикалов (46 соединений, Рис. 50) в соответствии со следующими требованиями:

- Радикалы должны демонстрировать обратимое окисление и восстановление (для точного определения значений формальных редокс потенциалов и электрохимического окна);
- Скорость переноса электрона как при окислении, так и при восстановлении, должна быть высокой, что указывает на отсутствие существенной перестройки структуры.
- Радикалы с инверсией ОЗМО-ВЗМО не охватываются предложенной моделью, поскольку при окислении таких радикалов могут образовываться бирадикалы, а не системы с закрытой оболочкой.
- Значения потенциалов всех радикалов должны быть измерены в одном и том же растворителе, чтобы устранить разницу в эффектах сольватации. В качестве растворителя был выбран ацетонитрил (как один из наиболее универсальных растворителей, использованный во многих работах).
- Специфическая сольватация должна быть сведена к минимуму, что также накладывает ограничение и на фоновый электролит. Предпочтение должно быть отдано солям с большими катионами и анионами, таким как Bu_4NPF_6 . Такие катионы, как Li^+ , часто сильно взаимодействуют с анионами, что сдвигает потенциал восстановления в анодную область.
- материал рабочего электрода должен быть инертен, не должно наблюдаться адсорбции или специфического взаимодействия с растворенным веществом.

Несмотря на довольно строгие ограничения, удалось собрать широкий набор литературных данных (Рис. 50), которые включали О-центрированные радикалы (диарилнитроксилы **1–9**⁸(полученные в этой работе и ранее опубликованные в [49]), нитронилнитроксилы **10–13** [126], N-центрированные радикалы (радикалы Блеттера **14–15** [89] и **17** [127], вердазильные **18–28** [79,128–130], аминильные **29** [131] и тиоаминильные радикалы **16, 33–40** [59,60,80–83]), С-центрированные радикалы (триарилметильные **30–31** [18,22] и некоторые другие радикалы **32, 41–46** [34,132–134]). Значения электрохимических окон отобранных радикалов находятся в интервале 0,35–1,8 В.

⁸ Нумерация радикалов распространяется только на этот раздел.

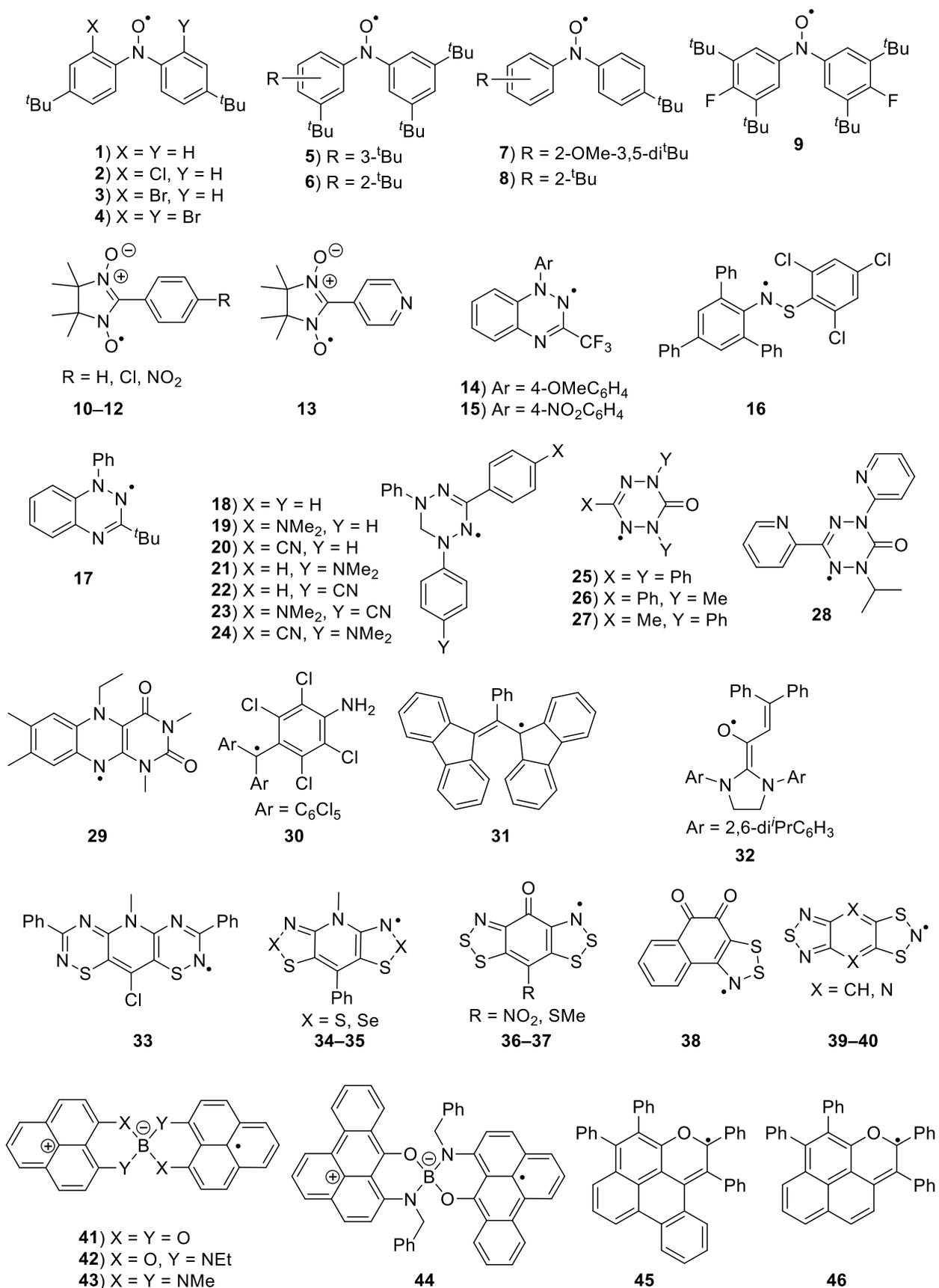


Рис. 50. Радикалы, отобранные для проверки предложенной модели.

Сначала были рассчитаны значения IP_{el} и EA_{el} и из них определены значения $G_V = |IP_{el}| - |EA_{el}|$. Для этого структуры отобранных радикалов были оптимизированы в газовой фазе методом PBEh-3с. Используя эти структуры, полные электронные энергии радикала и его восстановленной и окисленной форм были рассчитаны также методом PBEh-3с. Для расчета значений интеграла K нужны как можно более точные электронные плотности. Для этой задачи лучше подходит *ab initio* метод OO-RI-SCS-MP2. Используя геометрии радикалов, полученные методом PBEh-3с, спиновые плотности были рассчитаны *ab initio* методом (OO-RI-SCS-MP2, def2-SVP) и из них были получены значения интеграла K . Зависимость G_V от K представлена на Рис. 51. Аппроксимация этой зависимости по уравнению (5) демонстрирует хорошую корреляцию ($R^2 = 0,86$), что говорит о разумности допущений, сделанных в рамках предложенной модели.

Примечательно, что полученное значение коэффициента при интеграле K в уравнении (5) очень близко к единице, как и было предсказано теоретически. Как и следовало ожидать, чем более локализован радикал (т.е. чем больше значение K), тем больше отклонение зависимости $G_V - K$ от линейности (поскольку поправка αK^2 второго порядка становится больше). Это изменение связано с поляризуемостью радикала. Оно уменьшает двухэлектронное отталкивание, вызванное присоединением дополнительного электрона и более сильное для локализованных радикалов. Таким образом, уравнение (5) может быть использовано для оценки значения G_V у радикалов.

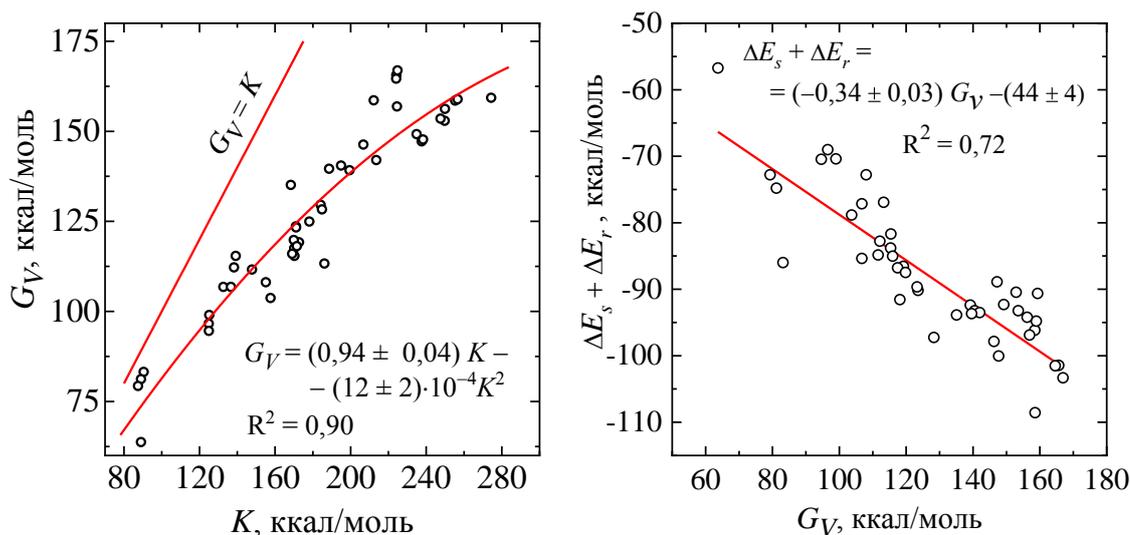


Рис. 51. Зависимость G_V от интеграла K для отобранных радикалов (а); корреляция между G_V и суммой релаксационного и сольватационного членов ($\Delta E_s + \Delta E_r$) (б).

Как следует из уравнения (4), электрохимическое окно включает в себя не только вертикальную ионизацию, но также сольватацию и релаксацию. Сольватационный $\Delta G_s = \Delta_{solv} G_{n-1}^0 + \Delta_{solv} G_{n+1}^0 - 2\Delta_{solv} G_n^0$ и релаксационный $\Delta E_r = \Delta_{rel} E_{n-1} + \Delta_{rel} E_{n+1}$ члены были рассчитаны методом PBEh-3с, SMD(MeCN), влиянием ионов фонового электролита на сольватацию пренебрегали. Поскольку уравнение (4) содержит разность энергий Гиббса сольватации для окисленных (восстановленных) частиц и исходных радикалов, энтропийные вклады практически нивелируется. Таким образом, вместо значений ΔG_s можно использовать вклады ΔE_s в энергии сольватации. Интересно, что хотя корреляции с G_V не наблюдались для ΔE_s и ΔE_r по отдельности, была обнаружена достаточно хорошая линейная зависимость ($R^2 = 0,72$) для их суммы (Рис. 51б). Хотя причина такой линейной зависимости неясна, она обеспечивает линейную корреляцию электрохимического окна с G_V , как следует из уравнения (4). Поскольку интеграл K дает надежную оценку вертикальной ионизации G_V , то наблюдается также корреляция между электрохимическим окном и интегралом K (Рис. 52а). Интересно, что добавление квадратичного члена αK^2 не влияет на качество корреляции.

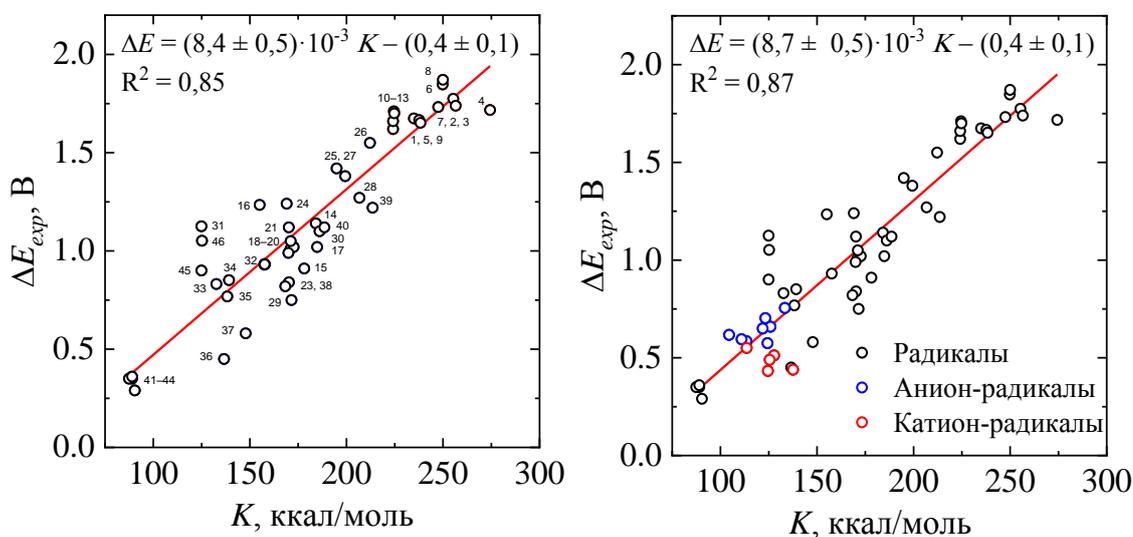


Рис. 52. Корреляции между интегралом K и экспериментально определенными электрохимическими окнами отобранных радикалов (а); график зависимости ΔE_{exp} от K , дополненный данными для ион-радикалов (в).

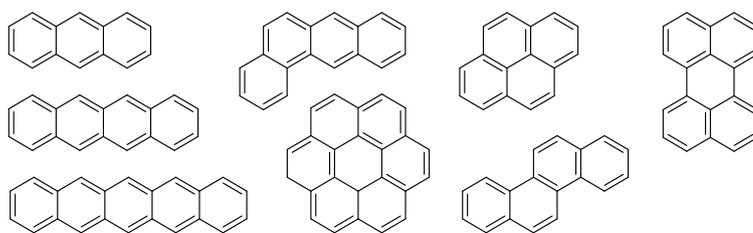


Рис. 53. Примеры углеводородов, демонстрирующих несколько последовательных окислений и/или восстановлений.

Поскольку предложенная модель сформулирована в достаточно общем виде, она применима также для заряженных радикалов. Это значит, что с её помощью можно анализировать разность потенциалов между двумя последовательными окислениями или восстановлениями нерадикальных молекул. Был рассмотрен ряд углеводородов, демонстрирующих обратимый ряд последовательных окислительных и/или восстановительных процессов (Рис. 53). Значения редокс-потенциалов были взяты из работы [135]. Для оптимизированных катион- и анион-радикалов были рассчитаны значения K . Как видно из Рис. 52в, точки, соответствующие анион-радикалам, хорошо ложатся на аппроксимирующую прямую. В то же время катион-радикалы систематически располагаются ниже этой прямой. Возможно, различие связано с взаимодействием ион-радикалов с фоновым электролитом: взаимодействие анионов с более объёмными катионами Alk_4N^+ может быть менее значительным, чем взаимодействие катионов с небольшими противоионами (ClO_4^-) электролита [136], что приводит к существенному сдвигу потенциалов окисления в катодную область. Эта проблема могла бы быть решена использованием фонового электролита с более объёмными анионами, такими как Ar_4B^- .

Предложенная модель даёт химику-синтетику понимание того, как нужно изменить структуру радикала, чтобы сузить или расширить электрохимическое окно. Этот параметр крайне важен при дизайне новых редокс-активных материалов, поскольку определяет напряжение и мощность батареи. Чем более делокализован радикал, тем уже электрохимическое окно. Интеграл K можно использовать в качестве численной характеристики степени делокализации спиновой плотности, которую обычно рассматривают только на качественном уровне.

Эту логику молекулярного дизайна можно наглядно продемонстрировать на примере диарилнитроксильных радикалов. На Рис. 54 представлены нитроксильные радикалы, разделенные на две группы. В первой группе в орто-положениях нет заместителей, и спиновая плотность равномерно делокализована по обоим ароматическим кольцам. Введение объёмного орто-заместителя приводит к выводу из сопряжения одного ароматического кольца и локали-

зации спиновой плотности на другом ароматическом кольце. Это легко видеть из рассчитанных спиновых плотностей. Также это подтверждается сравнением приведенных на Рис. 54 констант сверхтонкого взаимодействия (СКТВ) на орто-атомах водорода для двух групп нитроксилов («плоских» и «скрученных»). Сравнение этих двух групп иллюстрирует взаимосвязь между делокализацией неспаренного электрона, значениями интеграла K и шириной электрохимического окна. Экспериментально определенные ширины электрохимического окна и рассчитанные значения интеграла K для двух выбранных групп нитроксилов изменяются симбатно, явно демонстрируя описанную выше тенденцию.

Поскольку модель не может точно учесть влияние всех возможных факторов (например, специфических орто-взаимодействий), возможны небольшие отклонения точек внутри группы (соответствующих соединениям с близкими параметрами). Тем не менее, тенденция четко просматривается: модель способна предсказать результаты модификации структуры, приводящие к значительному изменению делокализации спиновой плотности.

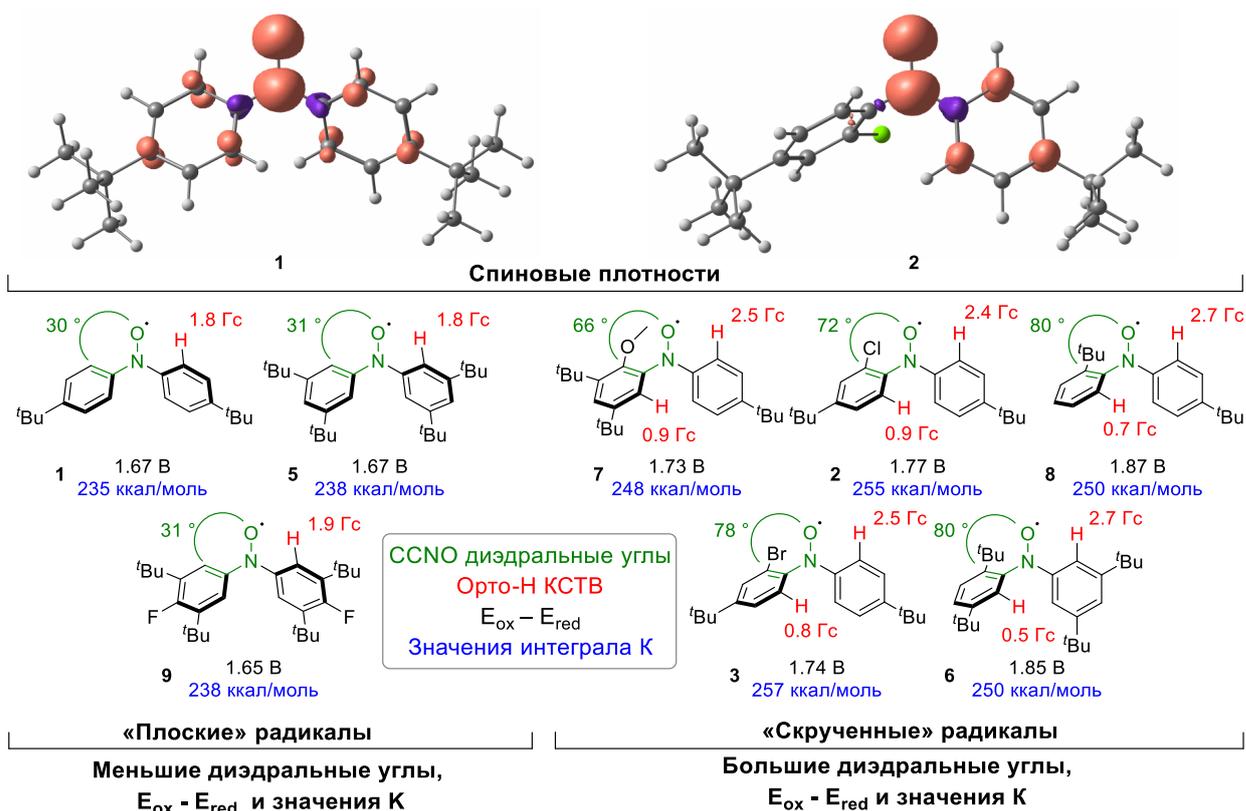


Рис. 54. Разница между двумя типами диарилнитроксильных радикалов, выраженная в расчетных и экспериментальных параметрах, связанных со спиновой делокализацией: спиновое распределение, экспериментальные константы сверхтонкого взаимодействия на орто-Н атомах, экспериментально определенные электрохимические окна и расчетные значения интеграла K для выбранных нитроксилов.

3.5 Тестирование новых амбиполярных радикалов в модельных устройствах

Электрохимические и спектроэлектрохимические исследования показали, что большинство радикалов, синтезированных в рамках данной работы, способны образовывать достаточно стабильные катионы и анионы. Следовательно, эти радикалы могут быть перспективны в качестве электроактивного материала для симметричных органических батарей. Для проверки этого на практике, была изготовлена миниатюрная модельная ячейка, представленная на Рис. 55. Малый объем катодного и анодного пространства (по 1 мл) позволяет проводить тестирование небольшого количества вещества.

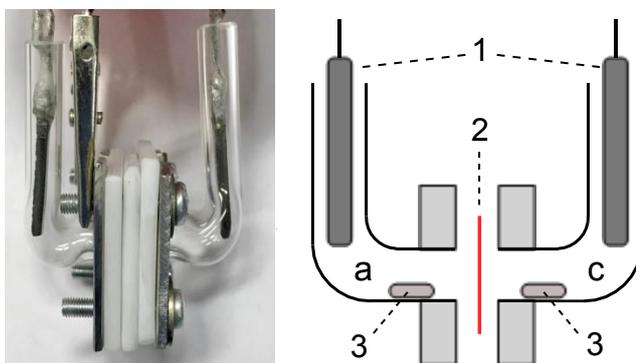


Рис. 55. Фотография и схема модельной электрохимической ячейки: 1 — электроды, 2 — мембрана, 3 — якоря магнитной мешалки, а — пространство анолита, с — пространство католита.

Сначала тестирование проводили на смешанновалентных радикалах. Модельное амбиполярное устройство было изготовлено с использованием мембраны на основе Nafion. Оба электрода представляли собой стеклоуглеродные пластины 2x5x20 мм. Рабочее пространство ячейки содержало 3 мМ раствор **40-^tBu** в MeCN с добавкой 0,25 М Et₄NBF₄ в качестве фонового электролита. Малая концентрация радикала обусловлена его невысокой растворимостью. Ток заряда/разряда составил 1С, то есть полная зарядка батареи ожидалась за один час. На Рис. 56а представлена кривая заряда-разряда. На первом цикле заряда батареи было использовано не всё вещество, о чём говорит доля прошедшего заряда от теоретически возможного. Это связано с тем, что при уменьшении концентрации вещества скорость подвода вещества к электроду уменьшается, и в какой-то момент не может обеспечить заданный ток. Соответственно, на первом цикле разряда была использована не вся накопленная ёмкость. Отчасти это также связано с медленным массопереносом из объема раствора. Проблема может быть решена оптимизацией скорости потока раствора. Как видно из Рис. 56а, модельное устройство способно функционировать в течение шести часов. Это достаточно скромный для практического использования результат, хотя он и лучше большинства других соединений,

ранее протестированных в этом качестве (как видно из обзора литературы, пока найдено только три претендента на реальное практическое использование, хотя во всем мире над проблемой работает огромное количество коллективов).

Тестирование диарилнитроксильных радикалов проводили в той же ячейке. Рабочее пространство ячейки содержало ацетонитрильный раствор 0,35 М Bu_4NBF_4 и 15 мМ нитроксильного радикала **47**. Скорость заряд/разряда 2С (полный заряд за 0,5 часа). Тестирование показало, что из двух редокс-форм радикала **47** катионная форма более подвержена последующим химическим превращениям, чем анионная. Это довольно неожиданный результат, поскольку аминоксильные анионы, как правило, менее устойчивы. В случае радикала **47** оксоаммониевые катионы, по-видимому, способны вступать в бимолекулярные реакции с нейтральным радикалом. Однако эти реакции достаточно медленные, поэтому батарея может с успехом функционировать в течение нескольких часов (Рис. 56б).

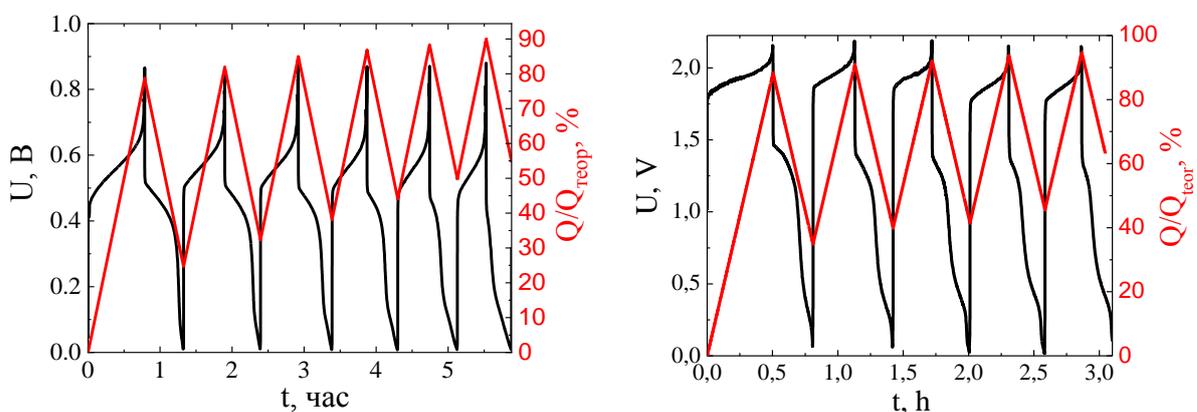


Рис. 56. Кривая заряда-разряда (черный) и зависимость прошедшего заряда от времени (красный) батареи на основе **40-Bu** (MeCN , 3мМ **40-Bu**, 0,25 Et_4NBF_4) (а) и батареи на основе радикала **47** (MeCN , 15 мМ **4**, 0,25 Et_4NBF_4)

Однако этого недостаточно для эффективного практического использования. Эффективность батареи увеличивается при увеличении концентрации редокс-активного вещества. Однако это «палка о двух концах»: чем больше концентрация, тем больше вклад деструктивных бимолекулярных процессов, снижающих время жизни устройства, вклад которых был ничтожен при вольтамперометрическом тестировании разбавленных растворов. Одним из способов решения проблемы может стать иммобилизация редокс-активного вещества на подходящем носителе, например, аэрогеле. Это материал с высокой адсорбционной емкостью и хорошей электропроводностью (100 См/см), следовательно, электрическое сопротивление материала не внесет ощутимого вклада во внутреннее сопротивление батареи. Материал обладает относительно большой удельной площадью поверхности (138 $\text{m}^2/\text{г}$), диаметр пор составляет

3,6 нм, удельный объем пор 0,09 см³/г. Важно, что плотность материала не слишком мала (1,13 г/см³), благодаря чему материал достаточно твердый, и с ним было удобно работать.

Однако попытки иммобилизовать стерически нагруженные радикалы **47** в поры аэрогеля не увенчались успехом: вещество быстро вымывается растворителем. Было решено тестировать другой, практически плоский диарилнитроксил (3,7-ди-*трет*-бутил-10Н-фенотиазин-N-оксил 5,5-диоксид, **49**), также недавно синтезированный в нашей научной группе [137].

Наличие SO₂-моста приводит к «уплощению» структуры (что было подтверждено данными РСА, см. Рис. 57), что должно способствовать адсорбции вещества на поверхности электрода, например, за счет π-стэкинга.

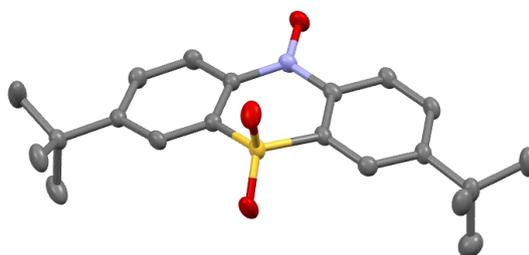


Рис. 57. Структура **49** в представлении атомов как термических эллипсоидов с $p = 50\%$.

Дополнительный заряд при токе 0,2 мА (1,82 мА/г), по сравнению с немодифицированным аэрогелем, составил 1,36 Кл/г, что соответствует увеличению емкости на 40 %. Исходя из молярной массы нитроксильного радикала и того, что данный радикал претерпевает одноэлектронное окисление и восстановление, можно сделать вывод о том, что на поверхности данного стеклоуглеродного аэрогеля адсорбируется 5,2 мг радикала на 1 г аэрогеля. Суммарная емкость модифицированного аэрогеля составляет 4,9 Кл/г.

Благодаря развитой поверхности аэрогеля, доля заряда, идущего на заряд двойного электрического слоя, достаточно велика, поэтому среднее напряжение как заряда, так и разряда оказывается ниже теоретического. Однако важно подчеркнуть, что емкость при циклировании не уменьшается (циклирование проводили в течение 16 часов, Рис. 58), что говорит о стабилизации редокс-форм нитроксильного радикала, иммобилизованного на поверхности аэрогеля.

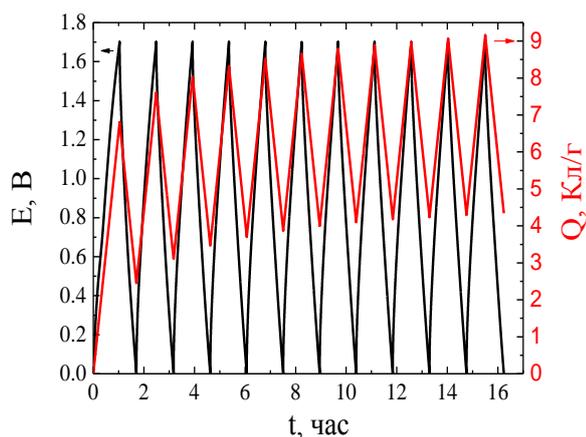


Рис. 58. Последовательное циклирование заряд/разряд током 0,2 мА в модельном устройстве, содержащем **49** в качестве редокс-активного катодного и анодного материала, иммобилизованного на аэрогеле

Таким образом, использование аэрогеля решает проблему стабилизации редокс-компоненты, но «узким местом» остается недостаточная адсорбция нитроксильного радикала на поверхности носителя. Для увеличения адсорбционных свойств нитроксильного радикала целесообразно введение в молекулу дополнительных конформационно подвижных ароматических фрагментов, которые могут взаимодействовать с поверхностью аэрогеля за счет π -стэкинга.

Проведенные исследования еще раз подчеркивают, что органическая батарея — это сложная многопараметровая система. Её стабильность и рабочие характеристики могут быть улучшены не только настройкой структуры электроактивного вещества, но и оптимизацией растворителя, фоновго электролита, мембраны, материала электрода и многого другого. Это отдельная большая задача, которая все еще требует комплексного решения. Исследования в этом направлении будут продолжены.

Тем не менее, строго доказанная амбиполярность новых радикалов и их устойчивость в кристаллической форме делает их весьма перспективными в качестве полупроводниковых материалов.

4 Экспериментальная часть

4.1 Растворители и реагенты

Диметилформамид (Aldrich, HPLC grade) перемешивали с гидридом кальция, после чего фильтровали и перегоняли в вакууме над P_2O_5 , собирая фракцию т. кип. 45–46 °C/12 мм. рт. ст. *Ацетонитрил* (Aldrich, HPLC grade) перегоняли над P_2O_5 , собирая фракцию с т. кип. 81–82 °C/760 мм. рт. ст. *Ацетон* перегоняли над $CaCl_2$. *Гексан* марки «ч» перегоняли над $CaCl_2$ с высокой колонкой Вигре (высота 30 см, диаметр 2,5 см), на 7 см заполненной стеклянными шариками диаметром 3 мм. *Хлороформ* марки «ч» перегоняли над P_2O_5 . *Метанол*, *этанол* и *хлористый метилен* марки «ч» использовали без дополнительной очистки. $n-Bu_4NBF_4$ (Aldrich, чистота > 99 %), перекристаллизовывали из воды и сушили при пониженном давлении (0,05 мм. рт. ст) при 130 °C. Безводную *мета-хлорпероксобензойную кислоту* получали из 70 % коммерчески доступной кислоты по известной методике [138]. *Трет-бутилгидропероксид* получали по методике из работы [139]. Остальные реагенты коммерчески доступны и были использованы без дополнительной очистки.

4.2 Приборы и методы

4.2.1 Спектроскопия ЯМР

Спектры ЯМР регистрировали с помощью Bruker Avance 400 спектрометра. Химические сдвиги измерены относительно сигнала остаточного недеитерированного растворителя.

4.2.2 Циклическая вольтамперометрия

Регистрацию вольтамперограмм проводили с помощью цифрового потенциостата-гальваностата Biologic BP-300, подключённого к персональному компьютеру. Исследования проводили в стеклянной трёхэлектродной ячейке на 5 мл фирмы ALS Co. Платиновый дисковый электрод с активной площадью 0,077 см² использовали в качестве рабочего электрода. Перед использованием его полировали суспензией Al_2O_3 SP-A 0,3 мм (Metrohm, Германия), затем выдерживали в воде в ультразвуковой бане, промывали водой и ацетоном. Вспомогательным электродом была платиновая проволока. В качестве электрода сравнения использовали Ag^+/Ag (0,01 М $AgNO_3$, 0,1 М NBu_4BF_4 в ацетонитриле); его потенциал относительно Fc^+/Fc в ацетонитриле равен 0,090 В. Концентрация фонового электролита Bu_4NBF_4 в ацетонитриле составляла 0,1 М, в хлористом метиле — 0,2 М. Кислород из ячейки удаляли продуванием через раствор сухого аргона. Для устранения влияния омического сопротивления

между электродом сравнения и рабочим электродом была использована аппаратная компенсация сопротивления. Значение этого сопротивления измеряли с помощью спектроскопии электрохимического импеданса.

4.2.3 Электронная спектроскопия

Электронные спектры поглощения в УФ, видимой и ближней инфракрасной областях спектра в интервале 300–2700 нм регистрировали с помощью JASCO v-770 спектрометра. Электронные спектры поглощения в УФ и видимой областях в интервале 200–1100 нм регистрировали с помощью AvaSpec Avantes спектрометра. Электронные спектры поглощения в ближней инфракрасной области в интервале 1200–4000 нм регистрировали с помощью Frontier FT-IR (Perkin Elmer) спектрометра.

4.2.4 Спектроэлектрохимия

Спектроэлектрохимические исследования проводили в спектроэлектрохимической ячейке с платиновой сеткой в качестве рабочего электрода, платиновой проволокой в качестве вспомогательного электрода и Ag^+/Ag (0,01 М AgNO_3 , 0,1 М NBu_4BF_4 в ацетонитриле) электродом сравнения. Оптический путь составлял 1,0 мм. Концентрация фонового электролита NBu_4BF_4 составляла 0,2 М, концентрация исследуемого радикала — 5 мМ. Для измерений электронных спектров в УФ и видимой областях спектра использовали CH_2Cl_2 , для ближней инфракрасной области — CD_2Cl_2 и CD_3CN .

4.2.5 Газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием

Масс-спектрометрический анализ проводили с использованием газового хроматографа Agilent 8890 с масс-спектрометрическим детектором 5977B Inert Plus MSD Turbo EI Bundle. Применялась ионизация электронным ударом с энергией электронов 70 эВ. Температура испарителя составляла 300 °С. Температурный режим колонок: 4 минуты при 70°С, линейный нагрев до 300°С к 13 минуте, последующее выдерживание при 300°С.

4.2.6 Спектроскопия ЭПР

Спектры ЭПР регистрировали с помощью X-band ESR Bruker EMX-plus спектрометра. Растворы для исследования деаэрировали с помощью стандартной процедуры заморозка-откачка-разморозка или готовили в сухом боксе с атмосферой аргона. Концентрация радикалов в растворах составляла 0,2–0,4 мМ.

Спектры ЭПР при комнатной температуре регистрировали при мощности микроволнового излучения 1 мВт. Спектры ЭПР с замороженных растворов регистрировали при мощно-

сти микроволнового излучения 0,16 мВт для предотвращения эффекта насыщения. Моделирование спектров ЭПР проводили с помощью программного пакета Easyspin [140]. Спектральные линии моделировали конволюцией гауссовой и лоренцевой ширины линий.

4.2.7 Масс-спектрометрия высокого разрешения

Масс-спектры высокого разрешения регистрировали с помощью Sciex TripleTOF 5600+ спектрометра методом электрораспылительной ионизации. В качестве растворителя использовали ацетонитрил. Измерения проводили в режиме положительных ионов.

4.2.8 Спектры флуоресценции

Спектры флуоресценции регистрировали с помощью Ocean Optics 4000 USB спектрометра. Калибровку проводили с помощью 2600 К W-лампы. Возбуждение осуществляли LED лазером с длиной волны 405 нм (40 мВт). Родамин 6Ж (Aldrich, laser grade) использовали в качестве стандарта для измерения квантового выхода флуоресценции.

4.2.9 Рентгеноструктурный анализ

Набор данных для решения структуры был получен на приборе Bruker D8 Quest, оснащенным микрофокусной рентгеновской трубкой с излучением MoK α ($\lambda = 0.71073$) и CMOS детектором PHOTON III, при 120 К. Структуры были решены и уточнены в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием программного пакета SHELX [141].

4.2.10 Квантовохимические расчёты

Квантовохимические расчеты проводили с использованием композитного метода PBEh-3c [95] с учетом поправок gCP [142] и D3BJ [143,144], реализованных в пакете квантовой химии ORCA 5.0.3. Расчёты для всех нечетноэлектронных и бирадикальных молекул проводили с использованием неограниченного метода теории функционала плотности Кона-Шэма (UKS). Модель сольватации SMD [145] использовали для оптимизации геометрии и расчета свойств в растворителях. Для сходимости уравнений самосогласованного поля выбирали пороговое значение $1 \cdot 10^{-8}$ Хартри; в процедурах оптимизации использовали пороговые значения $1 \cdot 10^{-6}$ Хартри и $3 \cdot 10^{-5}$ Хартри/Бора для энергии и среднеквадратического градиента соответственно. Для расчёта термодинамических функций использовали приближение квази-жесткого ротатора-гармонического осциллятора [146].

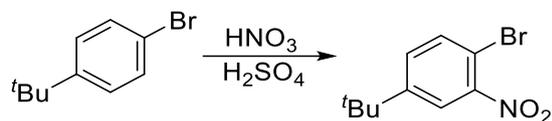
Электронные спектры поглощения рассчитывали методом TD-DFT (PBEh-3c) в TDA-приближении с применением модели сольватации SMD для однократных возбуждений с учётом первых 10 возбуждённых состояний. Расчёты для всех нечетноэлектронных и бирадикальных молекул проводили с использованием неограниченного метода теории функционала плотности Кона-Шэма (UKS).

Расчёт спиновых плотностей, использованных для вычисления кулоновских интегралов спиновой плотности, осуществляли с помощью неограниченного орбитально-оптимизированной спин масштабированной теории Мёллера-Плессе второго порядка с масштабированной спиновой компонентой (OO-SCS-MP2) в базе def2-SVP [147]. Для ускорения вычислений использовали приближение разложения единичного оператора (resolution of the identity, RI), используя вспомогательный базис def2-SVP/C [148]. Для аппроксимации кулоновского потенциала применяли вспомогательный базис def2/J [149]. Для сходимости уравнений самосогласованного поля выбирали пороговое значение $1 \cdot 10^{-8}$ Хартри.

4.3 Методики синтезов

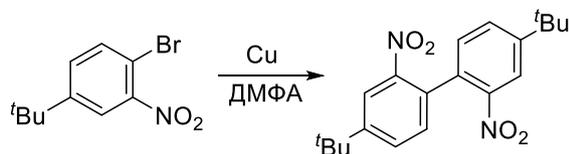
4.3.1 Синтезы радикалов **40-R**

Синтез 2,2'-динитро-4,4'-дитрет-бутилбифенила



К смеси 4-*трет*-бутилбромбензола (26,3 г, 0,12 моль) и серной кислоты (13,2 мл, 0,25 моль), охлаждённой в ледяной бане, постепенно при перемешивании добавляли дымящую азотную кислоту (10,3 мл, 0,25 моль). Реакционную смесь отогревали до комнатной температуры и оставляли на три часа. Затем реакционную смесь выливали в лёд, разбавляли водой до 200 мл и экстрагировали хлористым метиленом (3 x 20 мл). Объединенные органические фракции промывали водным карбонатом калия (100 мл), сушили над сульфатом натрия и упаривали при пониженном давлении. Получали целевое вещество (31 г, 97 %) в виде жёлтой жидкости. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 7,83 (д, $^4J = 2,4$ Гц, 1H, ArH), 7,64 (д, $^3J = 8,5$ Гц, 1H, ArH), 7,44 (дд, $^3J = 8,5$ Гц, $^4J = 2,4$ Гц, 1H, ArH), 1,34 (с, 9H, ^tBu). Лит. [150].

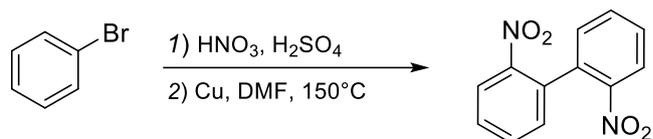
Синтез 2,2',6,6'-тетранитро-4,4'-дитрет-бутилбифенила



Синтез проводили в атмосфере аргона с использованием стандартной техники Шленка. Смесь 2-нитро-4-*трет*-бутилбромбензола (5,0 г, 19,4 ммоль), порошка меди (2,7 г, 42,5 ммоль) и ДМФА (40 мл) вакуумировали и заполняли аргоном. Затем нагревали при 150°C в течение четырёх часов. Реакционную смесь охлаждали, упаривали при пониженном

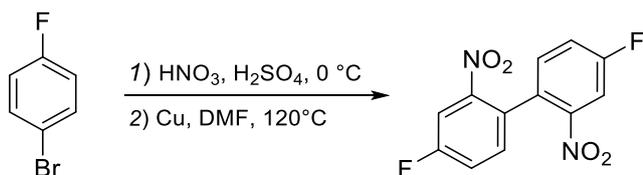
давлении, разбавляли хлороформом (50 мл) и фильтровали через слой целита. Фильтрат промывали насыщенным раствором хлорида натрия, сушили над сульфатом натрия и упаривали при пониженном давлении. Остаток перекристаллизовывали из этанола. Получали целевое соединение (2,27 г, 66 %) в виде желтоватого твёрдого вещества. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 8,18 (д, $^4J = 2,0$ Гц, 2H, ArH), 7,67 (дд, $^3J = 8,0$ Гц, $^4J = 2,0$ Гц, 2, ArH), 7,20 (д, $^3J = 8,0$ Гц, 2H, ArH), 1,41 (с, 18H, ^tBu). Лит. [151].

Синтез 2,2'-динитробифенила



В смесь азотной (60 мл, $d = 1,41$ г/мл, 0,92 моль) и серной кислоты (60 мл, $d = 1,83$ г/мл, 1,1 моль), охлаждаемой водяной баней, постепенно внесли бромбензол (60 г, 0,38 моль) и затем нагревали при 50°C полчаса. Реакционную смесь охлаждали и разбавляли водой (1 л). Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из 50 % этанола. Выпавшее вещество отфильтровывали (чистый 4-нитробромбензол), фильтрат упаривали при пониженном давлении и остаток сушили в эксикаторе над P_2O_5 . К остатку (18,6 г) добавляли медный порошок (11,7 г, 0,18 моль) и ДМФА (10 мл). Полученную смесь трижды вакуумировали и заполняли аргоном и нагревали при 150°C в течение 12 часов. Затем реакционную смесь охлаждали и упаривали при пониженном давлении. Остаток растворяли в хлороформе (150 мл), фильтровали через слой целита, промывали водным аммиаком (5 %, 100 мл), сушили над сульфатом натрия и упаривали при пониженном давлении. Остаток перекристаллизовывали из этанола. Получали целевое вещество (6,99 г, 15 %) в виде коричнево-жёлтых игл. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 8,22 (дд, $^3J = 8,2$ Гц, $^4J = 1,3$ Гц, 2H, ArH), 7,69 (тд, $^3J = 7,5$ Гц, $^4J = 1,3$ Гц, 2H, ArH), 7,60 (ддд, $^3J = 8,2$ Гц, $^3J = 7,5$ Гц, $^4J = 1,5$ Гц, 2H, ArH), 7,30 (дд, $^3J = 7,5$ Гц, $^4J = 1,5$ Гц, 2H, ArH). Лит. [152].

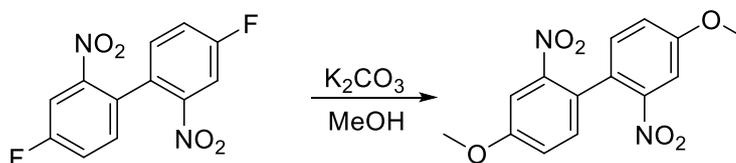
Синтез 2,2'-динитро-4,4'-дифторбифенила



К смеси 4-фторбромбензола (19,4 г, 0,11 моль) и серной кислоты (22 мл, $d = 1,83$ г/мл, 0,4 моль), охлажденной на бане со льдом, медленно добавляли охлажденную на ледяной бане смесь азотной (11,5 мл, $d = 1,41$ г/мл, 0,18 моль) и серной кислот (22 мл, $d = 1,83$ г/мл, 0,4 моль).

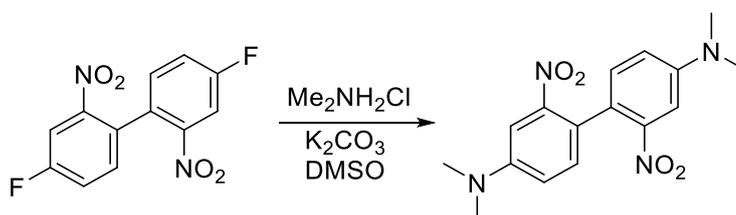
Реакционную смесь перемешивали в течение 15 минут, затем выливали в 50 г льда и экстрагировали хлористым метиленом (3×20 мл). Объединенные экстракты промывали водой, сушили над сульфатом натрия и упаривали при пониженном давлении. К оранжевому маслянистому остатку добавляли медный порошок (14 г, 0,22 моль) и ДМФА (40 мл). Полученную смесь трижды вакуумировали и заполняли аргоном и нагревали при 120°C в течение 18 часов. Затем реакционную смесь охлаждали и упаривали при пониженном давлении. Остаток растворяли в хлороформе (150 мл), фильтровали через слой целита и упаривали при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на силикагеле, элюент — хлороформ. Целевое соединение (4,55 г, 29%) получали в виде светло-желтого твердого вещества. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, м.д.) δ 7,95 (дд, ³J_{HF} = 8,3 Гц, ⁴J_{HH} = 2,7 Гц, 2H, ArH), 7,43 (ддд, ³J_{HH} = 8,5 Гц, ³J_{HF} = 7,2 Гц, ⁴J_{HH} = 2,7 Гц, 2H, ArH), 7,29 (дд, ³J_{HH} = 8,5 Гц, ⁴J_{HF} = 5,3 Гц, 2H, ArH). ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃, м.д.) δ 162,08 (д, ¹J_{CF} = 253,1 Гц), 148,00 (д, ³J_{CF} = 9,2 Гц), 132,74 (д, ³J_{CF} = 7,9 Гц), 129,28 (д, ⁴J_{CF} = 3,8 Гц), 121,03 (д, ²J_{CF} = 21,4 Гц), 112,93 (д, ²J_{CF} = 26,8 Гц). ¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃, м.д.) δ -108,82 (ддд, ³J_{HF} = 8,3 Гц, ³J_{HF} = 7,2 Гц, ⁴J_{HF} = 5,3 Гц). Лит. [153]. МС (ЭИ, 70 эВ) m/z (%): 280 (0,1), 234 (98), 204(100), 175 (71), 158 (36).

Синтез 2,2'-динитро-4,4'-диметоксибифенил



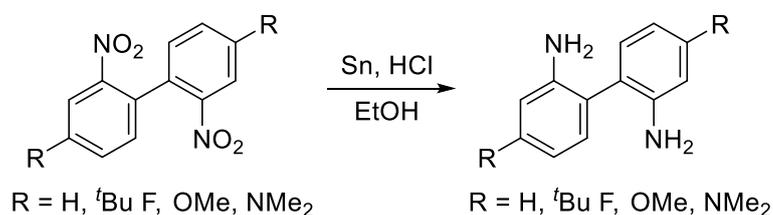
Смесь 2,2'-динитро-4,4'-дифторбифенила (0,1 г, 3,6 ммоль), карбоната калия (0,34 г, 36 ммоль) и метанола (3 мл) кипятили с обратным холодильником в течение двух недель. Затем реакционную смесь выливали в воду (50 мл) и экстрагировали хлороформом (3×15 мл). Объединенные экстракты сушили над сульфатом натрия и упаривали при пониженном давлении. Целевой продукт (0,104 г, 96 %) получали в виде жёлтого твердого вещества. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, м.д.) δ 7,76 (дд, ⁴J = 2,0 Гц, ⁵J = 1,1 Гц, 2H, ArH), 7,11–7,22 (м, 4H, ArH), 3,92 (с, 6H, OMe). Лит. [154]. МС (ЭИ, 70 эВ) m/z (%): 304 (11), 258 (46), 228 (71), 213 (100), 170 (34).

Синтез 2,2'-динитро-4,4'-ди(диметиламино)бифенила



Смесь 2,2'-динитро-4,4'-дифторбифенила (0,2 г, 7,1 ммоль), диметиламин гидрохлорида (0,175 г, 21,3 ммоль), карбоната калия (1,0 г, 71 ммоль) и ДМСО (2 мл) нагревали при 80 °С в течение пяти дней. Затем реакционную смесь выливали в воду (100 мл) и экстрагировали эфиром (5×15 мл). Объединенные экстракты сушили над сульфатом натрия и упаривали при пониженном давлении. Целевой продукт (0,2 г, 85 %) получали в виде красного твердого вещества. ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃, м.д.) δ 3,06 (с, 12Н, NMe₂), 6,89 (дд, ³J = 8,6 Гц, ⁴J = 2,7 Гц, 2Н, ArH), 7,09 (д, ³J = 8,6 Гц, 2Н, ArH), 7,36 (д, ⁴J = 2,7 Гц, 2Н, ArH). Лит. [155]. МС (ЭИ, 70 эВ) m/z (%): 330 (67), 254 (100), 239 (44), 126 (31).

Общая методика восстановления 2,2'-динитробифенилов до 2,2'-диаминобифенилов



Смесь 2,2'-динитро-бифенила (6 ммоль), этанола (4 мл), соляной кислоты (2 мл) и олова (30 ммоль) кипятили с обратным холодильником до получения бесцветного раствора. Затем реакционную смесь охлаждали и выливали в холодный раствор KOH (24 г) в воде (25 мл) и экстрагировали эфиром (5×10 мл). Объединенные экстракты сушили над сульфатом натрия, фильтровали через слой целита и упаривали при пониженном давлении. Для следующих синтезов продукт использовали без дополнительной очистки.

2,2'-диаминобифенил: белое твердое вещество (96 %). ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃, м.д.) δ 7,20 (ддд, ³J = 8,4 Гц, ³J = 7,0 Гц, ⁴J = 1,8 Гц, 2Н, ArH), 7,11 (дд, ³J = 7,8 Гц, ⁴J = 1,8 Гц, 2Н, ArH), 6,83 (ддд, ³J = 7,8 Гц, ³J = 7,0 Гц, ⁴J = 1,2 Гц, 2Н, ArH), 6,76 (дд, ³J = 8,4 Гц, ⁴J = 1,2 Гц, 2Н, ArH), 3,69 (с, 4Н, NH₂). Лит. [156].

2,2'-диамино-4,4'-дитрет-бутилбифенил: белое твердое вещество (98 %). ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃, м.д.) δ 7,07 (д, ³J = 8,0 Гц, 2Н, ArH), 6,86 (дд, ³J = 8,0 Гц, ⁴J = 1,9 Гц, 2Н, ArH), 6,80 (д, ⁴J = 1,9 Гц, 2Н, ArH), 3,70 (с, 4Н, NH₂), 1,33 (с, 18Н, ^tBu). Лит. [157].

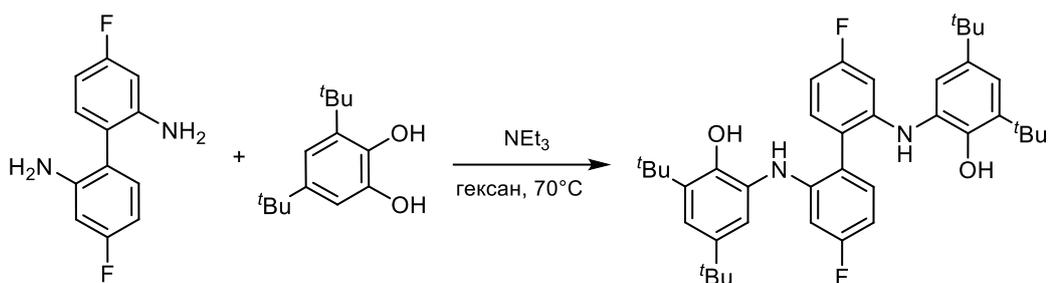
2,2'-диамино-4,4'-дифторбифенил: белое твердое вещество (95 %). ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃, м.д.) δ 7,01 (дд, ³J_{HH} = 8,3 Гц, ³J_{HF} = 6,5 Гц, 2Н, ArH), 6,50 (м, 4Н, ArH), 3,78 (с, 4Н, NH₂). ¹³С ЯМР (101 МГц, CDCl₃, м.д.) δ 163,48 (д, ¹J_{CF} = 244,0 Гц), 145,93 (д, ³J_{CF} = 11,1 Гц), 132,45 (д, ³J_{CF} = 9,8 Гц), 119,21 (д, ⁴J_{CF} = 2,7 Гц), 105,46 (д, ²J_{CF} = 21,5 Гц), 102,07 (д, ²J_{CF} = 24,7 Гц). ¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃, м.д.) δ -113,90 (ддд, ³J_{HF} = 10,6 Гц, ³J_{HF} = 8,5 Гц, ⁴J_{HF} = 6,5 Гц). МС

(ЭИ, 70 эВ): 220 (100 %), 203 (60 %). ESI-HRMS: m/z 221,0884 ($[M+H]^+$), 221,0885 рассчитано для $C_{12}H_{12}N_2F_2^+$).

2,2'-диамино-4,4'-диметоксибифенил: белое твёрдое вещество (100 %). 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, м.д.) δ 7,00 (д, $^3J = 8,3$ Гц, 2H, ArH), 6,40 (дд, $^3J = 8,3$ Гц, $^4J = 2,5$ Гц, 2H, ArH), 6,33 (д, $^4J = 2,5$ Гц, 2H, ArH), 3,80 (с, 6H, OMe), 3,53 (с, 4H, NH_2). Лит. [156]. МС (ЭИ, 70 эВ) m/z (%): 244 (100), 212 (19).

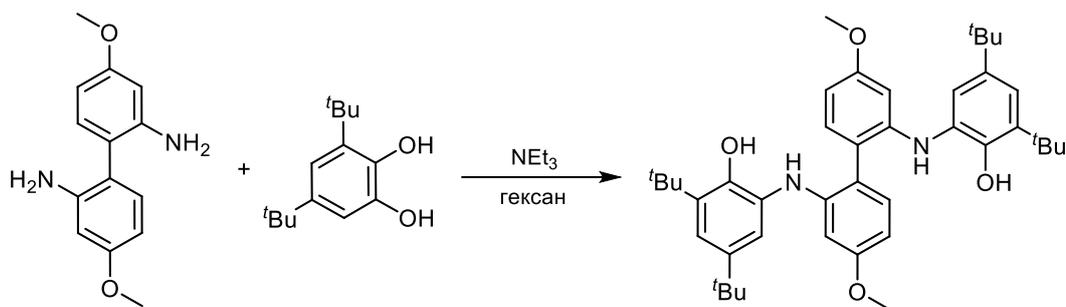
2,2'-диамино-4,4'-ди(диметиламино)бифенил: белое твёрдое вещество (97 %). 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, м.д.) δ 7,01 (д, $^3J = 8,4$ Гц, 1H, ArH), 6,28 (дд, $^3J = 8,4$ Гц, $^4J = 2,5$ Гц, 1H, ArH), 6,17 (д, $^4J = 2,5$ Гц, 1H, ArH), 3,70 (с, 4H, NH_2), 2,95 (с, 12H, NMe_2). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$, м.д.) δ 151,19, 145,44, 132,13, 114,17, 104,16, 99,54, 40,77. HRMS: m/z 271,1918 ($[M+H]^+$), 271,1917 рассчитано для $C_{16}H_{23}N_4^+$).

Синтез 2,2'-ди(3,5-дитрет-бутил-2-гидроксифениламино)-4,4'-дифторбифенил



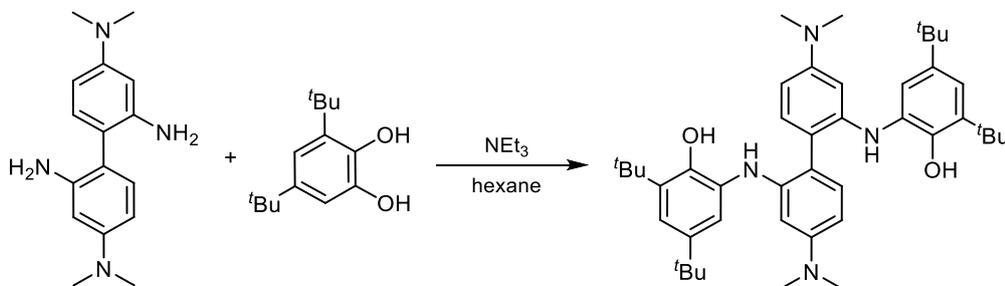
Смесь 2,2'-диамино-4,4'-дифторбифенила (0,393 г, 1,6 ммоль), 3,5-дитрет-бутилпирокатахина (1,27 г, 5,7 ммоль), триэтиламина (0,1 мл, 0,9 ммоль) и гексана (5 мл) перемешивали при 70 °С в течение трех недель. Затем растворитель упаривали и остаток хроматографировали на силикагеле, элюент — смесь CH_2Cl_2 /гексан 1:4. Получали целевое вещество (0,878 г, 85 %) в виде желтоватого твердого вещества. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, м.д.) δ 7,25 (д, $^4J_{HH} = 2,3$ Гц, 2H, ArH), 7,23 (дд, $^3J_{HH} = 8,3$ Гц, $^4J_{HF} = 6,3$ Гц, 2H, ArH), 6,97 (д, $^4J_{HH} = 2,3$ Гц, 2H, ArH), 6,67 (ддд, $^3J_{HH} = 8,3$ Гц, $^3J_{HF} = 8,2$ Гц, $^4J_{HH} = 2,5$ Гц, 2H, ArH), 6,35 (дд, $^3J_{HF} = 11,1$ Гц, $^4J_{HH} = 2,5$ Гц, 2H, ArH), 6,13 (2H, с, OH), 5,18 (д, $^5J_{HF} = 1,7$ Гц, 2H, NH), 1,43 (с, 18H, tBu), 1,26 (с, 18H, tBu). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$, м.д.) δ 164,21 (д, $^1J_{CF} = 245,6$ Гц), 149,19, 147,01 (д, $^3J_{CF} = 10,7$ Гц), 142,96, 136,08, 132,55 (д, $^3J_{CF} = 9,6$ Гц), 126,55, 122,86, 121,73, 119,62 (д, $^4J_{CF} = 2,6$ Гц), 106,93 (д, $^2J_{CF} = 21,9$ Гц), 101,54 (д, $^2J_{CF} = 26,7$ Гц), 35,14, 34,52, 31,70, 29,67. ^{19}F ЯМР (376 МГц, $CDCl_3$, м.д.) δ - 111,09 (ддд, $^3J_{HF} = 11,1$ Гц, $^3J_{HF} = 8,2$ Гц, $^4J_{HF} = 6,3$ Гц, $^5J_{HF} = 1,7$ Гц). МС (ЭИ, 70 эВ) m/z (%): 57 (100), 628 (29). ESI-HRMS: m/z 629,3907 ($[M+H]^+$), 629,3913 рассчитано для $C_{40}H_{51}N_2O_2F_2^+$).

Синтез 2,2'-ди(3,5-дитрет-бутил-2-гидроксифениламино)-4,4'-диметоксибифенила



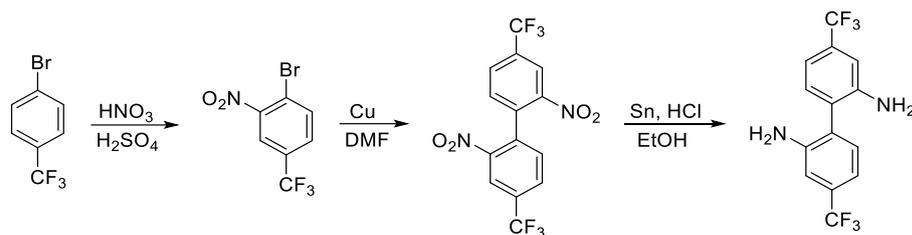
Смесь 2,2'-диамино-4,4'-диметоксибифенила (0,083 г, 0,34 ммоль), 3,5-дитрет-бутилпирокатехина (0,302 г, 1,3 ммоль), триэтиламина (0,01 мл, 0,07 ммоль) и гексана (3 мл) перемешивали в течение двух суток. Затем растворитель упаривали при пониженном давлении, и остаток хроматографировали на силикагеле, элюент — смесь хлороформ/гексан 1:1. Получали целевой продукт (0,196 г, 88 %) в виде желтоватого твердого вещества. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 7,18–7,15 (м, 4H, ArH), 6,94 (д, $J = 2,3$ Гц, 2H, ArH), 6,49 (дд, $^3J = 8,4$ Гц, $^4J = 2,5$ Гц, 2H, ArH), 6,20 (с, 2H, OH), 6,14 (д, $^4J = 2,5$ Гц, 2H, ArH), 5,11 (с, 2H, NH), 3,68 (с, 6H, OMe), 1,38 (с, 18H, ^tBu), 1,21 (с, 18H, ^tBu). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 160,93, 149,28, 146,46, 142,54, 135,67, 132,25, 127,25, 122,27, 121,74, 117,25, 105,35, 100,20, 55,33, 35,11, 34,49, 31,73, 29,68. МС (ЭИ, 70 эВ) m/z (%): 652 (13), 432 (27), 57 (100). ESI-HRMS: m/z 653,4309 ($[\text{M}+\text{H}]^+$), 653,4313 рассчитано для $\text{C}_{42}\text{H}_{57}\text{N}_2\text{O}_4^+$.

Синтез 2,2'-ди(3,5-дитрет-бутил-2-гидроксифениламино)-4,4'-ди(диметиламино)-бифенила



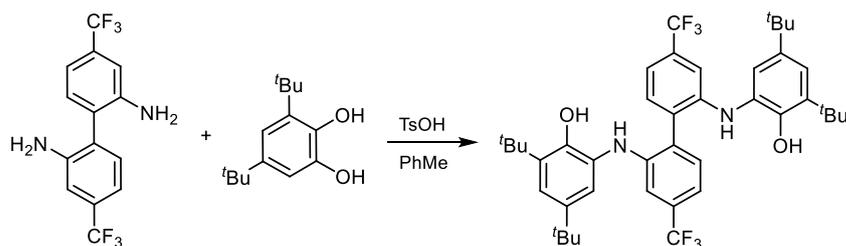
2,2'-диамино-4,4'-диметоксибифенил (0,083 г, 0,34 ммоль), 3,5-дитрет-бутилпирокатехин (0,302 г, 1,3 ммоль), триэтиламин (0,01 мл, 0,07 ммоль) и гексан (3 мл) смешивали и оставляли на пять часов. Затем реакцию смесь оставляли в морозильной камере (-15 °C) на ночь. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали холодным гексаном. Целевой продукт получали (0,220 г, 55 %) в виде белого твердого вещества. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 7,20–7,16 (м, 4H, ArH), 7,02 (д, $^4J = 2,3$ Гц, 2H, ArH), 6,37 (дд, $^3J = 8,4$ Гц, $^4J = 2,5$ Гц, 2H, ArH), 6,28 (с, 2H, OH), 5,99 (д, $^4J = 2,5$ Гц, 2H, ArH), 5,22 (с, 2H, NH), 2,86 (с, 12H, NMe_2), 1,43 (с, 18H, ^tBu), 1,25 (с, 18H, ^tBu). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 151,41, 148,96, 145,63, 142,07, 135,23, 132,10, 127,79, 121,42, 113,62, 104,49, 98,01, 40,46, 34,96, 34,34, 31,61, 29,49. ESI-HRMS: m/z 679,4946 ($[\text{M}+\text{H}]^+$), 679,4946 рассчитано для $\text{C}_{44}\text{H}_{63}\text{N}_4\text{O}_2^+$.

Синтез 2,2'-амино-4,4'-ди(трифторметил)бифенила.



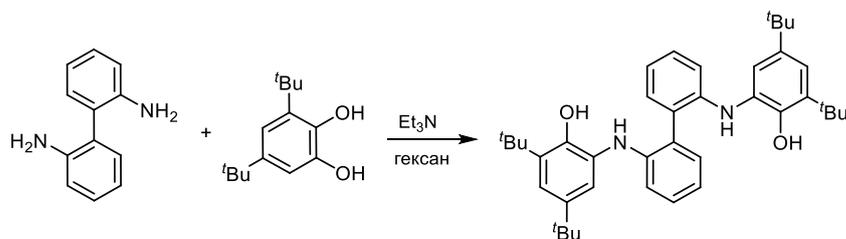
В смесь 4-(трифторметил)бромбензола (1,6 г, 7,1 ммоль) и серной кислоты (2,1 мл, $d = 1,83$ г/мл, 38 ммоль), охлажденную в бане со льдом, добавляли дымящую азотную кислоту (1,0 г, 0,66 мл, $d = 1,51$ г/мл, 15,9 ммоль). Затем реакционную смесь нагревали при 40 °С в течение часа. Реакционную смесь выливали в воду (50 мл) и экстрагировали хлористым метиленом (3×10 мл). Объединенные экстракты сушили над сульфатом натрия и упаривали при пониженном давлении. Остаток смешивали с порошком меди (0,89 г, 14 ммоль) и ДМФА (3 мл), трижды вакуумировали и заполняли аргоном и нагревали при 120 °С в течение 16 часов. Затем реакционную смесь охлаждали, разбавляли хлороформом (25 мл) и фильтровали через слой целита. Фильтрат промывали насыщенным раствором хлорида натрия в воде, сушили над сульфатом натрия и упаривали при пониженном давлении. Остаток смешивали с этанолом (20 мл), соляной кислотой (8 мл) и оловом (1,6 г, 13,7 ммоль) и кипятили с обратным холодильником до получения бесцветного раствора. Затем реакционную смесь охлаждали и выливали в холодный раствор КОН (24 г) в воде (50 мл) и экстрагировали эфиром (5×10 мл). Объединенные экстракты сушили над сульфатом натрия, фильтровали через слой целита и упаривали при пониженном давлении. Целевой продукт (0,974 г, 89 %, белое твердое вещество) содержит около 5 % примеси 3,8-бис(трифторметил)бензо[с]цинолина. Продукт использовали для последующих синтезов без дополнительной очистки. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 7,20 (м, 2H, ArH), 7,08 (м, 2H, ArH), 7,03 (м, 2H, ArH). 3,89 (с, 4H, NH_2). ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ -62,94. Лит. [158]. МС (ЭИ, 70 эВ) m/z (%): 320 (100), 303 (50).

Синтез 2,2'-ди(3,5-дитрет-бутил-2-гидроксифениламино)-4,4'-ди(трифторметил)-бифенила



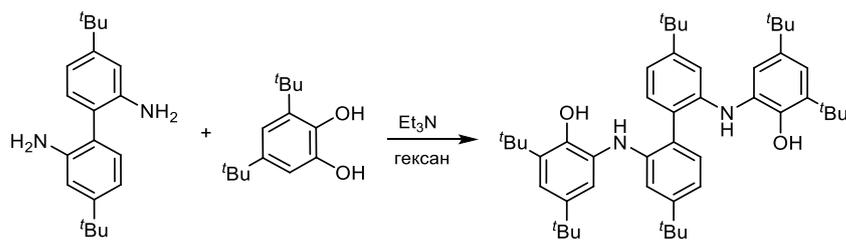
Смесь 2,2'-диамино-4,4'-ди(трифторметил)бифенила (0,20 г, 0,63 ммоль), 3,5-дитрет-бутилпирокатехина (0,361 г, 1,6 ммоль), *пара*-толуолсульфокислоты (11 мг, 63 мкмоль) и толуола (3 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 12 часов. Затем растворитель упаривали при пониженном давлении и остаток хроматографировали на силикагеле, элюент — смесь CH_2Cl_2 : гексан 1:5. Получали целевой продукт (0,39 г, 97 %) в виде желтоватого твердого вещества. ^1H ЯМР (400 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ 8,01 (с, 2H, OH), 7,40 (м, 2H, ArH), 7,10 (м, 2H, ArH), 7,04 (д, $^4J = 2,4$ Гц, 2H, ArH), 6,98 (д, $^4J = 2,4$ Гц, 2H, ArH), 6,94 (с, 2H, NH), 6,72 (д, $^4J = 1,8$ Гц, 2H, ArH), 1,37 (с, 18H, ^tBu), 1,15 (с, 18H, ^tBu). ^{13}C ЯМР (101 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ 147,94, 144,91, 140,90, 136,04, 132,67, 129,30 (к, $^2J_{\text{CF}} = 31,0$ Гц), 128,09, 127,89, 124,45 (к, $^1J_{\text{CF}} = 272,3$ Гц), 121,02, 119,79, 113,66, 109,17, 79,19, 34,69, 33,88, 31,30, 29,49. ^{19}F ЯМР (376 МГц, DMCO-d_6 , м.д.) δ -61,57. MS (ЭИ, 70 эВ) m/z (%): 728 (10), 57 (100). ESI-HRMS: m/z 729,3850 ($[\text{M}+\text{H}]^+$), 729,3849 рассчитано для $\text{C}_{42}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{O}_2\text{F}_6^+$.

Синтез 2,2'-ди(3,5-дитрет-бутил-2-гидроксифениламино)-бифенила



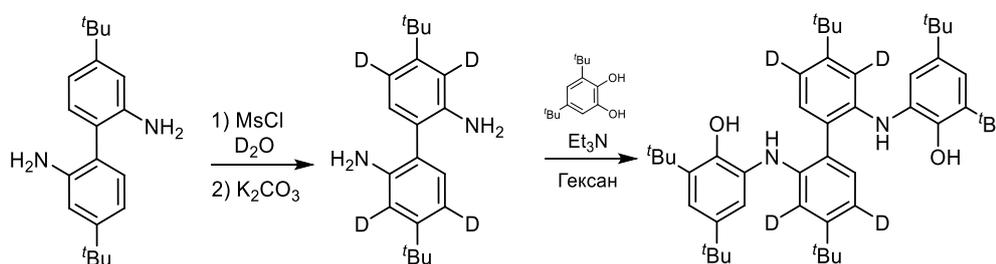
2,2'-диамино-бифенил (0,20 г, 1,1 ммоль), 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин (0,63 г, 2,8 ммоль), триэтиламин (0,05 мл, 0,5 ммоль) и гексан (5 мл) смешивали и оставляли на 48 часов. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали холодным гексаном. Целевой продукт получали (0,50 г, 78 %) в виде белого твердого вещества. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 7,31 (ддд, $^3J = 7,4$ Гц, $^4J = 1,6$ Гц, $^5J = 0,4$ Гц, 2H, ArH), 7,23 (ддд, $^3J = 8,2$ Гц, $^3J = 7,4$ Гц, $^4J = 1,6$ Гц, 2H, ArH), 7,20 (д, $^4J = 2,4$ Гц, 2H, ArH), 6,98 (тд, $^3J = 7,4$ Гц, $^4J = 1,2$ Гц, 2H, ArH), 6,97 (д, $^4J = 2,4$ Гц, 2H, ArH), 6,62 (ддд, $^3J = 8,2$ Гц, $^4J = 1,2$ Гц, $^5J = 0,4$ Гц, 2H, ArH), 6,33 (с, 2H, OH), 5,10 (с, 2H, NH), 1,41 (с, 18H, ^tBu), 1,24 (с, 18H, ^tBu). Лит. [159].

Синтез 2,2'-ди(3,5-дитрет-бутил-2-гидроксифениламино)-4,4'-дитрет-бутилбифенила



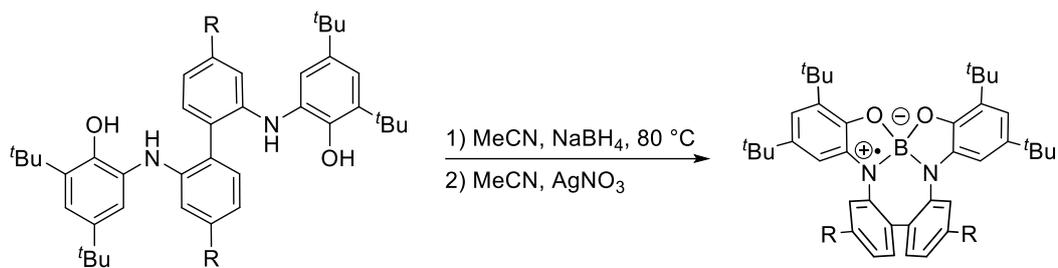
2,2'-диамино-4,4'-ди-*трет*-бутилбифенил (1,50 г, 5 ммоль), 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин (2,8 г, 12,6 ммоль), триэтиламин (0,2 мл, 1,3 ммоль) и гексан (20 мл) смешивали и оставляли на ночь. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали холодным гексаном. Целевой продукт получали (3,17 г, 89 %) в виде белого твердого вещества. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 7,24 (д, $^3J = 7,9$ Гц, 2H, ArH), 7,17 (д, $^4J = 2,4$ Гц, 2H, ArH), 7,01 (д, $^4J = 2,4$ Гц, 2H, ArH), 6,99 (дд, $^3J = 7,9$ Гц, $^4J = 1,9$ Гц, 2H, ArH), 6,68 (д, $^4J = 1,9$ Гц, 2H, ArH), 6,23 (с, 2H, OH), 5,12 (с, 2H, NH), 1,42 (с, 18H, ^tBu), 1,24 (с, 36H, ^tBu). Лит. [160].

Синтез 2,2'-ди(3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксифениламино)-3,3',5,5'-тетрадейтерио-4,4'-ди-трет-бутилбифенила



Метансульфохлорид (77 мг, 0,67 ммоль, 52 мкл) растворяли в D_2O (1 мл) при нагревании. К приготовленному раствору добавляли 2,2'-диамино-4,4'-ди-*трет*-бутилбифенил (0,10 г, 0,33 ммоль) и нагревали реакционную смесь при 100 °С в течение четырех суток. После реакционную смесь упаривали, добавляли D_2O (1 мл) и нагревали реакционную смесь при 100 °С в течение четырех суток. Затем реакционную смесь нейтрализовывали карбонатом калия до прекращения выделения газов и экстрагировали эфиром (3×2 мл). Объединенные экстракты упаривали при пониженном давлении. Остаток смешивали с 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехином (0,30 г, 1,4 ммоль), триэтиламином (20 мкл, 0,14 ммоль) и гексаном (3 мл) и оставляли на ночь. Затем образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали холодным гексаном. Получали целевой продукт (0,21 г, 91 %) в виде белого твердого вещества. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 7,25 (с, 2H, ArH), 7,18 (д, $^4J = 2,3$ Гц, 2H, ArH), 7,02 (д, $^4J = 2,3$ Гц, 2H, ArH), 6,24 (с, 2H, OH), 5,13 (с, 2H, NH), 1,43 (с, 18H, ^tBu), 1,25 (с, 36H, ^tBu). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 152,46, 148,96, 144,20, 142,41, 135,53, 130,65, 128,09, 122,46, 121,58, 121,15, 35,11, 34,85, 34,51, 31,74, 31,35, 29,64. Сигналы двух атомов углерода при атомах дейтерия не видны в следствие низкой интенсивности. Положения атомов дейтерия определены сравнением со спектром недеутерированного соединения из литературы [160].

Общая методика синтеза 40-H, 40- ^tBu , 40- $^t\text{Bu-d}^4$, 40-F, 40-OMe и 40-CF₃



Синтез проводили в перчаточном боксе, заполненном аргоном. Смесь лиганда (34 мкмоль), NaBH_4 (36 мкмоль) и ацетонитрила (1,5 мл) нагревали при 80 °С в течение 12 часов. Затем в охлажденную до комнатной температуры реакционную смесь добавляли раствор AgNO_3 (51 мкмоль в 0,3 мл ацетонитрила). Реакционную смесь экстрагировали гексаном (5×0,5 мл). Объединенные экстракты упаривали при пониженном давлении. Остаток представляет собой целевое соединение. Для определения степени чистоты полученного соединения регистрировали спектр ЭПР. Сравнивали ожидаемое и наблюдаемое количество радикальных частиц в образце. Содержание целевого вещества в синтезированном образце составляла не менее 90%

40-Н. Тёмно-красное твёрдое вещество (99 %). ESI-HRMS: m/z 600,3889 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 600,3882 рассчитано для $\text{C}_{40}\text{H}_{49}\text{BN}_2\text{O}_2^+$). МС (ЭИ, 70 эВ) m/z (%): 601 (63), 285 (42), 293 (24) 57 (100). РСА: $\text{C}_{43,79}\text{H}_{52,79}\text{BN}_{2,64}\text{O}_2$, сингония триклинная, P-1, R-фактор 0,0695.

40-tBu. Тёмно-зелёное твёрдое вещество (91 %). ESI-HRMS: m/z 711,5136 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 712,5134 рассчитано для $\text{C}_{48}\text{H}_{65}\text{BN}_2\text{O}_2^+$). МС (EI, 70 эВ) m/z (%): 713 (26), 349 (20), 57 (100). РСА: $\text{C}_{48}\text{H}_{63,95}\text{BCl}_{0,05}\text{N}_2\text{O}_2$, сингония моноклинная, C2/c, R-фактор 0,0854.

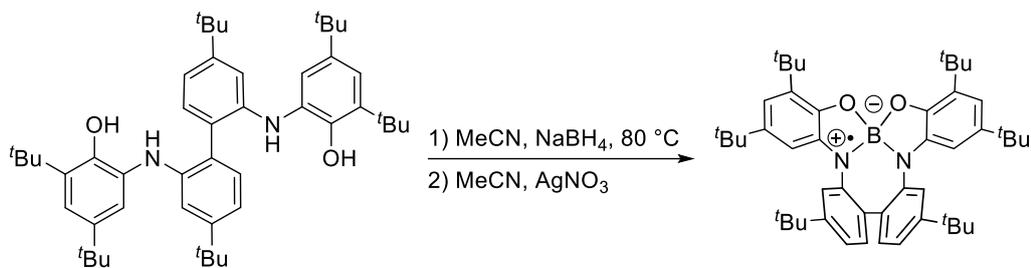
40-tBu-d⁴. Тёмно-зелёное твёрдое вещество (90 %). МС (ЭИ, 70 эВ) m/z (%): 717 (14), 351 (13), 57 (100).

40-F. Тёмно-зелёное твёрдое вещество (94 %). ESI-HRMS: m/z 635,3734 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 635,3730 рассчитано для $\text{C}_{40}\text{H}_{47}\text{BN}_2\text{O}_2\text{F}_2^+$). МС (ЭИ, 70 эВ) m/z (%): 637 (77), 311 (46), 303 (100), 57 (92).

40-OMe. Тёмное жёлто-зелёное твёрдое вещество (79 %). ESI-HRMS: m/z 659,4120 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 659,4129 рассчитано для $\text{C}_{42}\text{H}_{53}\text{BN}_2\text{O}_4^+$). МС (ЭИ, 70 эВ) m/z (%): 660 (20), 323 (16), 57 (100).

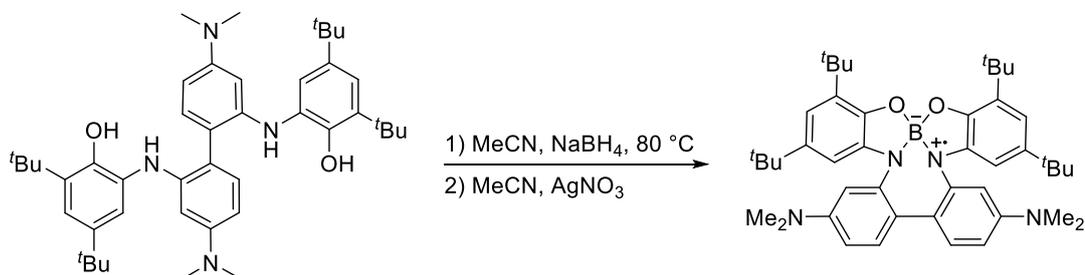
40-CF₃. Тёмно-красное твёрдое вещество (84 %). ESI-HRMS: m/z 736,3634 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 736,3629 рассчитано для $\text{C}_{42}\text{H}_{47}\text{BF}_6\text{N}_2\text{O}_2^+$). МС (ЭИ, 70 эВ) m/z (%): 736 (8), 353 (13), 57 (100).

Масштабированный синтез 40-tBu



Синтез проводили в атмосфере аргона с использованием стандартной техники Шленка. Смесь лиганда (1,1 г, 1,56 ммоль), NaBH_4 (65 мг, 1,71 ммоль) и ацетонитрила (40 мл) нагревали при 80 °С в течение 12 часов. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли AgNO_3 (0,4 г, 2,34 ммоль). Извлечение образовавшегося радикала проводили следующим образом. К реакционной смеси добавляли порцию гексана (10 мл), интенсивно перемешивали и затем оставляли для разделения фаз. Верхнюю гексановую фазу с помощью канюли переносили в другую колбу, заполненную аргоном. Экстракцию повторяли четыре раза. Дальнейшие действия проводились на воздухе. Объединенные гексановые экстракты фильтровали через шприцевой фильтр (тефлоновая мембрана с диаметром пор 4,5 мкм) и упаривали при пониженном давлении. Получали целевой продукт (1,02 г, 92 %) в виде твердого вещества темно-зеленого цвета.

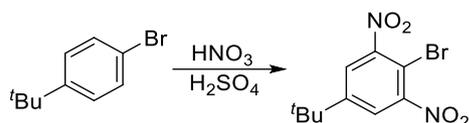
Синтез 40-NMe₂



Синтез проводили в перчаточном боксе, заполненном аргоном. Смесь лиганда (23,3 мг, 34 мкмоль), NaBH_4 (1,3 мг, 36 мкмоль) и ацетонитрила (1,5 мл) нагревали при 80 °С в течение 12 часов. Затем в охлажденную до комнатной температуры реакционную смесь добавляли раствор AgNO_3 (8,8 мг в 0,3 мл ацетонитрила, 51 мкмоль). Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали ацетонитрилом (3 мл) и растворяли в хлороформе (7 мл). Раствор упаривали при пониженном давлении. Целевой продукт (19,6 мг, 84 %) получали в виде твердого вещества серо-зеленого цвета. ESI-HRMS: m/z 685,4787 ($[\text{M}]^+$, 685,4762 рассчитано для $\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{BN}_4\text{O}_2^+$). MS (ЭИ, 70 эВ) m/z (%): 686 (49), 343 (17), 57 (100). PCA: $\text{C}_{44,5}\text{H}_{58,5}\text{BCl}_{1,5}\text{N}_4\text{O}_2$, сингония триклинная, P1, R-фактор 0,1622.

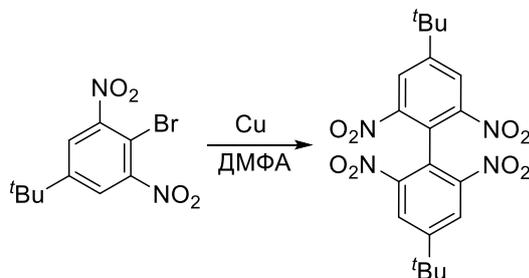
4.3.2 Синтез радикала 43

Синтез 2,6-динитро-4-трет-бутилбромбензол



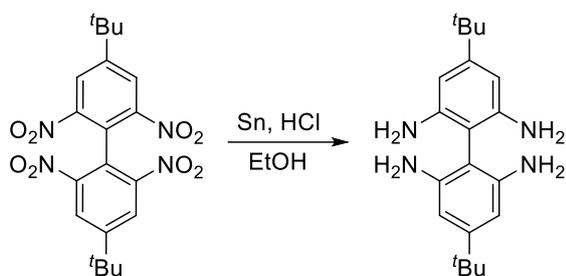
К смеси 4-*tert*-бутилбромбензола (10,15 г, 48 ммоль) и серной кислоты (12,8 мл, $d = 1,83$ г/мл, 238 ммоль), охлаждённой в ледяной бане, постепенно при перемешивании добавляли дымящую азотную кислоту (10 мл, $d = 1,51$ г/мл, 238 ммоль). Реакционную смесь отогревали до комнатной температуры и оставляли на 2,5 часа. Затем реакционную смесь выливали в лёд, разбавляли водой до 300 мл и отфильтровывали образовавшийся осадок. Остаток перекристаллизовывали из метанола. Целевое вещество (11,5 г, 80 %) получали в виде желтоватого твёрдого вещества. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ 7,86 (s, 2H, ArH), 1,37 (s, 9H, ^tBu). Лит. [161].

Синтез 2,2',6,6'-тетранитро-4,4'-дитрет-бутилбифенила



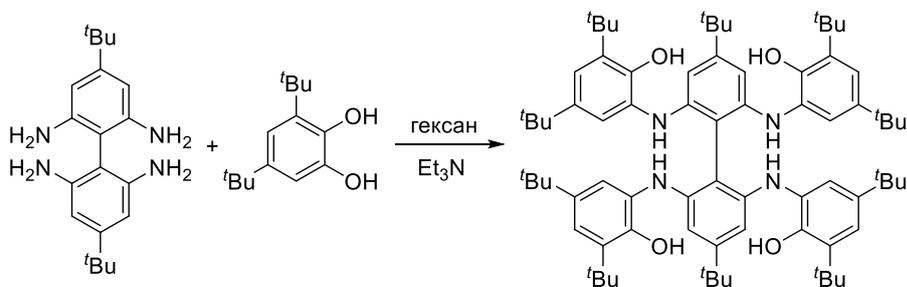
Синтез проводили в атмосфере аргона с использованием стандартной техники Шленка. Смесь 2,6-динитро-4-*tert*-бутилбромбензола (3,38 г, 11 ммоль), порошка меди (1,4 г, 22 ммоль) и ДМФА (4 мл) вакуумировали и заполняли аргоном. Затем нагревали при 110 °С в течение 12 часов. Охлаждённую до комнатной температуры реакционную смесь упаривали при пониженном давлении. Остаток растворяли в хлороформе (25 мл) и фильтровали через слой целита. Фильтрат промывали насыщенным раствором хлорида натрия в воде и упаривали при пониженном давлении. Остаток перекристаллизовывали из этанола. Целевое соединение (1,2 г, 48 %) получали в виде желтоватого твёрдого вещества. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 8,43 (с, 4H, ArH), 1,48 (с, 18H, ^tBu). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 155,67, 148,63, 126,71, 121,50, 36,93, 30,90. МС (ЭИ, 70 эВ) m/z (%): 446 (2), 431 (100), 57 (59). APPI-HRMS: m/z 446,1447 ($[\text{M}]^-$), 446,1443 рассчитано для $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_8^-$.

Синтез 2,2',6,6'-тетраамино-4,4'-дитрет-бутилбифенила



Смесь 2,2',6,6'-тетранитро-4,4'-дитрет-бутилбифенила (1 г, 2,2 ммоль), этанола (30 мл), соляной кислоты (15 мл) и олова (3,5 г, 29 ммоль) кипятили с обратным холодильником до получения бесцветного раствора. Затем реакционную смесь охлаждали и выливали в холодный раствор КОН (48 г) в воде (50 мл) и экстрагировали эфиром (5×15 мл). Объединенные экстракты сушили над сульфатом натрия, фильтровали через слой целита и упаривали при пониженном давлении. Целевое соединение (0,71 г, 97 %) получали в виде белого твердого вещества. Для следующих синтезов продукт использовали без дополнительной очистки. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆, м.д.) δ 6,14 (с, 4H, ArH), 4,03 (с, 8H, NH₂), 1,23 (с, 18H, ^tBu). ¹³C ЯМР (101 МГц, ДМСО-d₆, м.д.) δ 150,75, 145,95, 101,83, 101,30, 33,91, 31,16. MS (ЭИ, 70 эВ) m/z (%): 326 (100), 311 (11), 57 (3). ESI-HRMS: m/z 327,2543 ([M+H]⁺), 327,2543 рассчитано для C₂₀H₃₁N₄⁺).

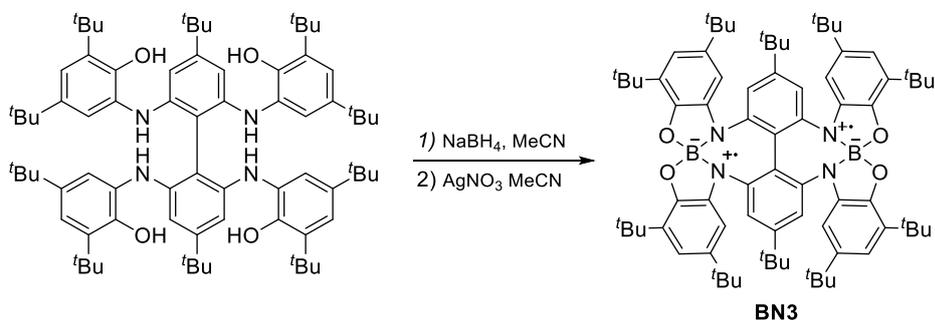
Синтез 2,2',6,6'-тетра(2-гидрокси-3,5-дитрет-бутилфениламино)-4,4'-ди-трет-бутилбифенила



Смесь 2,2',6,6'-тетраамино-4,4'-дитрет-бутилбифенила (0,2 г, 0,6 ммоль), 3,5-дитрет-бутилпирокатехина (0,681 г, 3,0 ммоль), триэтиламина (0,028 мл, 0,2 ммоль) и гексана (5 мл) перемешивали в течение суток. Затем растворитель упаривали при пониженном давлении и остаток хроматографировали на силикагеле, элюент — смесь хлороформ : гексан 1:2. Дополнительно продукт перекристаллизовывали из ацетона. Получали целевой продукт (0,55 г, 79 %) в виде белого твердого вещества. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, м.д.) δ 7,21 (д, ⁴J = 2,3 Гц, 4H, ArH), 7,08 (д, ⁴J = 2,3 Гц, 2H, ArH), 6,27 (с, 4H, OH), 6,23 (с, 4H, ArH), 5,28 (с, 4H, NH), 1,43 (с, 36H, ^tBu), 1,27 (с, 36H, ^tBu), 1,10 (с, 18H, ^tBu). ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃, м.д.) δ 154,68,

149,15, 146,07, 142,54, 135,74, 127,72, 121,99, 121,94, 103,45, 102,72, 35,15, 35,10, 34,51, 31,75, 31,12, 29,64. ESI-HRMS: m/z 1143,8599 ($[M+H]^+$, 1143,8600 рассчитано для $C_{76}H_{111}N_4O_4^+$).

Синтез радикала **43**

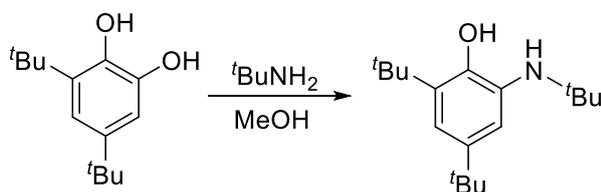


Синтез проводили в перчаточном боксе, заполненном аргоном. Смесь 2,2',6,6'-тетра(2-гидрокси-3,5-дитрет-бутилфениламино)-4,4'-ди-трет-бутилбифенила (50 мг, 43 мкмоль), $NaBH_4$ (3,5 мг, 92 мкмоль) и ацетонитрила (2 мл) нагревали при 80 °С в течение недели. Затем в охлажденную до комнатной температуры реакционную смесь добавляли раствор $AgNO_3$ (18,3 мг в 0,6 мл ацетонитрила, 108 мкмоль). Реакционную смесь экстрагировали гексаном (5×0,5 мл). Объединенные экстракты упаривали при пониженном давлении. Целевое соединение (48 мг, 93 %) получали в виде красно-коричневого твёрдого вещества. ESI-HRMS: m/z 577,4091 ($[M]^{2-}$, 577,4085 рассчитано для $C_{76}H_{102}B_2N_4O_4^{2-}$).

Параметры РСА восстановленной формы в виде натриевой соли: $C_{96}H_{123}B_2N_{13}O_4Na_2$, сингония моноклинная, P2/n, R-фактор 0,0755.

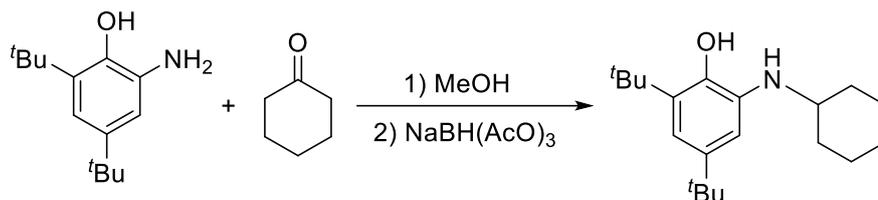
4.3.3 Синтез аминокатехинов-прекурсоров радикалов **38-R** и **39-R**

Синтез 2-трет-бутиламино-4,6-дитрет-бутилфенола



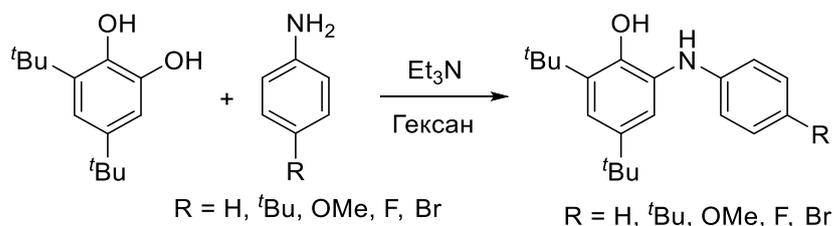
Трет-бутиламин (66 мг, 0,9 ммоль), 3,5-дитрет-бутилпирокатехин (0,2 г, 0,9 ммоль) и метанол (1,5 мл) смешали и нагревали при 40 °С в течение пяти дней. Затем реакционную смесь упаривали при пониженном давлении и остаток хроматографировали на силикагеле, элюент — хлороформ. Целевое соединение (80 мг, 32 %) получали в виде белого твёрдого вещества. 1H ЯМР (400 МГц, $DMCO-d_6$, м.д.) δ 7,88 (с, 1H, OH), 6,85 (д, $^4J = 2,4$ Гц, 1H, ArH), 6,84 (д, $^4J = 2,4$ Гц, 1H, ArH), 3,88 (с, 1H, NH), 1,33 (с, 9H, tBu), 1,23 (с, 9H, tBu), 1,14 (с, 9H, tBu). Лит. [162].

Синтез 2-циклогексиламино-4,6-дитрет-бутилфенола



2-гидрокси-3,5-дитрет-бутиланилин (0,15 г, 0,7 ммоль), циклогексанон (66,5 мг, 0,7 ммоль) и метанол (4 мл) смешивали и оставляли на час. Затем постепенно добавляли триацетоксиборгидрид натрия (0,32 г, 1,5 ммоль) и оставляли на 10 минут. Реакционную смесь выливали в водный карбонат натрия (50 мл) и экстрагировали хлористым метиленом. Объединённые экстракты сушили над сульфатом натрия и упаривали при пониженном давлении. Целевое вещество (0,2 г, 97 %) получали в виде белого твёрдого вещества. ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ 7,34 (с, 1H, OH), 6,50 (д, $^4J = 2,3$ Гц, 1H, ArH), 6,48 (д, $^4J = 2,3$ Гц, 1H, ArH), 4,26 (с, 1H, NH), 3,15 (м, 1H, CH), 1,99–1,91 (м, 2H, CH), 1,76–1,67 (м, 2H, CH), 1,64–1,54 (м, 2H, CH), 1,40–1,14 (м, 4H, CH), 1,33 (с, 9H, ^tBu), 1,22 (с, 9H, ^tBu). ^{13}C ЯМР (101 МГц, ДМСО- d_6 , м.д.) δ 142,10, 140,54, 137,86, 136,66, 111,04, 107,91, 51,61, 34,95, 34,45, 33,25, 32,00, 30,42, 26,14, 24,91. Лит. [162]. МС (ЭИ, 70 эВ) m/z (%): 206 (76), 220 (26), 221 (44), 232 (68), 260 (30), 303 (100).

Арилирование анилинов 3,5-дитретбутилпирокатехином



Анилин (10 ммоль), 3,5-дитрет-бутилпирокатехин (11 ммоль), триэтиламин (0,5 ммоль) и гексан (10 мл) смешивали и оставляли на ночь. Образовавшийся осадок отфильтровали и промывали холодным гексаном. В случае $R = \text{OMe}$ остаток дополнительно перекристаллизовывали из гексана.

$R = \text{H}$. Белое твёрдое вещество (83 %). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 7,25–7,19 (м, 3H, ArH), 7,05 (д, $^4J = 2,4$ Гц, 1H, ArH), 6,87 (тт, $^3J = 7,3$ Гц, $^4J = 1,1$ Гц, 1H, ArH), 6,71–6,66 (м, 2H, ArH), 6,43 (с, 1H, OH), 4,98 (с, 1H, NH), 1,46 (с, 9H, ^tBu), 1,28 (с, 9H, ^tBu). Лит. [162].

$R = ^t\text{Bu}$. Белое твёрдое вещество (84 %). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 7,22–7,25 (м, 2H, ArH) 7,22 (д, $^4J = 2,4$ Гц, 1H, ArH), 7,05 (д, $^4J = 2,4$ Гц, 1H, ArH), 6,60–6,65 (м, 2H, ArH),

6,44 (с, 1H, OH), 4,93 (с, 1H, NH), 1,45 (с, 9H, ^tBu), 1,30 (с, 9H, ^tBu), 1,27 (с, 9H, ^tBu). Лит. [163].
МС (ЭИ, 70 эВ) m/z (%): 353 (67), 338 (100), 162 (16).

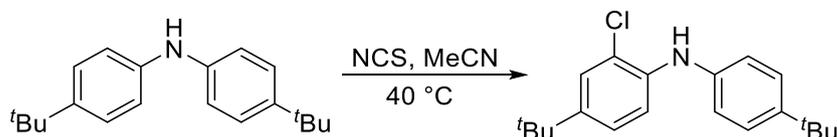
R = OMe. Белое твёрдое вещество (50 %). ¹H ЯМР (400 МГц, DMSO-d₆, м.д.) δ 7,83 (с, 1H, OH), 6,96 (д, ⁴J = 2,4 Гц, 1H, ArH), 6,88 (д, ⁴J = 2,4 Гц, 1H, ArH), 6,82 (с, 1H, NH), 6,81–6,73 (м, 4H, ArH), 3,67 (с, 3H, OMe), 1,38 (с, 9H, ^tBu), 1,20 (с, 9H, ^tBu). Лит. [162].

R = F. Белое твёрдое вещество (72 %). ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, м.д.) δ 7,24 (д, ⁴J_{HH} = 2,2 Гц, 1H, ArH), 7,02 (д, ⁴J_{HH} = 2,2 Гц, 1H, ArH), 6,96–6,89 (м, 2H, ArH), 6,68–6,59 (м, 2H, ArH), 6,47 (с, 1H, OH), 4,92 (с, 1H, NH), 1,46 (с, 9H, ^tBu), 1,28 (с, 9H, ^tBu). ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃, м.д.) δ 157,28 (д, ¹J_{CF} = 238,6 Гц), 149,33, 143,07, 142,44, 135,52, 128,38, 122,09, 121,27, 116,45 (д, ³J_{CF} = 7,5 Гц), 115,96 (д, ²J_{CF} = 22,6 Гц), 35,13, 34,52, 31,73, 29,65. ¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃, м.д.) δ -124,92 (тт, ³J_{HF} = 8,8 Гц, ⁴J_{HF} = 4,7 Гц). ESI-HRMS: m/z 316,2076 ([M+H]⁺, 316,2071 рассчитано для C₂₀H₂₆FNO⁺).

R = Br. Белое твёрдое вещество (94 %). ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, м.д.) δ 7,32–7,27 (м, 2H, ArH), 7,24 (д, ⁴J_{HH} = 2,4 Гц, 1H, ArH), 7,00 (д, ⁴J_{HH} = 2,4 Гц, 1H, ArH), 6,58–6,53 (м, 2H, ArH), 6,30 (с, 1H, OH), 5,00 (с, 1H, NH), 1,44 (с, 9H, ^tBu), 1,27 (с, 9H, ^tBu). Лит. [164].

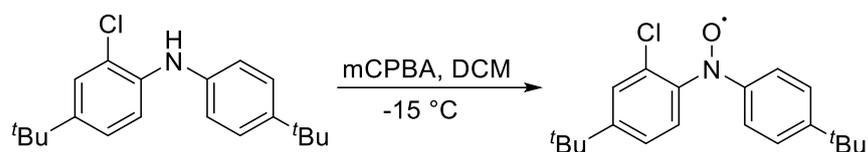
4.3.4 Синтезы нитроксильных радикалов

Синтез (2-хлор-4-трет-бутилфенил)(4-трет-бутилфенил)амина



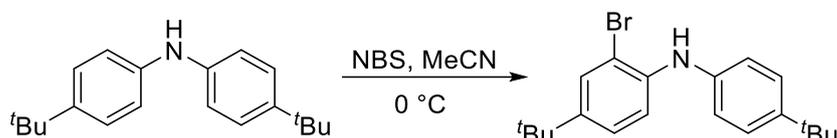
Смесь ди(4-трет-бутилфенил)амина (0,3 г, 1,0 ммоль), N-хлорсукцинимида (0,142 г, 1,0 ммоль) и ацетонитрила (6 мл) нагревали при 40 °С в течение 5,5 часов. Затем растворитель упаривали при пониженном давлении и остаток хроматографировали на силикагеле, элюент — смесь гексан : CH₂Cl₂ 4:1. Целевой продукт (0,235 г, 70 %) получали в виде белого твердого вещества. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, м.д.) δ 1,31 (с, 9H, ^tBu), 1,34 (с, 9H, ^tBu) 7,07–7,12 (м, 2H; ArH), 7,15 (дд, ³J = 8,6 Гц, ⁴J = 2,2 Гц, 1H, ArH), 7,22 (д, ³J = 8,6 Гц, 1H, ArH), 7,32–7,36 (м, 2H, ArH), 7,37 (д, ⁴J = 2,2 Гц, 1H, ArH). ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃, м.д.) δ 145,33, 143,66, 139,45, 138,09, 126,73, 126,33, 124,46, 121,20, 119,71, 115,55, 34,39, 34,30, 31,59, 31,48. ESI-HRMS: m/z 316,1808 ([M+H]⁺, 316,1827 рассчитано для C₂₀H₂₇N³⁵Cl⁺), 318,1778 ([M+H]⁺, 330,1797 рассчитано для C₂₀H₂₇N³⁷Cl⁺). МС (ЭИ, 70 эВ) m/z (%): 315 (29), 300 (100).

Синтез 44-Cl



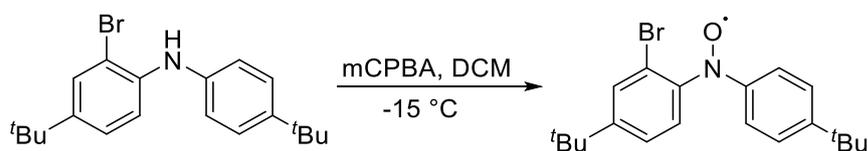
Растворы (2-хлор-4-*трет*-бутилфенил)(4-*трет*-бутилфенил)амина (86 мг, 0,27 ммоль) и *мета*-хлорнадбензойной кислоты (100 %, 71 мг, 0,41 ммоль) в CH_2Cl_2 (по 3 мл) охлаждали до $-15\text{ }^\circ\text{C}$, смешивали и оставляли при $-15\text{ }^\circ\text{C}$ на 21 час. Затем реакционную смесь выливали в водный раствор Na_2CO_3 (100 мл) и экстрагировали CH_2Cl_2 (4x10 мл). Объединенные экстракты упаривали при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на силикагеле, элюент — смесь гексан : CH_2Cl_2 1:2. Целевой продукт (27 мг, 30 %) получали в виде твердого красного вещества. ESI-HRMS: m/z 330,1609 ($[\text{M}]^+$, 330,1619 рассчитано для $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{ClNO}^+$).

Синтез (2-бром-4-трет-бутилфенил)(4-трет-бутилфенил)амина



Смесь ди(4-*трет*-бутилфенил)амина (0,3 г, 1,0 ммоль) и ацетонитрила (6 мл) охлаждали на бане со льдом и добавляли N-бромсукцинимид (0,192 г, 1,0 ммоль) в течение 30 минут. Затем реакционную смесь нагревали до комнатной температуры и оставляли на 12 часов. Реакционную смесь упаривали при пониженном давлении и остаток хроматографировали на силикагеле, элюент — смесь гексан : CH_2Cl_2 10:1. Целевое соединение (0,47 г, 75 %) получали в виде белого твердого вещества. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 1,30 (с, 9H, ^tBu), 1,34 (с, 9H, ^tBu), 5,95 (с, 1H, NH), 7,07–7,11 (м, 2H, ArH), 7,16–7,21 (м, 2H, ArH), 7,31–7,36 (м, 2H, ArH), 7,53 (дд, $^4J = 1,5$ Гц, $^5J = 1,0$ Гц, 1H, ArH). МС (ЭИ, 70 эВ) m/z (%): 359 (31), 344 (100). Лит. [165].

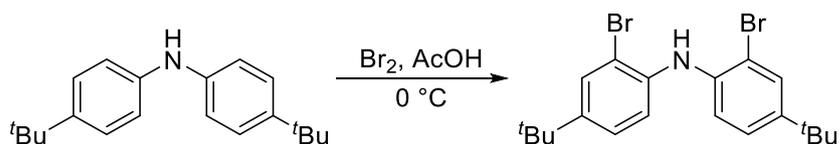
Синтез 44-Br



Растворы (2-бром-4-*трет*-бутилфенил)(4-*трет*-бутилфенил)амина (96 мг, 0,27 ммоль) и *мета*-хлорнадбензойной кислоты (100 %, 71 мг, 0,40 ммоль) в 3 мл CH_2Cl_2 каждый охладили до $-15\text{ }^\circ\text{C}$ и смешали. Реакционную смесь оставляли при $-15\text{ }^\circ\text{C}$ на 21. Затем смесь выливали

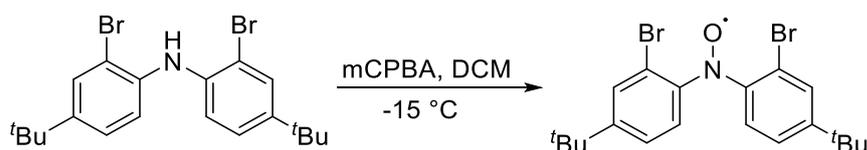
в водный раствор Na_2CO_3 (100 мл) и экстрагировали CH_2Cl_2 (3x10 мл). Объединенные органические экстракты упаривали при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на силикагеле, элюент — смесь гексан : CH_2Cl_2 1:2. Целевой продукт (30 мг, 31 %) получали в виде твердого вещества красного цвета. ESI-HRMS: m/z 374,1101 (M^+ , 374,1114 рассчитано для $\text{C}_{20}\text{H}_{25}^{79}\text{BrNO}^+$), 376,1098 (M^+ , 376,1094 рассчитано для $\text{C}_{20}\text{H}_{25}^{81}\text{BrNO}^+$).

Синтез ди(2-бром-4-трет-бутилфенил)амин



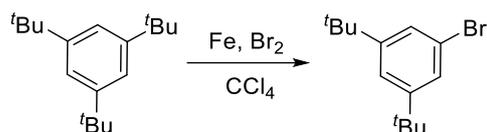
Смесь ди(4-трет-бутилфенил)амин (1,0 г, 3,55 ммоль) и уксусной кислоты (15 мл) охлаждали в холодной воде и добавляли по каплям бром (0,36 мл, 7,0 ммоль) в уксусной кислоте (2 мл). Реакционную смесь нагревали до комнатной температуры и оставляли на 12 часов. Затем добавляли 20 мл 1%-ного раствора Na_2SO_3 . Осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из смеси $\text{EtOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Целевое соединение (1,52 г, 97 %) получали в виде белого твердого вещества. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 1,31 (с, 18H, ^tBu), 6,27 (с, 1H, NH), 7,19–7,24 (м, 4H, ArH), 7,57 (дд, $^4J = 1,7$ Гц, $^5J = 0,8$ Гц, 2H, ArH). МС (ЭИ, 70 эВ) m/z (%): 439 (35), 424 (100). Лит. [165].

Синтез 44-Br₂



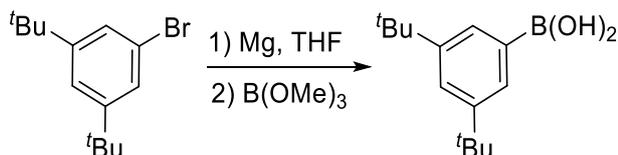
Растворы ди(2-бром-4-трет-бутилфенил)амин (231 мг, 0,52 ммоль) и *мета*-хлорнадбензойной кислоты (100 %, 136 мг, 0,79 ммоль) в CHCl_3 (по 4 мл) охлаждали до -15 °С и смешивали. Реакционную смесь оставляли при 4°С на 4,5 часа. Затем смесь выливали в водный раствор Na_2CO_3 (100 мл) и экстрагировали CH_2Cl_2 (3x10 мл). Объединенные органические экстракты упаривали при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на силикагеле, элюент — смесь гексан : CH_2Cl_2 1:2. Целевой продукт (33,2 мг, 14 %) получали в виде твердого красного вещества. ESI-HRMS: m/z 452,0193 ($[\text{M}]^+$, 452,0219 вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{24}^{79}\text{Br}_2\text{NO}^+$), 454,0172 ($[\text{M}]^+$, 454,0199 вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{24}^{79}\text{Br}^{81}\text{BrNO}^+$), 456,0152 ($[\text{M}]^+$, 456,0178 вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{24}^{81}\text{Br}_2\text{NO}^+$), 453,0272 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 453,0297 вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{25}^{79}\text{Br}_2\text{NO}^+$), 455,0250 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 455,0277 вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{25}^{79}\text{Br}^{81}\text{BrNO}^+$), 457,0229 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 457,0256 вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{25}^{81}\text{Br}_2\text{NO}^+$).

Синтез 3,5-дитрет-бутилбромбензола



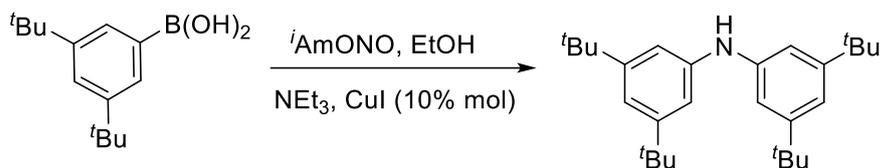
Смесь 1,3,5-тритрет-бутилбензола (3,98 г, 14,8 ммоль), железного порошка (0,94 г, 16,8 ммоль) и CCl_4 (7,5 мл) охлаждали в ледяной бане и добавляли по каплям раствор брома (5,5 г, 34,4 ммоль) в CCl_4 (5 мл) с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 5°C . Затем охлаждение убирали и оставляли реакционную смесь на двое суток. Реакционную смесь выливали в воду (100 мл) и экстрагировали гексаном. Объединенные органические фазы сушили над сульфатом натрия и упаривали при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на небольшом количестве силикагеля, элюент — гексан. Целевой продукт (4,31 г, 99 %) получали в виде твердого желтоватого вещества. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 1,31 (с, 18H, ^tBu), 7,34 (с, 3H, ArH). Лит. [166].

Синтез 3,5-дитрет-бутилфенилборной кислоты



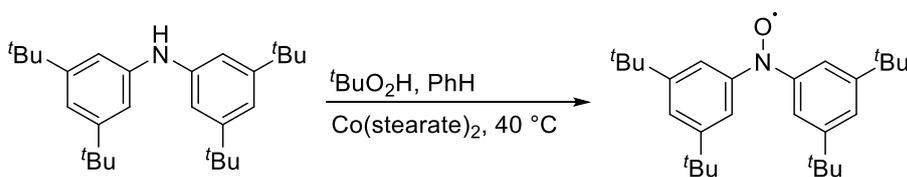
Синтез проводили в атмосфере аргона с использованием стандартной техники Шленка. Магниевою стружку (0,25 г, 10,3 ммоль) в ТГФ (6 мл) активировали с помощью дибромэтана (0,1 мл, 1,1 ммоль) и затем добавляли раствор 3,5-дитрет-бутилбромбензола (2 г, 7,4 ммоль) в ТГФ (4 мл) и кипятили в течение часа. Полученный раствор, охлажденный до комнатной температуры, добавляли к охлажденному до -70°C раствору $\text{B}(\text{OMe})_3$ (2 мл, 18 ммоль), свежеперегнанному над безводным хлоридом лития, в ТГФ (20 мл) и оставляли на ночь при комнатной температуре. Реакционную смесь выливали в 10 % HCl (150 мл) и экстрагировали CH_2Cl_2 (4x10 мл). Объединенные органические фракции сушили над сульфатом натрия и упаривали при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на силикагеле, элюент — смесь этилацетат : гексан 1:2. Целевое соединение (1,4 г, 83 %) получали в виде белого порошка. ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, м.д.) δ 1,28 (с, 18H, ^tBu), 7,41 (т, $^4J = 1,9$ Гц, 1H, ArH), 7,65 (д, $^4J = 1,9$ Гц, 2H, ArH), 7,93 (с, 2H, $\text{B}(\text{OH})_2$). Лит. [167].

Синтез бис(3,5-дитрет-бутилфенил)амин



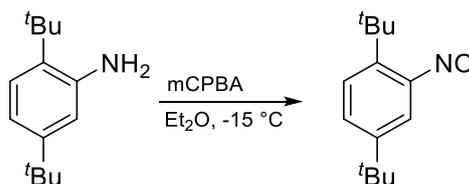
Синтез проводили в атмосфере аргона с использованием стандартной техники Шленка. Дегазированный раствор 3,5-дитрет-бутилфенилборной кислоты (1,78 г, 7,6 ммоль) и *i*-AmONO (0,45 г, 3,8 ммоль) в абсолютном этаноле (70 мл) добавляли к CuI (72 мг, 0,38 ммоль) и Et₃N (76 мг, 0,76 ммоль) в дегазированном абсолютном этаноле (70 мл). Раствор выдерживали при 60 °С в течение трёх часов и оставляли при комнатной температуре на ночь. Реакционную смесь выливали в 250 мл 5% водного раствора аммиака и экстрагировали гексаном (15 мл x 4). Объединенные органические фракции сушили над Na₂SO₄ и упаривали при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на силикагеле, элюент — смесь гексан : CH₂Cl₂ 5:1. Целевой продукт получали (1,12 г, 75 %) в виде светло-коричневого масла, которое очень медленно кристаллизуется. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, м.д.) δ 7,00–6,97 (м, 6H, ArH), 5,75 (с, 1H, NH), 1,33 (с, 36H, ^tBu). Лит. [168].

Синтез 47



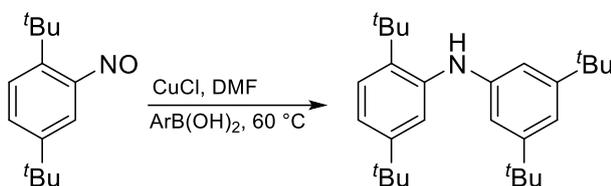
Смесь ди(3,5-дитрет-бутилфенил)амина (50 мг, 0,13 ммоль), стеарата кобальта(II) (2 мг, 0,003 ммоль), трет-бутилгидропероксида (12 мг, 0,19 ммоль) и бензола (4 мл) нагревали при 40 °С в течение 20 минут. Затем охлаждали, упаривали при пониженном давлении и остаток хроматографировали на силикагеле, элюент — смесь CH₂Cl₂ : гексан 1:1. Целевой продукт (25 мг, 47%) получали в виде твердого красного вещества. ESI-HRMS: *m/z* 408,3249 ([M]⁺, 408,3261 вычислено для C₂₈H₄₂NO⁺), 409,3309 ([M+H]⁺, 409,3339 вычислено для C₂₈H₄₃NO⁺).

Синтез 2,5-ди-трет-бутилнитрозобензола.



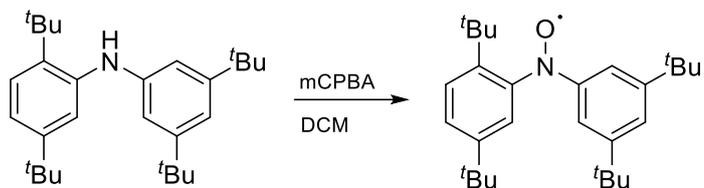
Растворы 2,5-дипрет-бутиланилина (0,95 г, 4,63 ммоль) и *мета*-хлорнадбензойной кислоты (70 %, 2,28 г, 9,25 ммоль) в Et₂O (по 5 мл) охлаждали до –15 °С, смешивали и оставляли на ночь при –15 °С. Затем реакционную смесь выливали в водный раствор Na₂CO₃ (100 мл) и экстрагировали CH₂Cl₂ (10 мл x 5). Объединенные органические слои упаривали при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на нейтральной алюмине, элюент — хлористый метилен. Целевой продукт (0,78 г, 77 %) получали в виде синей жидкости. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, м.д.) δ 1,24 (с, 9H, ^tBu), 1,76 (с, 9H, ^tBu), 5,98 (дд, ⁴J = 2,2 Гц, ⁵J = 0,5 Гц, 1H, ArH), 7,61 (дд, ³J = 8,3 Гц, ⁵J = 0,5 Гц, 1H, ArH), 7,65 (дд, ³J = 8,3 Гц, ⁴J = 2,2 Гц, 1H, ArH). Лит. [169]. МС (ЭИ, 70 эВ) m/z (%): 219 (34), 175 (65), 146 (83), 57 (100).

Синтез (2,5-ди-трет-бутилфенил)(3,5-ди-трет-бутилфенил)амин



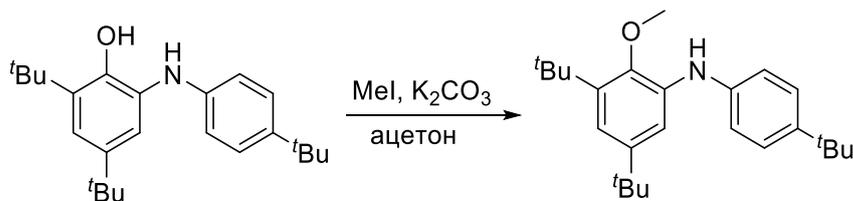
Синтез проводили в атмосфере аргона с использованием стандартной техники Шленка. В заполненную аргоном двугорлую колбу с CuCl (90 мг, 0,91 ммоль) и снабженную обратным холодильником и капельной воронкой с противодавлением добавляли раствор 2,5-ди-трет-бутилнитрозобензола (200 мг, 0,91 ммоль) в сухом деаэрированном ДМФА (15 мл). Полученную смесь перемешивали при 60 °С в течение 30 минут. Затем добавляли раствор 3,5-дипрет-бутилфенилборной кислоты (235 мг, 1,00 ммоль) в сухом деаэрированном ДМФА (9 мл) и смесь перемешивали в течение 16 часов при 60 °С. Затем смесь разбавляли водой (100 мл), добавляли водный раствор аммиака (20%, 50 мл) и экстрагировали эфиром (4x10 мл). Объединенные эфирные фракции сушили безводным сульфатом натрия, упаривали и хроматографировали на силикагеле, элюент — смесь толуол : гексан 1:20. Целевое соединение (0,18 г, 50 %) получали в виде белого твердого вещества. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, м.д.) δ 1,28 (с, 9H, ^tBu), 1,31 (с, 18H, ^tBu), 1,45 (с, 9H, ^tBu), 5,52 (с, 1H, NH), 6,76 (д, ⁴J = 1,7 Гц, 2H, ArH), 6,92 (т, ⁴J = 1,7 Гц, 1H, ArH), 7,02 (дд, ³J = 8,3 Гц, ⁴J = 2,2 Гц, 1H, ArH), 7,34 (д, ³J = 8,3 Гц, 1H, ArH), 7,39 (д, ⁴J = 2,2 Гц, 1H, ArH). ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃, м.д.) δ 30,78, 31,43, 31,62 (2C), 34,40, 34,41, 34,99, 111,00, 114,00, 119,33, 121,08, 126,69, 138,25, 141,16, 144,50, 149,62, 151,80. ESI-HRMS: m/z 393,3373 ([M]⁺, 393,3390 вычислено для C₂₈H₄₃N⁺), 394,3456 ([M+H]⁺, 394,3468 вычислено для C₂₈H₄₄N⁺).

Синтез 48



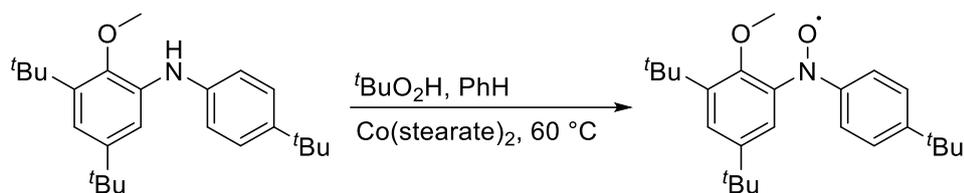
Растворы (2,5-дитрет-бутилфенил)(3,5-дитрет-бутилфенил)амина (90 мг, 0,23 ммоль) и *мета*-хлорнадбензойной кислоты (100 %, 84,5 мг, 0,34 ммоль) в CH_2Cl_2 (по 1,5 мл) смешивали и оставляли на два часа. Затем реакционную смесь выливали в водный раствор NaHCO_3 (100 мл) и экстрагировали гексаном (4x10 мл). Органические фракции упаривали при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на силикагеле, элюент — смесь гексан : CH_2Cl_2 2:1. Целевое соединение (30 мг, 31 %) получали в виде твердого красного вещества. ESI-HRMS: m/z 408,3249 ($[\text{M}]^+$, 408,3261 вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{NO}^+$), 409,3326 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 409,3339 вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{NO}$).

Синтез (2-метокси-3,5-дитрет-бутилфенил)(4-трет-бутилфенил)амина



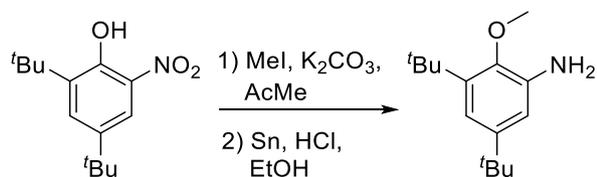
Синтез проводили в атмосфере аргона с использованием стандартной техники Шленка. (2-Гидрокси-3,5-дитрет-бутилфенил)(4-трет-бутилфенил)амин (0,2 г, 0,57 ммоль) и K_2CO_3 (0,8 г, 5,7 ммоль) помещали в заполненную аргоном колбу с обратным холодильником. В противотоке аргона добавляли ацетон (5 мл) и метилиодид (0,24 мл, 3,8 ммоль). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение часа. Затем охлажденную реакционную смесь фильтровали и упаривали при пониженном давлении. Остаток растворяли в CH_2Cl_2 , фильтровали и упаривали при пониженном давлении. Целевой продукт (0,2 г, 100 %) получали в виде белого твердого вещества. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 1,29 (с, 9H, ^tBu), 1,33 (с, 9H, ^tBu), 1,42 (с, 9H, ^tBu), 3,74 (с, 3H, OMe), 5,69 (с, 1H, NH), 6,95 (д, $^4J = 2.4$ Гц, 1H, ArH), 6,97–7,03 (м, 2H, ArH), 7,28 (д, $^4J = 2,4$ Гц, 1H, ArH), 7,29–7,32 (м, 2H, ArH). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 31,16, 31,66, 31,67, 34,24, 34,84, 35,39, 60,36, 114,66, 116,35, 116,74, 126,30, 135,89, 141,30, 142,23, 142,90, 146,00, 147,73. ESI-HRMS: m/z 368,2937 ($[\text{M}]^+$, 368,2948 вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{NO}^+$).

Синтез 45



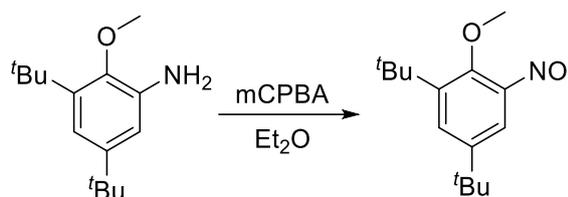
Смесь (2-метокси-3,5-дитрет-бутилфенил)(4-трет-бутилфенил)амина (50 мг, 0,14 ммоль), стеарата кобальта(II) (5 мг, 0,008 ммоль), трет-бутилгидропероксида (18 мг, 0,20 ммоль) и бензола (4 мл) нагревали при 60 °С в течение 30 минут. Затем охлаждённую реакционную смесь упаривали и остаток хроматографировали на силикагеле, элюент — смесь CH_2Cl_2 : гексан 1:1. Целевой продукт (26 мг, 50 %) получали в виде твердого красного вещества. ESI-HRMS: m/z 382,2719 ($[\text{M}]^+$, 382,2741 вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{NO}^+$), 383,2796 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 383,2819 вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{NO}^+$).

Синтез 2-метокси-3,5-дитрет-бутиланилина



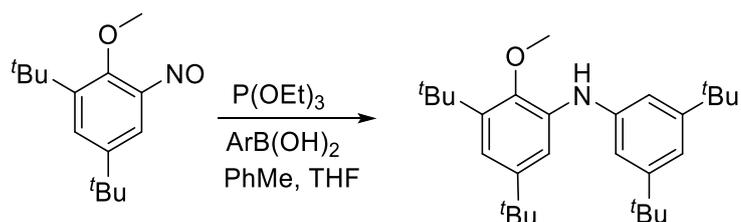
Смесь 2-нитро-4,6-дитрет-бутилфенола (4 г, 16 ммоль), K_2CO_3 (4,4 г, 32 ммоль), метилйодида (2 мл, 32 ммоль) и ацетона (60 мл) кипятили в течение пяти часов. Затем охлаждённую реакционную смесь фильтровали и упаривали при пониженном давлении. Остаток смешивали с этанолом (80 мл), соляной кислотой (40 мл), порошком олова (4 г, 32 ммоль) и кипятили в течение десяти минут. Затем реакционную смесь охлаждали, выливали в холодный раствор KOH (50 г) в воде (50 мл) и экстрагировали эфиром (5×10 мл). Объединенные экстракты сушили над сульфатом натрия, фильтровали через слой целита и упаривали при пониженном давлении. Получали целевое соединение (2,96 г, 79 %) в виде белого твёрдого вещества. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 1,28 (с, 9H, ^tBu), 1,40 (с, 9H, ^tBu), 3,62 (с, 2H, NH_2), 3,79 (с, 3H, OMe), 6,68 (д, $^4J = 2,4$ Гц, 1H, ArH), 6,77 (д, $^4J = 2,4$ Гц, 1H, ArH). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 146,38, 144,78, 142,00, 139,72, 114,46, 112,34, 59,18, 35,32, 34,57, 31,64, 31,23. МС (ЭИ, 70 эВ) m/z (%): 235 (72), 220 (100), 205 (8), 190 (17), 164 (83), 57 (37). ESI-HRMS: m/z 236,2011 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 236,2009 вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{NO}^+$).

Синтез 2-метокси-3,5-дитрет-бутилнитрозобензола



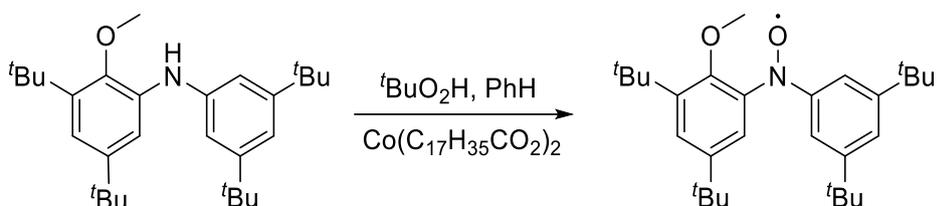
Растворы 2-метокси-3,5-дитрет-бутиланилина (0,20 г, 0,85 ммоль) и *мета*-хлорнадбензойной кислоты (0,29 г, 1,7 ммоль) в эфире (по 4 мл) охлаждали до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, смешивали и ночь выдерживали при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Реакционную смесь фильтровали и упаривали при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на нейтральной alumине, элюент — хлористый метилен. Получали целевое соединение (0,197 г, 93 %) в виде желтого твёрдого вещества. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 1,23 (с, 9H, ^tBu), 1,53 (с, 9H, ^tBu), 4,53 (с, 3H, OMe), 6,09 (д, $^4J = 2,6$ Гц, 1H, ArH), 7,71 (д, $^4J = 2,6$ Гц, 1H, ArH). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 163,53, 162,49, 144,51, 143,77, 132,48, 102,63, 67,19, 35,86, 34,55, 31,20, 30,54. ESI-HRMS: m/z 250,1805 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 250,1802 вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{NO}_2^+$).

Синтез (3,5-дитрет-бутилфенил)(2-метокси-3,5-дитрет-бутилфенил)амин



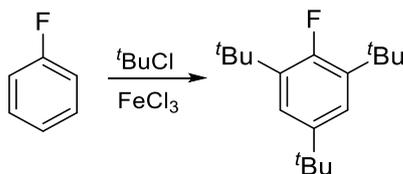
К раствору 2-метокси-3,5-дитрет-бутилнитрозобензола (0,197 г, 0,79 ммоль) и 3,5-дитрет-бутилфенилборной кислоты (0,26 г, 1,1 ммоль) в смеси толуола (3 мл) и ТГФ (0,7 мл) добавляли триэтилфосфит (0,16 мл, 0,93 ммоль) и оставляли на полтора часа. Затем реакционную смесь упаривали и хроматографировали на силикагеле, элюент — смесь гексан : этилацетат 20:1. Целевое вещество (0,252 г, 75 %) получали в виде желтоватого твёрдого вещества. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 1,28 (с, 9H, ^tBu), 1,33 (с, 18H, ^tBu), 1,42 (с, 9H, ^tBu), 3,78 (с, 3H, OMe), 5,80 (с, 1H, NH), 6,92 (д, $^4J = 2,4$ Гц, 1H, ArH), 6,97 (д, $^4J = 1,7$ Гц, 2H, ArH), 6,99 (т, $^4J = 1,7$ Гц, 1H, ArH), 7,34 (д, $^4J = 2,4$ Гц, 1H, ArH). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 30,65, 31,08, 31,15, 34,33, 34,52, 34,87, 59,78, 111,47, 112,71, 114,28, 115,55, 135,80, 141,65, 142,02, 145,38, 146,53, 151,44. ESI-HRMS: m/z 424,3573 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 424,3574 вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{NO}^+$).

Синтез 46



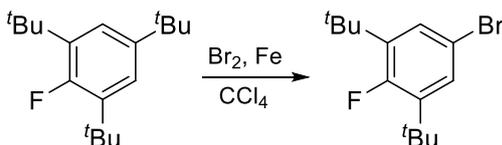
Смесь (2-метокси-3,5-дитрет-бутилфенил)(3,5-дитрет-бутилфенил)амин (51,5 мг, 0,12 ммоль), стеарата кобальта(II) (5 мг, 0,008 ммоль), трет-бутилгидропероксида (16,2 мг, 0,18 ммоль) и бензола (4 мл) нагревали при 60 °С в течение 40 минут. Затем растворитель упаривали и остаток хроматографировали на силикагеле, элюент — смесь CH_2Cl_2 : гексан 1:1. Целевое вещество (27,8 мг, 52 %) получали в виде твердого красного вещества. ESI-HRMS: m/z 439,3445 ($[\text{M}+\text{H}]^+$ 439,3445 вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{45}\text{NO}_2^+$), 461,3267 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$ 461,3264 вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{NO}_2\text{Na}^+$).

Синтез 2,4,6-тритрет-бутилфторбензола



Смесь фторбензола (10 г, 0,1 моль) и трет-бутилхлорида (77 г, 0,83 моль) помещали в колбу емкостью 250 мл. Медленно добавляли безводный FeCl_3 (2 г, 12 ммоль). Реакционную смесь фильтровали, промывали водой (50 мл) и водным раствором Na_2CO_3 (50 мл) и упаривали при пониженном давлении. Моно- и дитрет-бутилированные продукты отгоняли в вакууме при 100 °С/0,8 Торр. Остаток представлял собой целевое соединение (5 г, 18 %) в виде желтоватого твердого вещества. Продукт далее использовали без дополнительной очистки. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 1,32 (с, 9H, ^tBu), 1,39 (д, $^5J_{\text{HF}} = 1,1$ Гц, 18H, ^tBu), 7,18 (д, $^4J_{\text{HF}} = 7,2$ Гц, 2H, ArH). Лит. [170]. МС (ЭИ, 70 эВ) m/z (%): 264 (11), 249 (100), 57 (22).

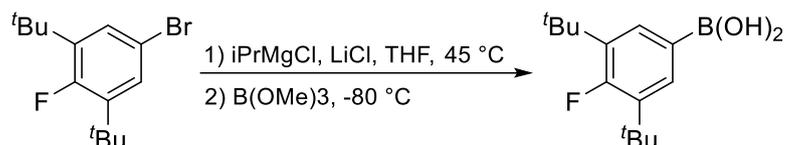
Синтез 4-бром-2,6-дитрет-бутилфторбензола



Смесь 2,4,6-тритрет-бутилфторбензола (2,5 г, 9,5 ммоль), порошка железа (50 мг, 0,9 ммоль) и CCl_4 (4 мл) охлаждали в ледяной бане, добавляли по каплям бром (3,2 г, 20 ммоль) и оставляли на ночь при комнатной температуре. Затем реакционную смесь декантировали от темного масла и остатков железа, выливали в водный раствор Na_2CO_3 (100 мл),

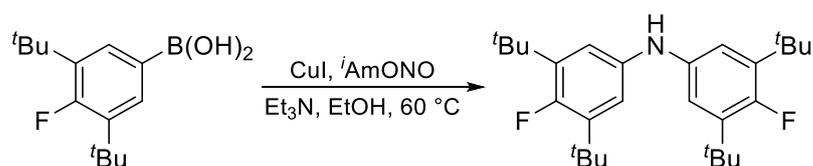
экстрагировали гексаном (4x10 мл) и упаривали при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на небольшом количестве силикагеля гексаном. Получали продукт (1,45 г, 53 %), содержащий 10 % примеси изомерного 2-бром-4,6-дипрет-бутилфторбензол, в виде белого твердого вещества, которое использовали без дополнительной очистки. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , м.д.) δ 1,36 (д, $^5J_{\text{HF}} = 1,2$ Гц, 18H, ^tBu), 7,27 (д, $^4J_{\text{HF}} = 6,5$ Гц, 2H, ArH). Лит. [171]. MS (ЭИ, 70 эВ) m/z (%): 286 (21), 271 (100), 243 (32), 57 (21).

Синтез 3,5-дипрет-бутил-4-фторфенилборной кислоты



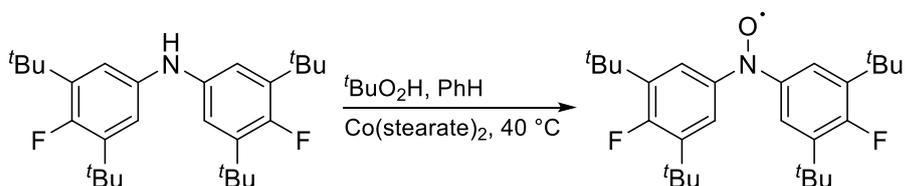
Синтез проводили в атмосфере аргона с использованием стандартной техники Шленка. Свежевысушенный LiCl (0,32 г, 7,5 ммоль) растворяли в растворе $^i\text{PrMgCl}$ (7,4 ммоль) в ТГФ (6 мл). Затем добавляли раствор 4-бром-2,6-дипрет-бутилфторбензола (1,42 г, 4,95 ммоль) в ТГФ (5 мл). Реакционную смесь нагревали при 45 °С в течение двух часов и оставляли на два дня. Затем к охлажденной до -80 °С реакционной смеси добавляли свежеперегнанный над безводным хлоридом лития $\text{B}(\text{OMe})_3$ (3 мл, 27 ммоль) и оставляли на ночь при комнатной температуре. Реакционную смесь выливали в 10 % HCl (100 мл) и экстрагировали CH_2Cl_2 (4x10 мл). Объединенные органические фракции упаривали при пониженном давлении и остаток растворяли в гексане. Раствор фильтровали и оставляли на ночь в морозильной камере. Образовавшийся осадок отфильтровали и промывали холодным гексаном. Целевое соединение (0,16 г, 13%) получали в виде белого твердого вещества. ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, м.д.) δ 1,34 (с, 18H, ^tBu), 7,65 (д, $^4J_{\text{HF}} = 8,3$ Гц, 2H, ArH), 8,02 (с, 2H, OH). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, м.д.) δ 30,13 (д, $^4J_{\text{CF}} = 3,7$ Гц), 34,21 (д, $^3J_{\text{CF}} = 1,4$ Гц), 128,59, 131,48 (д, $^3J_{\text{CF}} = 6,8$ Гц), 135,55 (д, $^2J_{\text{CF}} = 12,9$ Гц), 162,67 (д, $^1J_{\text{CF}} = 252,8$ Гц). ^{19}F ЯМР (376 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, м.д.) δ $-105,95$ (т, $^4J_{\text{HF}} = 8,3$ Гц). ESI-HRMS: m/z: 286,1445 ($[\text{M}+\text{Cl}]^-$, 286,1427 вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{22}^{10}\text{BF}^{35}\text{ClO}_2^-$), 287,1409 ($[\text{M}+\text{Cl}]^-$, 287,1391 вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{22}^{11}\text{BF}^{35}\text{ClO}_2^-$), 289,1376 ($[\text{M}+\text{Cl}]^-$, 289,1361 вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{22}^{11}\text{BF}^{37}\text{ClO}_2^-$).

Синтез бис(3,5-дипрет-бутил-4-фторфенил)амин



Синтез проводили в атмосфере аргона с использованием стандартной техники Шленка. Дегазированный раствор 3,5-дитрет-бутил-4-фторфенилборной кислоты (142 мг, 0,56 ммоль) и *i*-AmONO (37 мг, 0,32 ммоль) в абсолютном этаноле (5 мл) добавляли к смеси CuI (5 мг, 0,03 ммоль) и Et₃N (10 мг, 0,1 ммоль) в дегазированном абсолютном этаноле (5 мл). Реакционную смесь нагревали при 60 °С в течение трёх часов и оставляли при комнатной температуре на ночь. Смесь выливали в 250 мл 5% водного раствора аммиака и экстрагировали гексаном (15 мл x 4). Объединенные органические фракции сушили над Na₂SO₄ и упаривали при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на силикагеле, элюент — смесь гексан : CH₂Cl₂ 5:1. Целевой продукт (96 мг, 79 %) получали в виде светло-коричневого масла, которое очень медленно кристаллизуется. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, м.д.) δ 1,40 (с, 36H, ^tBu), 5,52 (с, 1H, NH), 6,89 (д, ⁴J_{HF} = 6,3 Гц, 4H, ArH). ¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃, м.д.) δ 30,26 (д, ⁴J_{CF} = 4,0 Гц), 34,82 (д, ³J_{CF} = 1,9 Гц), 114,34 (д, ³J_{CF} = 6,2 Гц), 138,21 (д, ²J_{CF} = 15,1 Гц), 138,43 (д, ⁴J_{CF} = 2,2 Гц), 156,15 (д, ¹J_{CF} = 244,8 Гц). ¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃) δ -116,29–116,36 (м). ESI-HRMS: m/z 429,3195 ([M]⁺), 429,3202 вычислено для C₂₈H₄₁NF₂⁺), 430,3280 ([M+H]⁺), 430,3280 вычислено для C₂₈H₄₂NF₂⁺).

Синтез бис(3,5-дитрет-бутил-4-фторфенил)нитроксильного радикала



Смесь бис(3,5-дитрет-бутил-4-фторфенил)амин (50 мг, 0,12 ммоль), стеарата кобальта(II) (2 мг, 3 ммоль), *трет*-бутилгидропероксида (12 мг, 0,020 ммоль) и бензола (4 мл) нагревали при 40 °С в течение 30 минут. Затем реакционную смесь упаривали при пониженном давлении и остаток хроматографировали на силикагеле, элюент — смесь CH₂Cl₂ : гексан 1:1. Целевое соединение (23 мг, 44 %) получали в виде твердого красного вещества. ESI-HRMS: m/z 444,3070 ([M]⁺), 444,3072 вычислено для C₂₈H₄₀F₂NO⁺).

5 Заключение

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.

6 Список литературы

1. Murata R., Wang Z., Abe M. Singly Occupied Molecular Orbital–Highest Occupied Molecular Orbital (SOMO–HOMO) Conversion. // *Aust. J. Chem.* – 2021. – V. 74. – №12. – P. 827.
2. Kasemthaveechok S., Abella L., Crassous J., Autschbach J., Favereau L. Organic radicals with inversion of SOMO and HOMO energies and potential applications in optoelectronics. // *Chem. Sci.* – 2022. – V. 13. – №34. – P. 9833–9847.
3. Sentyurin V. V., Levitskiy O.A., Magdesieva T. V. Molecular design of ambipolar redox-active molecules II: closed-shell systems. // *Curr. Opin. Electrochem.* – 2020. – V. 24. – P. 6–14.
4. Armstrong C.G., Toghil K.E. Stability of molecular radicals in organic non-aqueous redox flow batteries: A mini review. // *Electrochem. commun.* – 2018. – V. 91. – №March. – P. 19–24.
5. Shimizu D., Osuka A. Porphyrinoids as a platform of stable radicals. // *Chem. Sci. Royal Society of Chemistry.* – 2018. – V. 9. – №6. – P. 1408–1423.
6. Tumanskii B., Karni M., Apeloig Y. Silicon-Centered Radicals // *Organosilicon Compounds: Theory and Experiment (Synthesis)*. Elsevier Inc. – 2017. 231–294 p.
7. *Stable Radicals: fundamentals and applied aspects of odd-electron compounds* / ed. Hicks R.G. Chichester, UK: Wiley. – 2010.
8. Tang B., Zhao J., Xu J.-F., Zhang X. Tuning the stability of organic radicals: from covalent approaches to non-covalent approaches. // *Chem. Sci.* – 2020. – V. 11. – №5. – P. 1192–1204.
9. Hirakawa F., Ichikawa H., Ishida S., Iwamoto T. Redox Reactions of a Stable Dialkylphosphinyl Radical. // *Organometallics.* – 2015. – V. 34. – №12. – P. 2714–2716.
10. Ishida S., Hirakawa F., Iwamoto T. A Series of Two-Coordinate Group-15 Element (P, As, Sb, Bi) Centered Radicals Having Bulky Alkyl Groups. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2018. – V. 91. – №7. – P. 1168–1175.
11. Kumar S., Ajayakumar M.R., Hundal G., Mukhopadhyay P. Extraordinary stability of naphthalenediimide radical ion and its ultra-electron-deficient precursor: Strategic role of the phosphonium group. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – №34. – P. 12004–12010.

12. Seifert S., Schmidt D., Würthner F. An ambient stable core-substituted perylene bisimide dianion: Isolation and single crystal structure analysis. // *Chem. Sci.* – 2015. – V. 6. – №3. – P. 1663–1667.
13. Peterson J.P., Winter A.H. Solvent Effects on the Stability and Delocalization of Aryl Dicyanomethyl Radicals: The Captodative Effect Revisited. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – V. 141. – №32. – P. 12901–12906.
14. Vatsadze S.Z., Loginova Y.D., dos Passos Gomes G., Alabugin I. V. Stereoelectronic Chameleons: The Donor–Acceptor Dichotomy of Functional Groups. // *Chem. - A Eur. J.* – 2017. – V. 23. – №14. – P. 3225–3245.
15. Gomes G.D.P., Loginova Y., Vatsadze S.Z., Alabugin I. V. Isonitriles as Stereoelectronic Chameleons: The Donor-Acceptor Dichotomy in Radical Additions. // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society.* – 2018.
16. Kato K., Osuka A. Platforms for Stable Carbon-Centered Radicals. // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2019. – V. 58. – №27. – P. 8978–8986.
17. Ratera I., Veciana J. Playing with organic radicals as building blocks for functional molecular materials. // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41. – №1. – P. 303–349.
18. Canepa M., Fox M.A., Whitesell J.K. Photochemistry and Spectroscopy of “Stable Organic Radicals”: Steric and Electronic Effects in Intermolecular Photoinduced Electron Transfer. // *J. Org. Chem.* – 2001. – V. 66. – №11. – P. 3886–3892.
19. Li Z., Wang J., Liu X., Gao P., Li G., He G., Rao B. Air-Stable Organoradical Boron Reagents. // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2023. – V. 62. – №23.
20. Kushida T., Shirai S., Ando N., Okamoto T., Ishii H., Matsui H., Yamagishi M., Uemura T., Tsurumi J., Watanabe S., Takeya J., Yamaguchi S. Boron-Stabilized Planar Neutral π -Radicals with Well-Balanced Ambipolar Charge-Transport Properties. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – №41. – P. 14336–14339.
21. Sabacky M.J., Johnson C.S., Smith R.G., Gutowsky H.S., Martin J.C. Triarylmethyl Radicals. Synthesis and Electron Spin Resonance Studies of Sesquixanthryl Dimer and Related Compounds. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1967. – V. 89. – №9. – P. 2054–2058.

22. Matsui Y., Shigemori M., Endo T., Ogaki T., Ohta E., Mizuno K., Naito H., Ikeda H. Spectroscopic and electrical characterization of α,γ -bisdiphenylene- β -phenylallyl radical as an organic semiconductor. // *Res. Chem. Intermed.* – 2018. – V. 44. – №8. – P. 4765–4774.
23. Chiu C.-W., Gabbai F.P. A 9-Borylated Acridinyl Radical. // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – №10. – P. 1723–1725.
24. Ahmed J., Mandal S.K. Phenalenyl Radical: Smallest Polycyclic Odd Alternant Hydrocarbon Present in the Graphene Sheet. // *Chem. Rev.* – 2022. – V. 122. – №13. – P. 11369–11431.
25. Uchida K., Ito S., Nakano M., Abe M., Kubo T. Biphenalenylidene: Isolation and Characterization of the Reactive Intermediate on the Decomposition Pathway of Phenalenyl Radical. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – №7. – P. 2399–2410.
26. Zheng S., Lan J., Khan S.I., Rubin Y. Synthesis, Characterization, and Coordination Chemistry of the 2-Azaphenalenyl Radical. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – №19. – P. 5786–5791.
27. Koutentis P.A., Chen Y., Cao Y., Best T.P., Itkis M.E., Beer L., Oakley R.T., Cordes A.W., Brock C.P., Haddon R.C. Perchlorophenalenyl Radical. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – №17. – P. 3864–3871.
28. Pettit R. The Synthesis and Properties of the Perinaphthylum Cation. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1960. – V. 82. – №8. – P. 1972–1975.
29. Goto K., Kubo T., Yamamoto K., Nakasuji K., Sato K., Shiomi D., Takui T., Kubota M., Kobayashi T., Yakusi K., Ouyang J. A Stable Neutral Hydrocarbon Radical: Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties of 2,5,8-Tri-tert-butyl-phenalenyl. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – №7. – P. 1619–1620.
30. Fukui K., Sato K., Shiomi D., Takui T., Itoh K., Gotoh K., Kubo T., Yamamoto K., Nakasuji K., Naito A. Electronic structure of a stable phenalenyl radical in crystalline state as studied by SQUID measurements, cw-ESR, and ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy. // *Synth. Met.* – 1999. – V. 103. – №1–3. – P. 2257–2258.
31. Bag P., Tham F.S., Donnadiou B., Haddon R.C. Hexathiophenalenylium Cations: Syntheses, Structures, and Redox Chemistry. // *Org. Lett.* – 2013. – V. 15. – №6. – P. 1198–1201.
32. Beer L., Mandal S.K., Reed R.W., Oakley R.T., Tham F.S., Donnadiou B., Haddon R.C. The First Electronically Stabilized Phenalenyl Radical: Effect of Substituents on Solution

- Chemistry and Solid-State Structure. // *Cryst. Growth Des.* – 2007. – V. 7. – №4. – P. 802–809.
33. Anamimoghadam O., Symes M.D., Busche C., Long D.-L., Caldwell S.T., Flors C., Nonell S., Cronin L., Bucher G. Naphthoxanthenyl, a New Stable Phenalenyl Type Radical Stabilized by Electronic Effects. // *Org. Lett.* – 2013. – V. 15. – №12. – P. 2970–2973.
 34. Yin J., Tan M., Wu D., Jiang R., Li C., You J. Synthesis of Phenalenyl-Fused Perylene Cations: Divergent C–H Activation/Annulation Reaction Sequence of Naphthalene Aldehydes with Alkynes. // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2017. – V. 56. – №42. – P. 13094–13098.
 35. Blokker E., ten Brink M., van der Schuur J.M., Hamlin T.A., Bickelhaupt F.M. Origin of the Captodative Effect: The Lone-Pair Shielded Radical. // *ChemistryEurope.* – 2023. – V. 1. – №1.
 36. Styra S., Melaimi M., Moore C.E., Rheingold A.L., Augenstein T., Breher F., Bertrand G. Crystalline Cyclic (Alkyl)(amino)carbene-tetrafluoropyridyl Radical. // *Chem. - A Eur. J.* – 2015. – V. 21. – №23. – P. 8441–8446.
 37. Mahoney J.K., Martin D., Thomas F., Moore C.E., Rheingold A.L., Bertrand G. Air-Persistent Monomeric (Amino)(carboxy) Radicals Derived from Cyclic (Alkyl)(Amino) Carbenes. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – №23. – P. 7519–7525.
 38. Mahoney J.K., Martin D., Moore C.E., Rheingold A.L., Bertrand G. Bottleable (Amino)(Carboxy) Radicals Derived from Cyclic (Alkyl)(Amino) Carbenes. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – №50. – P. 18766–18769.
 39. Mahoney J.K., Jazzar R., Royal G., Martin D., Bertrand G. The Advantages of Cyclic Over Acyclic Carbenes To Access Isolable Capto-Dative C-Centered Radicals. // *Chem. – A Eur. J.* – 2017. – V. 23. – №25. – P. 6206–6212.
 40. Likhtenshtein G.I. Nitroxides. Cham: Springer International Publishing. – 2020. – V. 292.
 41. Amar M., Bar S., Iron M.A., Toledo H., Tumanskii B., Shimon L.J.W., Botoshansky M., Fridman N., Szpilman A.M. Design concept for α -hydrogen-substituted nitroxides. // *Nat. Commun.* – 2015. – V. 6. – №1. – P. 6070.
 42. Tsunaga M., Iwakura C., Tamura H. Electrode reactions of nitroxide radicals at platinum in acetonitrile. // *Electrochim. Acta.* – 1973. – V. 18. – №3. – P. 241–245.

43. Nilsen A., Braslau R. Nitroxide decomposition: Implications toward nitroxide design for applications in living free-radical polymerization. // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 2006. – V. 44. – №2. – P. 697–717.
44. Gerken J.B., Pang Y.Q., Lauber M.B., Stahl S.S. Structural Effects on the pH-Dependent Redox Properties of Organic Nitroxyls: Pourbaix Diagrams for TEMPO, ABNO, and Three TEMPO Analogs. // *J. Org. Chem.* – 2018. – V. 83. – №14. – P. 7323–7330.
45. Nutting J.E., Rafiee M., Stahl S.S. Tetramethylpiperidine N-Oxyl (TEMPO), Phthalimide N-Oxyl (PINO), and Related N-Oxyl Species: Electrochemical Properties and Their Use in Electrocatalytic Reactions. // *Chem. Rev. American Chemical Society.* – 2018. – V. 118. – №9. – P. 4834–4885.
46. MARUYAMA Y., NAGAMINE K., NOMURA A., IWASA S., TOKITO S. Electrochemical Characterization of TEMPO Radical in Ionic Liquids. // *Electrochemistry.* – 2020. – V. 88. – №1. – P. 34–38.
47. Magdesieva T. V, Levitskiy O.A. Molecular design of stable diarylnitroxides. // *Russ. Chem. Rev.* – 2018. – V. 87. – №7. – P. 707–725.
48. Osanai K., Okazawa A., Nogami T., Ishida T. Strong Ferromagnetic Exchange Couplings in Copper(II) and Nickel(II) Complexes with a Paramagnetic Tridentate Chelate Ligand, 2,2'-Bipyridin-6-yl tert -Butyl Nitroxide. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – №43. – P. 14008–14009.
49. Levitskiy O., Sentyurin V., Magdesieva T. Twisting of diarylnitroxides: An efficient tool for redox tuning. // *Electrochim. Acta.* – 2018. – V. 260. – P. 459–467.
50. Levitskiy O., Dulov D., Bogdanov A., Grishin Y., Nefedov S., Magdesieva T. Chameleonic behavior of the α -methylcyclopropyl group and its through-space interactions: a route to stabilization of three redox states in diarylnitroxides. // *Chem. – A Eur. J.* – 2020. – P. chem.202000165.
51. Levitskiy O.A., Sentyurin V.V., Bogdanov A.V., Magdesieva T.V. Synthesis of unsymmetrical N-(2-tert-butylphenyl)-N-(4-tert-butylphenyl)nitroxyl radical, the first stable diarylnitroxyl with vacant para-position. // *Mendeleev Commun.* – 2016. – V. 26. – №6.
52. Fidan I., Önal E., Yerli Y., Luneau D., Ahsen V., Hirel C. Synthetic Access to a Pure Polyradical Architecture: Nucleophilic Insertion of Nitronyl Nitroxide on a Cyclotriphosphazene Scaffold. // *Chempluschem.* – 2017. – V. 82. – №12. – P. 1384–1389.

53. Duan W., Vemuri R.S., Milshtein J.D., Laramie S., Dmello R.D., Huang J., Zhang L., Hu D., Vijayakumar M., Wang W., Liu J., Darling R.M., Thompson L., Smith K., Moore J.S., Brushett F.R., Wei X. A symmetric organic-based nonaqueous redox flow battery and its state of charge diagnostics by FTIR. // *J. Mater. Chem. A*. – 2016. – V. 4. – №15. – P. 5448–5456.
54. Hagemann T., Winsberg J., Häupler B., Janoschka T., Gruber J.J., Wild A., Schubert U.S. A bipolar nitronyl nitroxide small molecule for an all-organic symmetric redox-flow battery. // *NPG Asia Mater. Nature Publishing Group*. – 2017. – V. 9. – №1.
55. Sukegawa T., Kai A., Oyaizu K., Nishide H. Synthesis of pendant nitronyl nitroxide radical-containing poly(norbornene)s as ambipolar electrode-active materials. // *Macromolecules*. – 2013. – V. 46. – №4. – P. 1361–1367.
56. Hirao Y., Saito T., Kurata H., Kubo T. Isolation of a hydrogen-bonded complex based on the anthranol/anthroxyl pair: Formation of a hydrogen-atom self-exchange system. // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2015. – V. 54. – №8. – P. 2402–2405.
57. Shimizu D., Oh J., Furukawa K., Kim D., Osuka A. Triarylporphyrin meso-Oxy Radicals: Remarkable Chemical Stabilities and Oxidation to Oxophlorin π -Cations. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – №49. – P. 15584–15594.
58. Constantinides C.P., Koutentis P.A. Stable N- and N/S-Rich Heterocyclic Radicals: Synthesis and Applications // *Advances in Heterocyclic Chemistry*. Elsevier Ltd. – 2016. – V. 119. 173–207 p.
59. Smithson C.S., Macdonald D.J., Matt Letvenuk T., Carello C.E., Jennings M., Lough A.J., Britten J., Decken A., Preuss K.E. A 1,2,3-dithiazolyl-: O -naphthoquinone: A neutral radical with isolable cation and anion oxidation states. // *Dalt. Trans.* – 2016. – V. 45. – №23. – P. 9608–9620.
60. Miura Y., Tanaka A. Cyclic voltammetric behaviour of exceptionally persistent nitrogen-centred free radicals. N-(arylthio)-2,4,6-triphenylanilino radicals. // *Electrochim. Acta.* – 1992. – V. 37. – №11. – P. 2095–2098.
61. Miura Y., Muranaka Y. Electrochemical study of stable N-alkoxyarylaminy radicals. // *Electrochim. Acta.* – 2006. – V. 52. – №3. – P. 1053–1057.
62. Shimizu D., Furukawa K., Osuka A. Stable Subporphyrin meso-Aminyl Radicals without Resonance Stabilization by a Neighboring Heteroatom. // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2017. – V. 56. – №26. – P. 7435–7439.

63. Savva A.C., Mirallai S.I., Zissimou G.A., Berezin A.A., Demetriades M., Kourtellaris A., Constantinides C.P., Nicolaides C., Trypiniotis T., Koutentis P.A. Preparation of Blatter Radicals via Aza-Wittig Chemistry: The Reaction of N-Aryliminophosphoranes with 1-(Het)aroyl-2-aryldiazenes. // *J. Org. Chem.* – 2017. – V. 82. – №14. – P. 7564–7575.
64. Constantinides C.P., Obijalska E., Kaszyński P. Access to 1,4-Dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl Derivatives. // *Org. Lett.* – 2016. – V. 18. – №5. – P. 916–919.
65. Jasiński M., Szczytko J., Pociecha D., Monobe H., Kaszyński P. Substituent-Dependent Magnetic Behavior of Discotic Benzo[e][1,2,4]triazinyls. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – №30. – P. 9421–9424.
66. Nasani R., Sidharth T.N.S., Roy S., Mondal A., Rawson J.M., Konar S. Probing through-space and through-bond magnetic exchange couplings in a new benzotriazinyl radical and its metal complexes. // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry.* – 2019. – V. 48. – №37. – P. 14189–14200.
67. Shivakumar K.I., Pociecha D., Szczytko J., Kapuściński S., Monobe H., Kaszyński P. Photoconductive bent-core liquid crystalline radicals with a paramagnetic polar switchable phase. // *J. Mater. Chem. C.* – 2020. – V. 8. – №3. – P. 1083–1088.
68. Constantinides C.P., Berezin A.A., Zissimou G.A., Manoli M., Leitus G.M., Koutentis P.A. The suppression of columnar π -stacking in 3-adamantyl-1-phenyl-1,4-dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yl. // *Molecules.* – 2016. – V. 21. – №5. – P. 1–7.
69. Pomikło D., Bodzioch A., Pietrzak A., Kaszyński P. C(3) Functional Derivatives of the Blatter Radical. // *Org. Lett.* – 2019. – V. 21. – №17. – P. 6995–6999.
70. Gulyaev D., Serykh A., Tretyakov E., Akyeva A., Syroeshkin M., Gorbunov D.E., Maltseva S. V., Gritsan N.P., Romanenko G., Bogomyakov A. Effects of Difluorophenyl Substituents on Structural, Redox, and Magnetic Properties of Blatter Radicals. // *Catalysts.* – 2023. – V. 13. – №8. – P. 1206.
71. Bartos P., Anand B., Pietrzak A., Kaszyński P. Functional Planar Blatter Radical through Pschorr-Type Cyclization. // *Org. Lett.* – 2019.
72. Kaszyński P., Constantinides C.P., Young V.G. The Planar Blatter Radical: Structural Chemistry of 1,4-Dihydrobenzo[e][1,2,4]triazin-4-yls. // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2016. – V. 55. – №37. – P. 11149–11152.

73. Lipunova G.N., Fedorchenko T.G., Chupakhin O.N. Verdazyls: synthesis, properties, application. // *Russ. Chem. Rev.* – 2013. – V. 82. – №8. – P. 701–734.
74. Petunin P. V., Votkina D.E., Trusova M.E., Rybalova T. V., Amosov E. V., Uvarov M.N., Postnikov P.S., Kazantsev M.S., Mostovich E.A. Oxidative addition of verdazyl halogenides to Pd(PPh₃)₄. // *New J. Chem.* – 2019. – V. 43. – №38. – P. 15293–15301.
75. Eusterwiemann S., Dresselhaus T., Doerenkamp C., Janka O., Niehaus O., Massolle A., Daniliuc C.G., Eckert H., Pöttgen R., Neugebauer J., Studer A. Cooperative Magnetism in Crystalline N-Aryl-Substituted Verdazyl Radicals: First-Principles Predictions and Experimental Results. // *Chem. - A Eur. J.* – 2017. – V. 23. – №25. – P. 6069–6082.
76. Petunin P. V., Martynko E.A., Trusova M.E., Kazantsev M.S., Rybalova T. V., Valiev R.R., Uvarov M.N., Mostovich E.A., Postnikov P.S. Verdazyl Radical Building Blocks: Synthesis, Structure, and Sonogashira Cross-Coupling Reactions. // *European J. Org. Chem.* – 2018. – V. 2018. – №34. – P. 4802–4811.
77. Hussain M., Taddei M., Bussotti L., Foggi P., Zhao J., Liu Q., Di Donato M. Intersystem Crossing in Naphthalenediimide–Oxoverdazyl Dyads: Synthesis and Study of the Photophysical Properties. // *Chem. - A Eur. J.* – 2019. – V. 25. – №68. – P. 15615–15627.
78. Fedorchenko T.G., Lipunova G.N., Shchepochkin A. V., Tsmokalyuk A.N., Valova M.S., Slepukhin P.A. Synthesis, spectral and electrochemical properties of halogenated 6-alkyl-5-aryl-1-(benzo[d]thiazol-2-yl)-3-phenylverdazyls and 5-aryl-1-(benzo[d]thiazol-2-yl)-3-phenyl-6-vinylverdazyls. // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2019. – V. 55. – №6. – P. 560–565.
79. Gilroy J., McKinnon S., Koivisto B., Hicks R. Electrochemical Studies of Verdazyl Radicals. // *Org. Lett.* – 2007. – V. 9. – №23. – P. 4837–4840.
80. Brusso J., Clements O., Haddon R., Leitch A., Reed R., Richardson J. Bistabilities in 1,3,2-Dithiazolyl Radicals. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – №26. – P. 8256–8265.
81. Beer L., Haddon R., Itkis M., Reed R., Richardson J., VanderVeer D. Resonance stabilized bis-thiadiazinyl radicals. // *Chem. Commun.* – 2005. – №9. – P. 1218.
82. Beer L., Brusso J., Haddon R., Itkis M., Reed R., Richardson J., Secco R., Yu X. The effect of selenium incorporation on the bandwidth and conductivity of neutral radical conductors. // *Chem. Commun.* – 2005. – №46. – P. 5745.

83. Mailman A., Robertson C.M., Dube P.A., Oakley R.T. The Importance of Electronic Dimensionality in Multiorbital Radical Conductors. // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58. – №9. – P. 6495–6506.
84. Vérot M., Rota J.-B., Kepenekian M., Guennic B. Le, Robert V. Magnetic and conduction properties in 1D organic radical materials: an ab initio inspection for a challenging quest. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. – №14. – P. 6657.
85. Imada Y., Nakano H., Furukawa K., Kishi R., Nakano M., Maruyama H., Nakamoto M., Sekiguchi A., Ogawa M., Ohta T., Yamamoto Y. Isolation of Hypervalent Group-16 Radicals and Their Application in Organic-Radical Batteries. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – №2. – P. 479–482.
86. Suga T., Sugita S., Ohshiro H., Oyaizu K., Nishide H. P- and n-type bipolar redox-active radical polymer: Toward totally organic polymer-based rechargeable devices with variable configuration. // *Adv. Mater.* – 2011. – V. 23. – №6. – P. 751–754.
87. Charlton G.D., Barbon S.M., Gilroy J.B., Dyker C.A. A bipolar verdazyl radical for a symmetric all-organic redox flow-type battery. // *J. Energy Chem. Elsevier B.V. and Science Press.* – 2019. – V. 34. – P. 52–56.
88. Steen J.S., Vries F. de, Hjelm J., Otten E. Bipolar Verdazyl Radicals for Symmetrical Batteries: Properties and Stability in All States of Charge. // *CHemPhysChem.* – 2023. – V. 24. – №4.
89. Steen J.S., Nuismer J.L., Eiva V., Wiglema A.E.T., Daub N., Hjelm J., Otten E. Blatter Radicals as Bipolar Materials for Symmetrical Redox-Flow Batteries. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2022. – V. 144. – №11. – P. 5051–5058.
90. Robin M., Day P. Mixed Valence Chemistry-A Survey and Classification. – 1968. – P. 247–422.
91. Nelsen S.F. “Almost Delocalized” Intervalence Compounds. // *Chem. - A Eur. J.* – 2000. – V. 6. – №4. – P. 581–588.
92. Zhang J., Yang Z., Shkrob I.A., Assary R.S., Tung S. on, Silcox B., Duan W., Zhang J., Su C.C., Hu B., Pan B., Liao C., Zhang Z., Wang W., Curtiss L.A., Thompson L.T., Wei X., Zhang L. Annulated Dialkoxybenzenes as Catholyte Materials for Non-aqueous Redox Flow Batteries: Achieving High Chemical Stability through Bicyclic Substitution. // *Adv. Energy Mater.* – 2017. – V. 7. – №21. – P. 1701272.

93. Bheemireddy S.R., Li Z., Zhang J., Agarwal G., Robertson L.A., Shkrob I.A., Assary R.S., Zhang Z., Wei X., Cheng L., Zhang L. Fluorination Enables Simultaneous Improvements of a Dialkoxybenzene-Based Redoxmer for Nonaqueous Redox Flow Batteries. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2022. – V. 14. – №25. – P. 28834–28841.
94. Knizek J., Nöth H., Warchhold M. Metal Tetrahydroborates and Tetrahydroborato Metallates, 30 [1]. Alkoxo-Substituted Alkali Metal Tetrahydroborates: Studies in Solution and Structures in the Solid State. // *Zeitschrift für Naturforsch. B*. – 2006. – V. 61. – №9. – P. 1079–1093.
95. Grimme S., Brandenburg J.G., Bannwarth C., Hansen A. Consistent structures and interactions by density functional theory with small atomic orbital basis sets. // *J. Chem. Phys.* – 2015. – V. 143. – №5. – P. 054107.
96. Uebe M., Ito A. Intramolecular Charge Transfer in Kekulé- and Non-Kekulé-Bridged Bis(triarylamine) Radical Cations: Missing Key Compounds in Organic Mixed-Valence Systems. // *Chem. – An Asian J.* – 2019. – V. 14. – №10. – P. 1692–1696.
97. H. R.B., A. H.D., C. M. Molecular dynamics in liquids: spin-lattice relaxation of nitroxide spin labels. // *Science (80-.)*. – 1994. – V. 263. – P. 490.
98. Gryn'ova G., Coote M.L., Corminboeuf C. Theory and practice of uncommon molecular electronic configurations. // *WIREs Comput. Mol. Sci.* – 2015. – V. 5. – №6. – P. 440–459.
99. Abella L., Crassous J., Favereau L., Autschbach J. Why is the Energy of the Singly Occupied Orbital in Some Radicals below the Highest Occupied Orbital Energy? // *Chem. Mater.* – 2021. – V. 33. – №10. – P. 3678–3691.
100. Pople J.A., Gill P.M.W., Handy N.C. Spin-unrestricted character of Kohn-Sham orbitals for open-shell systems. // *Int. J. Quantum Chem.* – 1995. – V. 56. – №4. – P. 303–305.
101. Bard A.J., Faulkner L.R., White H.S. Potential sweep methods // *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons. – 2022. – P. 226–260.
102. D'Alessandro D.M., Keene F.R. Current trends and future challenges in the experimental, theoretical and computational analysis of intervalence charge transfer (IVCT) transitions. // *Chem. Soc. Rev.* – 2006.
103. Gordon A.J., Ford R.A. *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References*. – 1973.

104. Allinson G., Bushby R.J., Paillaud J.L., Oduwole D., Sales K. ESR spectrum of a stable triplet .pi. biradical: trioxytriangulene. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – №5. – P. 2062–2064.
105. Eaton S.S., Eaton G.R. Measurement of spin-spin distances from the intensity of the EPR half-field transition. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – V. 104. – №18. – P. 5002–5003.
106. Bridges J., Creaven P., Williams R. The fluorescence of some biphenyl derivatives. // *Biochem. J.* – 1965. – V. 96. – №3. – P. 872–878.
107. Fayed T.A., Grampp G., Landgraf S. Fluorescence quenching of aromatic hydrocarbons by nitroxide radicals: a mechanistic study. // *Int. J. Photoenergy.* – 1999. – V. 1. – №3. – P. 173–176.
108. Haddon R.C., Chichester S.V., Marshall J.H. Electron delocalization in 9-oxidophenalenone complexes of boron and beryllium. // *Tetrahedron.* – 1986. – V. 42. – №22. – P. 6293–6300.
109. Banik A., Paira R., Shaw B.K., Vijaykumar G., Mandal S.K. Accessing Heterobiaryls through Transition-Metal-Free C–H Functionalization. // *J. Org. Chem.* – 2018. – V. 83. – №6. – P. 3236–3244.
110. Chi X., Itkis M.E., Patrick B.O., Barclay T.M., Reed R.W., Oakley R.T., Cordes A.W., Haddon R.C. The First Phenalenyl-Based Neutral Radical Molecular Conductor. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – №44. – P. 10395–10402.
111. Itkis M.E., Chi X., Cordes A.W., Haddon R.C. Magneto-Opto-Electronic Bistability in a Phenalenyl-Based Neutral Radical. // *Science (80-.).* – 2002. – V. 296. – №5572. – P. 1443–1445.
112. Mandal S.K., Itkis M.E., Chi X., Samanta S., Lidsky D., Reed R.W., Oakley R.T., Tham F.S., Haddon R.C. New Family of Aminophenalenyl-Based Neutral Radical Molecular Conductors: Synthesis, Structure, and Solid State Properties. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – №22. – P. 8185–8196.
113. Braunschweig H., Krummenacher I., Mailänder L., Pentecost L., Vargas A. Formation of a stable radical by oxidation of a tetraorganoborate. // *Chem. Commun.* – 2016. – V. 52. – №43. – P. 7005–7008.
114. Dürr H., Gleiter R. Spiroconjugation. // *Angew. Chemie Int. Ed. English.* – 1978. – V. 17. – №8. – P. 559–569.

115. Evans D.H. One-Electron and Two-Electron Transfers in Electrochemistry and Homogeneous Solution Reactions. // *Chem. Rev.* – 2008. – V. 108. – №7. – P. 2113–2144.
116. Kaim W., Schwederski B. K.A. Modeling the chemistry and properties of multinuclear manganese enzymes // *Bioinorganic Chemistry: An Inorganic Perspective of Life.* – 2013. – P. 287–297.
117. Hansch C., Leo A., Taft R.W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters. // *Chem. Rev.* – 1991. – V. 91. – №2. – P. 165–195.
118. Levitskiy O.A., Bogdanov A. V., Klimchuk I.A., Magdesieva T. V. Pyridine-Containing Donor-Acceptor Diarylnitroxides: Noncovalent Stabilization of the Redox States. // *Chempluschem.* – 2022. – V. 87. – №3.
119. Калашникова Л.А., Нейман М.Б., Розанцев Е.Г., Скрипко Л.А. Сверхтонкая структура спектров ЭПР некоторых ароматических производных окиси азота. // *Журнал органической химии.* – 1966. – V. 2. – №9. – P. 1529.
120. Abakumov G.A., Druzhkov N.O., Kurskii Y.A., Abakumova L.G., Shavyrin A.S., Fukin G.K., Poddel'skii A.I., Cherkasov V.K., Okhlopko L.S. Quinone imines and aminophenols as precursors of new heterocycles. // *Russ. Chem. Bull.* – 2005. – V. 54. – №11. – P. 2571–2577.
121. Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sánchez P., Contreras-García J., Cohen A.J., Yang W. Revealing Noncovalent Interactions. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – №18. – P. 6498–6506.
122. McQuarrie D.A., Simon J.D. *Molecular Thermodynamics.* Sausalito, CA: University Science Books. – 1999.
123. Duignan T.T., Zhao X.S. The Born model can accurately describe electrostatic ion solvation. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – V. 22. – №43. – P. 25126–25135.
124. Langhus D.L. *Modern Electrochemistry, Volume 1: Ionics* (Bockris, John O'M.; Reddy, Amulya K. N.). // *J. Chem. Educ.* – 1999. – V. 76. – №8. – P. 1069.
125. Celebonovic V. The Hubbard Model: Basic Ideas and Some Results. // *ACS Omega.* – 2023. – V. 8. – №30. – P. 26645–26649.
126. Koizumi T., Ohfuji H., Tanaka S., Akutagawa N., Miura Y. Charge-Discharge Behavior of Secondary Organic Radical Battery Using 2-Aryl Nitronyl Nitroxides as the Cathode Active Material. // *Chem. Lett.* – 2014. – V. 43. – №7. – P. 1092–1094.

127. Takahashi Y., Tsuchiya N., Miura Y., Yoshioka N. Magneto-structural correlation of cyano-substituted 3- tert -butyl-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin-4-yl: spin transition behaviour observed in a 6-cyano derivative. // *New J. Chem.* – 2018. – V. 42. – №12. – P. 9949–9955.
128. Kostryukov S., Balandina A., Kozlov A., Kraynov E., Akhmatova A., Lukshina Y. Synthesis and Electrochemical Properties of 2-(4-R1-Phenyl)-6-(4-R2-phenyl)-4-phenyl-3,4-dihydro1,2,4,5-tetrazin-1(2H)-yls. // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2020. – V. 90. – №3. – P. 341–351.
129. Sanz C., Patrick B., Hicks R. Synthesis and redox chemistry of Pd(ii) complexes of a pincer verdazyl ligand. // *Dalt. Trans.* – 2019. – V. 48. – №33. – P. 12674–12683.
130. Korshunov A., Studer A., Winter M., Cekic-Laskovic I. An oxo-verdazyl radical for a symmetrical non-aqueous redox flow battery. // *J. Mater. Chem. A.* – 2020. – V. 8. – №42. – P. 22280–22291.
131. Sakai T., Kumoi T., Nitta T., Iida H. Comparison of riboflavin-derived flavinium salts applied to catalytic H₂O₂ oxidations. // *Org. Biomol. Chem.* – 2018. – V. 16. – №21. – P. 3999–4007.
132. Regnier V., Romero E.A., Molton F., Artin D. What Are the Radical Intermediates in Oxidative N-Heterocyclic Carbene Organocatalysis? // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – V. 141. – №2. – P. 1109–1117.
133. Mandal S., Samanta S., Itkis M., Jensen D., Reed R., Tham F., Donnadieu B., Haddon R. Resonating Valence Bond Ground State in Oxygen-Functionalized Phenalenyl-Based Neutral Radical Molecular Conductors. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – №6. – P. 1982–1994.
134. Bag P., Itkis M., Pal S., Donnadieu B., Schlueter J., Siegrist T., Haddon R. Resonating Valence Bond and σ -Charge Density Wave Phases in a Benzannulated Phenalenyl Radical. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – №8. – P. 2684–2694.
135. Kubota T., Kano K., Uno B., Konse T. Energetics of the Sequential Electroreduction and Electrooxidation Steps of Benzenoid Hydrocarbons. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1987. – V. 60. – №11. – P. 3865–3877.
136. Fry A.J. Disproportionation of arene radical anions is driven overwhelmingly by solvation, not ion pairing. // *Electrochem. commun.* – 2005. – V. 7. – №6. – P. 602–606.

137. Levitskiy O.A., Dulov D.A., Bogdanov A. V., Magdesieva T. V. Carbon- and SO₂-Locked Diarylnitroxides: Quantum Chemical Consideration, Synthesis, and Electrochemistry. // *European J. Org. Chem.* – 2019. – V. 2019. – №36. – P. 6225–6231.
138. Schwartz N.N., Blumberg J.H. Epoxidations with m-Chloroperbenzoic Acid. // *J. Org. Chem.* – 1964. – V. 29. – №7. – P. 1976–1979.
139. Рахимов А.И. Синтез фосфорорганических соединений. Гомолитические реакции. – 1985. 248 p.
140. Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. // *J. Magn. Reson.* – 2006. – V. 178. – №1. – P. 42–55.
141. Sheldrick G.M. A short history of SHELX. // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* – 2008. – V. 64. – №1. – P. 112–122.
142. Kruse H., Grimme S. A geometrical correction for the inter- and intra-molecular basis set superposition error in Hartree-Fock and density functional theory calculations for large systems. // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V. 136. – №15. – P. 154101.
143. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. // *J. Chem. Phys.* – 2010. – V. 132. – №15. – P. 154104.
144. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. // *J. Comput. Chem.* – 2011. – V. 32. – №7. – P. 1456–1465.
145. Marenich A. V., Cramer C.J., Truhlar D.G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – V. 113. – №18. – P. 6378–6396.
146. Grimme S. Supramolecular Binding Thermodynamics by Dispersion-Corrected Density Functional Theory. // *Chem. - A Eur. J.* – 2012. – V. 18. – №32. – P. 9955–9964.
147. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – V. 7. – №18. – P. 3297.

148. Hellweg A., Hättig C., Höfener S., Klopper W. Optimized accurate auxiliary basis sets for RI-MP2 and RI-CC2 calculations for the atoms Rb to Rn. // *Theor. Chem. Acc.* – 2007. – V. 117. – №4. – P. 587–597.
149. Weigend F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – V. 8. – №9. – P. 1057.
150. Wegner H.A., Reisch H., Rauch K., Demeter A., Zachariasse K.A., de Meijere A., Scott L.T. Oligoindenopyrenes: A New Class of Polycyclic Aromatics. // *J. Org. Chem.* – 2006. – V. 71. – №24. – P. 9080–9087.
151. Han Y., Hu Z., Liu M., Li M., Wang T., Chen Y. Synthesis, Characterization, and Properties of Diazapyrenes via Bischler–Napieralski Reaction. // *J. Org. Chem.* – 2019. – V. 84. – №7. – P. 3953–3959.
152. Damkaci F., Altay E., Waldron M., Knopp M.A., Snow D., Massaro N. N-picolinamides as ligands for Ullmann-type homocoupling reactions. // *Tetrahedron Lett.* – 2014. – V. 55. – №3. – P. 690–693.
153. Kiliç E., Tüzün C. Synthesis of Fluorobenzo[c]Cinnolines. // *Synth. Commun.* – 1992. – V. 22. – №4. – P. 545–551.
154. Deng C.-L., Hau S., Peng X.-S., Wong H. Synthesis of Unexpected trans-meso Macrocycle from Novel Unsymmetrical Tetraphenylene. // *Synlett.* – 2016. – V. 27. – №14. – P. 2095–2100.
155. Pan J., Li J., Huang R., Zhang X., Shen H., Xiong Y., Zhu X. Extension studies on iron(III)-promoted free radical oxidation of anilines: self-coupling and self-bridged assembling reactions. // *Tetrahedron.* – 2015. – V. 71. – №33. – P. 5341–5346.
156. Chatterjee T., Roh G., Shoaib M.A., Suhl C.-H., Kim J.S., Cho C.-G., Cho E.J. Visible-Light-Induced Synthesis of Carbazoles by in Situ Formation of Photosensitizing Intermediate. // *Org. Lett.* – 2017. – V. 19. – №7. – P. 1906–1909.
157. Tashiro M., Yamato T. Studies on selective preparation of aromatic compounds. 20. Selective preparation of 2-mono- and 2,2'-disubstituted biphenyl using the tert-butyl group as a positional protective group. // *J. Org. Chem.* – 1979. – V. 44. – №17. – P. 3037–3041.

158. Long C.-Y., Ni S.-F., Su M.-H., Wang X.-Q., Tan W. Highly Chemoselective Access to 2,2'-Diaminobiaryls via Ni-Catalyzed Protecting-Group-Free Coupling of 2-Haloanilines. // *ACS Catal.* – 2020. – V. 10. – №22. – P. 13641–13649.
159. Mukherjee C., Weyhermüller T., Bothe E., Chaudhuri P. Targeted Oxidase Reactivity with a New Redox-Active Ligand Incorporating N 2 O 2 Donor Atoms. Complexes of Cu(II), Ni(II), Pd(II), Fe(III), and V(V). // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – №24. – P. 11620–11632.
160. Kopec J.A., Shekar S., Brown S.N. Molybdenum(VI) Complexes of a 2,2'-Biphenyl-bridged Bis(amidophenoxide): Competition between Metal–Ligand and Metal–Amidophenoxide π Bonding. // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – №3. – P. 1239–1250.
161. Peters M. V., Stoll R.S., Goddard R., Buth G., Hecht S. On the Illusive Nature of o-Formylazobenzenes: Exploiting the Nucleophilicity of the Azo Group for Cyclization to Indazole Derivatives. // *J. Org. Chem.* – 2006. – V. 71. – №20. – P. 7840–7845.
162. Shadyro O.I., Sorokin V.L., Ksendzova G.A., Nikolaeva S.N., Pavlova N.I., Savinova O. V., Boreko E.I. Synthesis and Antiviral Activity of N-Acyl Derivatives of 4,6-Di-(tert-butyl)-2-aminophenol. // *Pharm. Chem. J.* – 2003. – V. 37. – №8. – P. 399–401.
163. Mukherjee S., Weyhermüller T., Wieghardt K., Chaudhuri P. The molecular and electronic structure of $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{t-bu L ISQ})_4(\mu\text{-O})]$ —a dinuclear ferric complex containing four, O,N-coordinated o-iminobenzosemiquinonate(1⁻) π radical anions. // *Dalt. Trans.* – 2003. – №18. – P. 3483–3485.
164. Fuse S., Tago H., Maitani M.M., Wada Y., Takahashi T. Sequential Coupling Approach to the Synthesis of Nickel(II) Complexes with N -aryl-2-amino Phenolates. // *ACS Comb. Sci.* – 2012. – V. 14. – №10. – P. 545–550.
165. Golubev V.A., Kim Y.D. Reductive bromination of N, N-bis(4-tert-butylphenyl)hydroxylamine. // *Russ. Chem. Bull.* – 2019. – V. 68. – №6. – P. 1293–1297.
166. Frampton M.J., Akdas H., Cowley A.R., Rogers J.E., Slagle J.E., Fleitz P.A., Drobizhev M., Rebane A., Anderson H.L. Synthesis, Crystal Structure, and Nonlinear Optical Behavior of β -Unsubstituted m-eso – m-eso E- Vinylene-Linked Porphyrin Dimers. // *Org. Lett.* – 2005. – V. 7. – №24. – P. 5365–5368.
167. Bruns S., Sinnwell V., Voss J. Increments for ¹H and ¹³C NMR chemical shifts in areneboronic acids. // *Magn. Reson. Chem.* – 2003. – V. 41. – №4. – P. 269–272.

168. Balaban A.T., Căproiu M.T., Negoită N., Baican R. Factors affecting stability and equilibria of free radicals—IX. // *Tetrahedron*. – 1977. – V. 33. – №17. – P. 2249–2253.
169. Okazaki R., Inamoto N. Nuclear magnetic resonance spectra of nitrosobenzenes. Anomalous chemical shifts in ortho-substituted nitrosobenzenes. // *J. Chem. Soc. B Phys. Org.* – 1970. – P. 1583.
170. Mohy El Dine T., Sadek O., Gras E., Perrin D.M. Expanding the Balz-Schiemann Reaction: Organotrifluoroborates Serve as Competent Sources of Fluoride Ion for Fluoro-Dediazotation. // *Chem. - A Eur. J.* – 2018. – V. 24. – №56. – P. 14933–14937.
171. Myhre P.C., Edmonds J.W., Kruger J.D. Long-Range Spin-Spin Coupling in Alkylfluorobenzenes. The Stereochemical Requirements for Coupling of Fluorine and Hydrogen Separated by Five Bonds 1. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – V. 88. – №11. – P. 2459–2466.
172. Heckmann A., Lambert C. Organic Mixed-Valence Compounds: A Playground for Electrons and Holes. // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – №2. – P. 326–392.
173. Szeghalmi A. V., Erdmann M., Engel V., Schmitt M., Amthor S., Kriegisch V., Nöll G., Stahl R., Lambert C., Leusser D., Stalke D., Zabel M., Popp J. How Delocalized Is N₂, N₂, N[•], N[•]-Tetraphenylphenylenediamine Radical Cation? An Experimental and Theoretical Study on the Electronic and Molecular Structure. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – №25. – P. 7834–7845.
174. Ortiz J.V.B.T.-A. in Q.C. Recent progress in electron-propagator, extended-Koopmans-theorem and self-consistent-field approaches to the interpretation and prediction of electron binding energies. Academic Press. – 2022.
175. Ortiz J. V. Dyson-orbital concepts for description of electrons in molecules. // *J. Chem. Phys.* – 2020. – V. 153. – №7. – P. 070902.
176. Levine I.N. Quantum Chemistry. 7th editio. Pearson Education, Inc. – 2014. 241 p.
177. Ressouche E., Schweizer J. Ab Initio Calculations Versus Polarized Neutron Diffraction for the Spin Density of Free Radicals. // *Monatshefte fur Chemie / Chem. Mon.* – 2003. – V. 134. – №2. – P. 235–253.
178. Zobkalo I.A. Polarized Neutron Diffraction in the Single-Crystal Studies. // *Crystallogr. Reports.* – 2021. – V. 66. – №2. – P. 216–230.

179. Ressouche E. Investigating molecular magnetism with polarized neutrons. // *Phys. B Condens. Matter.* – 1999. – V. 267–268. – P. 27–36.
180. Voufack A.B., Claiser N., Lecomte C., Pillet S., Pontillon Y., Gillon B., Yan Z., Gillet J.-M., Marazzi M., Genoni A., Souhassou M. When combined X-ray and polarized neutron diffraction data challenge high-level calculations: spin-resolved electron density of an organic radical. // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* – 2017. – V. 73. – №4. – P. 544–549.
181. Zheludev A., Barone V., Bonnet M., Delley B., Rey P., Subra R., Schweizer J. Spin density in a nitronyl nitroxide free radical. Polarized neutron diffraction investigation and ab initio calculations. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116. – №5. – P. 2019–2027.

7 Приложение 1. Разработка теоретической модели для анализа несимметричной интервалентной полосы с выраженной колебательной структурой

Обычно применяемый подход Малликена-Хаша к анализу полосы IVCT применим только для симметричных интервалентных (IVCT) полос с гауссовой формой [172]. Этот тип полос характерен для соединений класса II по классификации Робина-Дея со слабым взаимодействием между редокс центрами. Более сложное обобщение с двумя модами (см., например, работу [173]) требует кропотливой подгонки формы полосы IVCT и, насколько нам известно, никогда не применялось к IVCT с выраженной колебательной структурой. Альтернативным подходом является теория Биксона-Йортнера (Vixon-Jortner theory). Она является адиабатической теорией и поэтому применима только для слабо электронносвязанных смешанновалентных соединений (см. работу [172] и ссылки в ней). Сильно связанные смешанновалентные соединения, приближающиеся к границе классов II-III, могут демонстрировать асимметричные IVCT полосы с выраженной колебательной структурой. Здесь представлен простой подход к оценке параметров симметричных смешанновалентных соединений, основанный на положении колебательных переходов внутри IVCT полосы (без полного теоретического рассмотрения формы IVCT).

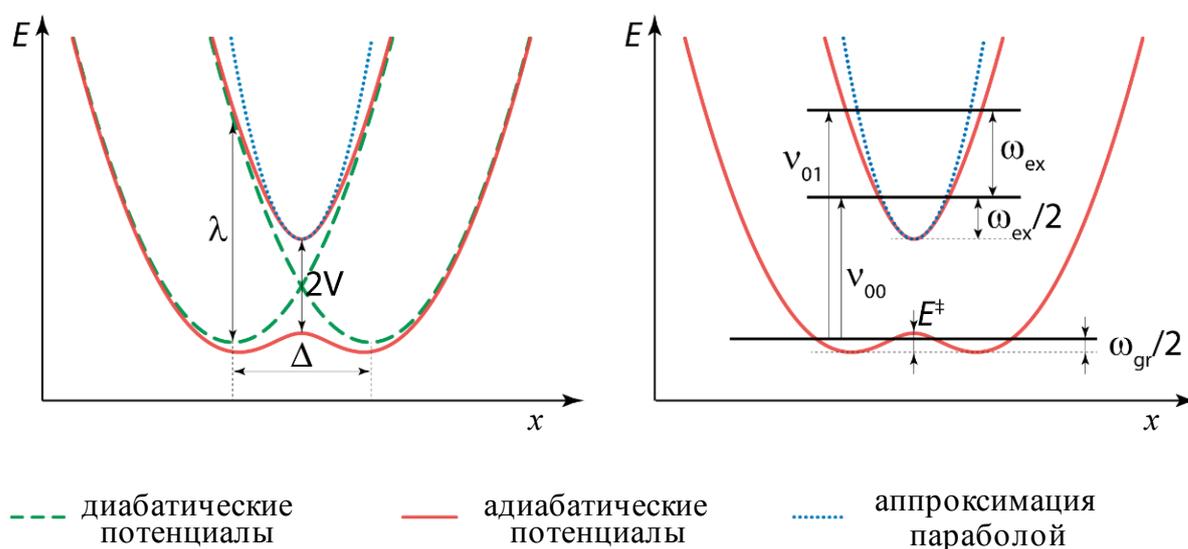


Рис. 59. Модель с двумя состояниями и одной модой симметричных смешанновалентных соединений и три параметра, определяющие адиабатические потенциальные поверхности основного и возбужденного состояний (левый график); Происхождение колебательной структуры полосы IVCT (правый график).

Новая модель основана на классической модели двух состояний, описанной ранее [172]. В рамках модели двух состояний смешанновалентных систем их два адиабатических состояния возникают в результате взаимодействия двух диабатических потенциалов. Предположим, что эти потенциалы y_1 и y_2 являются параболическими (зеленые пунктирные кривые на рисунке Рис. 59):

$$\begin{aligned} y_1 &= \frac{\lambda}{\Delta^2} \left(x - \frac{\Delta}{2} \right)^2 \\ y_2 &= \frac{\lambda}{\Delta^2} \left(x + \frac{\Delta}{2} \right)^2 \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь y обозначает энергию электронного состояния как функцию координаты переноса электрона (x); λ – полная энергия реорганизации, Δ – расстояние между минимумами диабатических состояний по координате x .

Адиабатические энергии основного и возбужденного состояний E_{gr} и E_{ex} (которые также являются функциями x) получаются решением векового уравнения:

$$\begin{vmatrix} y_1 - E & V \\ V & y_2 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2),$$

где V — параметр электронного взаимодействия.

Решения этого уравнения:

$$\begin{aligned} E_{gr} &= \frac{1}{2}(y_1 + y_2) - \frac{1}{2}\sqrt{(y_1 - y_2)^2 + 4V^2} \\ E_{ex} &= \frac{1}{2}(y_1 + y_2) + \frac{1}{2}\sqrt{(y_1 - y_2)^2 + 4V^2} \end{aligned} \quad (3)$$

Таким образом, для описания основного и возбужденного адиабатических потенциалов в рамках этой модели с двумя состояниями и одной моды необходимы три параметра (λ , Δ , V).

Предположим, что колебательная структура полосы IVCT возникает в результате возбуждений от нулевого колебательного уровня адиабатического основного состояния E_{gr} до нескольких нижних колебательных уровней первого возбужденного состояния E_{ex} . Разложение потенциала E_{ex} в ряд Тейлора при $x = 0$ до второй степени x дает гармоническое приближение E_{ex} :

$$E_{ex} = \frac{\lambda}{4} + V + \frac{\lambda}{\Delta^2} \left(1 + \frac{\lambda}{2V} \right) x^2 + o(x^3) \quad (4)$$

Для квантового гармонического осциллятора коэффициент при x^2 пропорционален квадрату частоты колебаний. Таким образом, сравнивая уравнения 1 и 4, можно сделать вывод, что:

$$\left(\frac{\omega_{ex}}{\omega_{gr}^{dia}} \right)^2 = 1 + \frac{\lambda}{2V} \quad (5),$$

где ω_{ex} — частота колебаний возбужденного состояния, ω_{gr}^{dia} — частота колебаний основного адиабатического состояния. Значение ω_{ex} можно найти из эксперимента как разницу переходов 0-1 и 0-0 внутри полосы IVCT, если колебательная структура разрешена (см. Рис. 59). Частоту колебаний адиабатического основного состояния ω_{gr}^{dia} можно оценить по колебательному спектру, если адиабатический перенос электрона затруднен. Подобного поведения можно ожидать для соединений MB II класса в твёрдом состоянии из-за большой энергии реорганизации окружения в кристалле.

Алгебраические преобразования уравнения 5 приводят к следующему выражению

$$\lambda = 2 \underbrace{\left(\left(\frac{\omega_{ex}}{\omega_{gr}^{dia}} \right)^2 - 1 \right)}_k V = kV \quad (6)$$

В уравнении 6 мы для удобства обозначим коэффициент пропорциональности между λ и V как k . Значение k можно использовать в качестве критерия для различия смешанновалентных соединений классов II и III. Общим критерием существования двух минимумов на потенциальной поверхности основного состояния является $V < \lambda/2$ [172], что эквивалентно $k > 2$.

Из Рис. 59 видно, что для соединений смешанной валентности класса II частота перехода 0-0 равна разности энергий E_{ex} и E_{gr} в соответствующих минимумах (при $x = 0$ и $x_{min} = \pm \frac{\Delta}{2} \sqrt{1 - \frac{4V^2}{\lambda^2}}$ соответственно) с поправкой на разность колебательных энергий нулевого уровня для основного и возбужденного состояний:

$$\tilde{\nu}_{00} = E_{ex}|_{x=0} - E_{gr}|_{x=x_{min}} + \frac{1}{2}(\omega_{ex} - \omega_{gr}) = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{2V}{\lambda} \right)^2 + \frac{1}{2}(\omega_{ex} - \omega_{gr}) \quad (7)$$

Подставив уравнение 6 в уравнение 7, получим уравнение 8:

$$\tilde{v}_{00} = \frac{kV}{4} \left(1 + \frac{2}{k}\right)^2 + \frac{1}{2}(\omega_{ex} - \omega_{gr}) \quad (8),$$

откуда

$$V = \frac{\tilde{v}_{00} - \frac{1}{2}(\omega_{ex} - \omega_{gr})}{\frac{k}{4} \left(1 + \frac{2}{k}\right)^2} \quad (9).$$

Частота колебаний в адиабатическом основном состоянии ω_{gr} несколько отличается от диабатической. Для внесения соответствующей поправки необходимо разложить потенциал $E_{gr}(x)$ в окрестности его минимума x_{\min} до второй степени x :

$$E_{gr} = -\frac{V^2}{\lambda} + \frac{\lambda}{\Delta^2} \left(1 - \frac{4V^2}{\lambda^2}\right) (x - x_{\min})^2 + o\left((x - x_{\min})^2\right) \quad (10)$$

Сравнивая коэффициенты при x^2 в уравнениях 10 и 1, замечаем, что $\omega_{gr} = \omega_{gr}^{dia} \sqrt{1 - \frac{4V^2}{\lambda^2}}$. Принимая во внимание уравнение 6, его можно переписать как уравнение 11:

$$\omega_{gr} = \omega_{gr}^{dia} \sqrt{1 - \frac{4}{k^2}} \quad (11)$$

Высоту барьера на нижней адиабатической поверхности можно определить как разность значений E_{gr} при $x = 0$ и $x = x_{\min}$. Это можно легко выразить через λ и V :

$$E^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left(1 - \frac{2V}{\lambda}\right)^2 = \frac{\lambda}{4} \left(1 - \frac{2}{k}\right)^2 \quad (12)$$

Таким образом, можно предложить следующую процедуру определения значений λ и V из эксперимента:

1) Определить положения \tilde{v}_{00} и \tilde{v}_{01} из IVCT с разрешенной колебательной структурой, раскладывая её на сумму гауссиан, и рассчитать $\omega_{ex} = \tilde{v}_{00} - \tilde{v}_{01}$;

2) Определить частоту колебаний диабатического основного состояния по колебательному спектру твердого образца соединения. Для выбора необходимой частоты полезно воспользоваться квантово-химически рассчитанным колебательным спектром. Чтобы быть уверенным в том, что найденная частота является адекватной оценкой частоты диабатического основного состояния, структура смешанновалентного соединения, определенная в результате

рентгеноструктурного исследования, должна быть явно асимметричной, т.е. смешанновалентное соединение должно быть полностью локализовано в твердом состоянии.

3) Вычислить значение k :

$$k = 2 \left(\left(\frac{\omega_{ex}}{\omega_{gr}^{dia}} \right)^2 - 1 \right)$$

Если рассчитанное $k > 2$, то исследуемое смешанновалентное соединение соответствует II классу и применимы следующие уравнения:

$$\omega_{gr} = \omega_{gr}^{dia} \sqrt{1 - \frac{4}{k^2}} \quad \mathbf{V} = \frac{\tilde{\nu}_{00} - \frac{1}{2}(\omega_{ex} - \omega_{gr})}{\frac{k}{4} \left(1 + \frac{2}{k}\right)^2} \quad \lambda = k\mathbf{V}$$

8 Приложение 2. Взаимосвязь между величиной вертикального электрохимического окна в газовой фазе и кулоновским интегралом спиновой плотности

Чтобы оценить эту энергию отталкивания, рассмотрим одноэлектронную функцию $\varphi(\mathbf{r})$, описывающую состояние неспаренного электрона в частице $R^{(n)}$ с открытой оболочкой и соответствующий одноэлектронный оператор энергии h . Энергия ионизации определяется уравнением для собственных значений (где \mathbf{r} — вектор положения электрона, а ε — собственное значение энергии):

$$h\varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon\varphi(\mathbf{r}); \quad \varepsilon = -|IP_{el}|.$$

Согласно теореме Купманса [174], такой подход является приближенным, если h — одноэлектронный оператор Фока. Однако, если h — коррелированный оператор Дайсона и $\varphi(\mathbf{r})$ — орбиталь Дайсона [175], это уравнение дает точную энергию ионизации. Далее требуется рассмотреть как основного $\varphi(\mathbf{r})$, так и низшего возбужденного $\chi(\mathbf{r})$ состояний неспаренного электрона в радикале. Обозначив как δ разницу энергий между уровнями χ и φ , можно записать следующее уравнение для собственных векторов:

$$h\chi(\mathbf{r}) = (\varepsilon + \delta)\chi(\mathbf{r}).$$

Чтобы получить вертикальное сродство к электрону (EA_{el}), рассмотрим восстановленные частицы $R^{(n-1)}$ с той же геометрией, что и исходный радикал $R^{(n)}$. Энергия, необходимая для отрыва двух электронов от $R^{(n-1)}$, может быть представлена как $E^{(2e)} = |EA_{el}| + |IP_{el}| = |EA_{el}| - \varepsilon$. С другой стороны, эта энергия является отрицательным собственным значением двухэлектронного оператора h_{2e} , построенного из h_1 , h_2 и кулоновского двухэлектронного отталкивания:

$$h_{2e} = h_{2e}^0 + h_{12} = h_1 + h_2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|},$$

где индексы 1 и 2 при h относятся к пространственным (\mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2) и спиновым координатам первого и второго электронов. Оператор $h_{2e}^0 = h_1 + h_2$ соответствует идеальной системе,

в которой нет взаимодействия между двумя электронами. Он имеет собственную функцию основного состояния (Φ_0):

$$\Phi_0 = \varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix}$$

и собственное значение 2ε (α и β — спиновые функции, введенные для антисимметризации Φ_0), что демонстрируется следующим:

$$h_1\varphi(\mathbf{r}_1) = \varepsilon\varphi(\mathbf{r}_1)$$

$$h_2\varphi(\mathbf{r}_2) = \varepsilon\varphi(\mathbf{r}_2)$$

$$(h_1 + h_2)\Phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (\varepsilon\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2) + \varepsilon\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix} = 2\varepsilon \cdot \Phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

Синглетное (Φ_1) и триплетное (Φ_2) одноэлектронные возбужденные состояния двухэлектронной системы без взаимодействия представляют собой симметричную и антисимметричную линейные комбинации произведений $\varphi\chi$, умноженных на антисимметричную и симметричную спиновые функции соответственно:

$$\Phi_1 = \frac{1}{2}(\varphi(\mathbf{r}_1)\chi(\mathbf{r}_2) + \chi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)) \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix} \quad (\text{синглетное состояние})$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi(\mathbf{r}_1)\chi(\mathbf{r}_2) - \chi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2))\alpha(1)\alpha(2) \quad (\text{триплетное состояние})$$

Φ_1 и Φ_2 являются вырожденными состояниями с собственным значением $2\varepsilon + \delta$.

Электронная энергия, необходимая для удаления двух электронов из $R^{(n-1)}$ (имеющих ту же молекулярную геометрию, что и $R^{(n)}$), то есть $E^{(2e)}$, может быть оценено в рамках теории возмущений с использованием Φ_0 в качестве нулевого приближения точной волновой функции. Применимость теории возмущений для родственных задач была продемонстрирована ранее, например для атома гелия с межэлектронным отталкиванием, принятым за возмущение [176]: точность 5% достигнута даже после поправки первого порядка. Таким образом, приближение первого порядка для $E^{(2e)}$ можно выразить уравнением:

$$-E^{(2e)} = 2\varepsilon + \langle \Phi_0 | h_{12} | \Phi_0 \rangle$$

Поправка к энергии второго порядка должна включать вклады всех других электронных состояний. Однако наибольший вклад вносит первое возбужденное состояние, энергия которого наиболее близка к энергии основного состояния. Если пренебречь вкладами других электронных состояний, уравнение в приближении первого порядка может быть дополнено коррекцией второго порядка:

$$-E^{(2e)} = 2\varepsilon + \langle \Phi_0 | h_{12} | \Phi_0 \rangle + \sum_{k=1,2} \frac{|\langle \Phi_k | h_{12} | \Phi_0 \rangle|^2}{2\varepsilon - 2\varepsilon - \delta}$$

Хотя в этом уравнении присутствуют как синглетное Φ_1 , так и триплетное Φ_2 состояния, слагаемое, содержащее триплетную волновую функцию, равно нулю в следствие ортогональности спиновых частей волновых функций Φ_0 и Φ_2 . Таким образом, получаем уравнение:

$$-E^{(2e)} = 2\varepsilon + \langle \Phi_0 | h_{12} | \Phi_0 \rangle - \frac{1}{\delta} |\langle \Phi_1 | h_{12} | \Phi_0 \rangle|^2.$$

Учитывая, что $-E^{(2e)} = -|EA_{el}| + \varepsilon$, сродство к электрону $|EA_{el}|$ можно выразить как

$$-|EA_{el}| = \varepsilon + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \left(\iint \frac{\varphi^*(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi^*(\mathbf{r}_2)\varphi(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \frac{2}{\delta} \left| \iint \frac{\varphi^*(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_1)\chi^*(\mathbf{r}_2)\varphi(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right|^2 \right).$$

Поскольку энергия вертикальной ионизации радикала $R^{(n)}$ равна $-\varepsilon$, искомое значение $G_V = |IP_{el}| - |EA_{el}|$ может быть выражено как:

$$G_V = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \left(\int \frac{\varphi^*(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_1)\varphi^*(\mathbf{r}_2)\varphi(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \frac{2}{\delta} \left| \int \frac{\varphi^*(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_1)\chi^*(\mathbf{r}_2)\varphi(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right|^2 \right).$$

Физический смысл произведения $\varphi^*(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r})$ — плотность вероятности нахождения неспаренного электрона в окрестности точки \mathbf{r} ; таким образом, спиновая плотность $\rho_s(\mathbf{r})$ может быть включена в интеграл вместо квадрата модуля орбиталей Дайсона. Причиной такой замены является доступность спиновой плотности посредством простых квантово-химических расчетов. Более того, спиновая плотность является физически наблюдаемой характеристикой радикальных частиц. О ней можно судить с помощью ЭПР или даже непосредственно измерить методом дифракции поляризованных нейтронов [177–180].

Для устранения нефизических вкладов областей с отрицательными спиновыми плотностями [181] следует брать нормированную абсолютную спиновую плотность $\rho(\mathbf{r})$. Это приводит к следующему уравнению, которое выявляет взаимосвязь между G_V и спиновой плотностью:

$$\varphi^*(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}) \approx \rho(\mathbf{r}) = \left(\int |\rho_s(\mathbf{r})| d\mathbf{r} \right)^{-1} |\rho_s(\mathbf{r})|$$

$$G_V \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \frac{2}{\delta} \left| \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\chi^*(\mathbf{r}_2)\varphi(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right|^2 \right)$$

Первый интеграл в скобках — кулоновский интеграл, определяющий энергию электростатического отталкивания между двумя электронами, находящимися на одной и той же невозмущенной орбитали φ . Однако в действительности это отталкивание должно быть слабее, так как новая орбиталь в $R^{(n-1)}$, несущая два электрона, несколько отличается от φ , чтобы минимизировать энергию. Таким образом, второй член в последнем уравнении отвечает за частичную компенсацию энергии отталкивания, завышенной в первом слагаемом. Следовательно, это относится к поляризуемости молекулы. Второй интеграл имеет такой же вид, как и первый, за исключением того, что в числителе вместо простого распределения неспаренных электронов $\rho = \varphi^*\varphi$ стоит плотность перекрытия $\chi^*\varphi$. Таким образом, второй интеграл должен иметь меньшее значение, чем первый. Обозначая первый член как K и аппроксимируя второй член как αK^2 , получим:

$$G_V = K - \alpha K^2,$$

$$\text{где } K = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$