

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*

**Дулов Дмитрий Алексеевич**

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

1.4.3 — Органическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Магдесиева Татьяна Владимировна

Москва — 2024

## Оглавление

|                                                                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Введение.....                                                                                                         | 3   |
| 2. Методы окислительной конверсии диариламинов и практическое использование продуктов окисления (Обзор литературы) ..... | 9   |
| 2.1. Электрохимическое окисление диариламинов.....                                                                       | 9   |
| 2.2. Практическое использование продуктов электрохимического окисления диариламинов                                      | 19  |
| 2.3. Диарилнитроксильные радикалы.....                                                                                   | 28  |
| 3. Обсуждение результатов .....                                                                                          | 40  |
| 3.1. Электрохимическое окисление диариламинов.....                                                                       | 41  |
| 3.2. Новые синтетические подходы к производным диариламинов.....                                                         | 54  |
| 3.3. Фотофизические и электрохимические свойства новых производных диариламинов.....                                     | 64  |
| 3.4. Использование дигидрофеназинов в качестве фотокатализаторов .....                                                   | 75  |
| 3.5. Устойчивые диарилнитроксильные радикалы .....                                                                       | 93  |
| 4. Экспериментальная часть.....                                                                                          | 109 |
| 4.1. Растворители, реагенты и вспомогательные материалы .....                                                            | 109 |
| 4.2. Приборы и методы.....                                                                                               | 110 |
| 4.3. Фотореакторы .....                                                                                                  | 111 |
| 4.4. Фотофизические и ЭПР эксперименты .....                                                                             | 114 |
| 4.5. Квантово-химические расчеты.....                                                                                    | 117 |
| 4.6. Электрохимическое окисление диариламинов.....                                                                       | 117 |
| 4.7. Парный электросинтез галогенированных диариламинов и диарилбензидинов.....                                          | 125 |
| 4.8. Окисление диариламинов химическими окислителями .....                                                               | 132 |
| 4.9. Радикальное алкилирование силиловых эфиров енолов в условиях обычного фоторедокс катализа .....                     | 135 |
| 4.10. Арилирование ароматических аминов арилбромамидами в условиях двойного фоторедокс катализа .....                    | 142 |
| 4.11. Синтез диарилнитроксильных радикалов .....                                                                         | 157 |
| 5. Заключение .....                                                                                                      | 161 |
| 6. Список сокращений .....                                                                                               | 161 |
| 7. Список литературы .....                                                                                               | 164 |

## 1. Введение

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

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

Окислительная трансформация диариламинов в направленно модифицированные устойчивые диарилнитроксильные радикалы, обладающие амбиполярными свойствами (т.е. способностью образовывать устойчивые катионы и анионы при одноэлектронном окислении и

восстановлении) открывает путь к разработке новых редокс-активных материалов для «бесполюсных» органических батарей. Создание таких устройств, благодаря их эффективности и технологичности, является одним из приоритетных направлений исследований в этой области.

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

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

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

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



основе металлов; б) направленный дизайн амбиполярных диарилнитроксильных радикалов, их квантово-химическое и экспериментальное изучение.

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

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

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

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

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

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

**Теоретическая и практическая значимость.** Выявленные фундаментальные закономерности, определяющие хемо- и региоселективность окислительной конверсии замещенных диариламинов, будут полезны при планировании реакций окислительного C–C и C–N сочетания и направленного синтеза N,N'-диарилбензидинов и N,N'-диарилдигидрофеназинов.

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

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

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

Новые устойчивые циклопропил-замещенные диарилнитроксильные радикалы демонстрируют четко выраженную амбиполярность; диарилнитроксил, планаризованный SO<sub>2</sub>-мостиком, образует устойчивый оксоаммониевый катион и обладает максимальным потенциалом окисления среди известных нитроксильных. Это открывает перспективы для использования вышеуказанных радикалов в качестве амбиполярного и катодного материалов, соответственно.

**Методология и методы исследования** заключались в анализе литературных данных, планировании и проведении органического и электрохимического синтеза, выделении и очистке веществ, изучении их свойств, проведении квантово-химических расчетов электронного строения новых соединений, использовании экспериментальных и теоретических методов для изучения механизмов реакций. Строение синтезированных соединений и их чистоту определяли

с использованием методов ядерного магнитного резонанса ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ , COSY, HSQC, HMBC), газовой хроматографии (ГХ-ПИД, ГХ-МС), масс-спектрометрии высокого разрешения (APCI, ESI), электронного парамагнитного резонанса, рентгеноструктурного анализа.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Выбор доминантного пути анодного окисления диариламинов (C–C или C–N сочетание) определяется расположением и типом заместителей в амине.
2. Галогенированные диариламины и диарилбензидины могут быть получены напрямую из диариламинов в условиях конвергентного и последовательного парного электросинтеза в присутствии  $\text{CCl}_4$  или  $\text{CBr}_4$ .
3. Замедленная флуоресценция (TADF-эффект) и низкотемпературная фосфоресценция, связанные с существованием фотовозбужденной долгоживущей триплетной формы, обнаружены для 2,7-ди-трет-бутил-5,10-бис(4-третбутилфенил)- и 2,7-ди-трет-бутил-5,10-бис(4-трифторметилфенил)-5,10-дигидрофеназинов.
4. N,N'-диарилдигидрофеназины с долгоживущей фотовозбужденной триплетной формой являются эффективной и синтетически доступной альтернативой фоторедокс-катализаторам на основе иридия в реакции C–N сочетания (аминирование арилбромидов анилинами, «двойной» фоторедокс-катализ), а также в реакции радикального алкилирования силиловых эфиров енолов, приводящей к  $\alpha$ -модифицированным ариалалкилкетонам («простой» фоторедокс-катализ).
5. Заместители, содержащие циклопропановый фрагмент, проявляют свойства «стереоэлектронных хамелеонов» и способны стабилизировать три редокс-состояния диарилнитроксидов (катион, радикал, анион), делая их перспективными амбиполярными редокс-активными материалами.
6. Диарилнитроксильный радикал, планаризованный мостиковой  $\text{SO}_2$ -группой, демонстрирует максимальный среди известных нитроксидов потенциал окисления и устойчивое циклирование с быстрой электродной кинетикой, что делает его перспективным катодным материалом для литий-органических батарей.

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

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ, из них 8 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.3 – органическая химия.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы представлены в виде докладов на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов–2023» (Москва, 2023); Международной конференции «New Emerging Trends in Chemistry» (NewTrendsChem-2023) (Ереван, 2023); Международной конференции «71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry» (Белград, 2020); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов–2020» (Москва, 2020);

**Объем и структура диссертации.** Работа состоит из введения, обзора литературы, посвященного электрохимическому окислению диариламинов и практическому использованию продуктов окисления, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка литературы; изложена на 181 странице; включает 42 рисунка, 69 схем, 12 таблиц и список литературы из 196 наименований.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 19-13-00094, 22-13-00093).

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

## **2. Методы окислительной конверсии диариламинов и практическое использование продуктов окисления (Обзор литературы)**

Окислительная конверсия диариламинов может быть осуществлена как с помощью химических окислителей, так и электрохимически. Склонность диариламинов к окислительной конверсии определяется энергией неподеленной пары электронов атома азота, поэтому оба подхода взаимосвязаны и имеют под собой общий фундамент.

В настоящей главе представлен обзор литературных данных по электрохимическому окислению диариламинов, полученных за последние десятилетия, и также примеры использования электрохимических подходов в синтетической химии. Особое внимание уделено критическому анализу механизмов электрохимического окисления, а также перспективам практического применения продуктов окисления диариламинов (N,N'-диарилбензидинов, N,N'-диарилдигидрофеназинов) для получения новых материалов и функциональных систем (органические полупроводники, люминофоры, органические светодиоды, фоторедокс катализаторы, устройства запасаения энергии). Далее проанализированы подходы к химическому окислению диариламинов, приводящему к еще одному чрезвычайно востребованному классу соединений – устойчивым диарилнитроксильным радикалам. Рассмотрены принципы молекулярного дизайна устойчивых амбиполярных диарилнитроксильных радикалов и примеры практического использования этих соединений.

### **2.1. Электрохимическое окисление диариламинов**

Ароматические амины хорошо известны своей способностью к окислению, в том числе и электрохимическому [1,2], что позволяет получать из них различные классы органических соединений. Первые эксперименты по электрохимическому окислению аминов были проведены в 1960-х годах [3–6], когда ученые поняли, что электрохимические методы могут служить эффективным инструментом для проведения органического синтеза. Впоследствии область органической электрохимии значительно расширилась, и стало очевидно, что электрохимические методы могут не только давать полезные продукты, но и служить инструментом для изучения механизмов реакций [2].

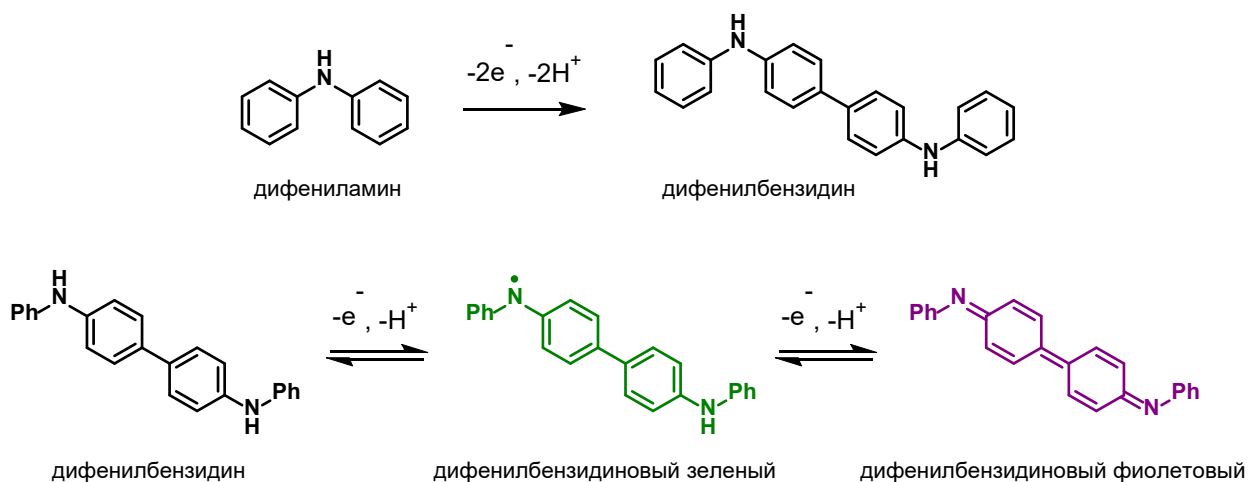
Электрохимическое исследование диариламинов вызывало большой интерес не только с фундаментальной точки зрения, но также из-за связи с биохимическими редокс-системами, в которых амины играют важную роль. Широкий набор электрохимических и спектральных методов позволил получить данные о структуре и свойствах интермедиатов и продуктов их электрохимических превращений.

Большинство ранних работ посвящено исследованию электрохимического окисления дифениламина [7–14]. Оно происходит необратимо: образующийся катион-радикал вступает в быстрые химические превращения. В работе [12], которая касалась окисления дифениламина в ацетонитриле, полагали, что катион-радикал взаимодействует с нейтральной молекулой дифениламина с образованием димера по *para*-положению. Димер, в свою очередь, окисляется легче, чем исходный амин, тем самым запуская реакцию электрополимеризации.

Альтернативный механизм был предложен в работе [7]. Авторы предполагали димеризацию двух катион-радикалов по *para*-положению с образованием интермедиата, при депротонировании которого образуется N,N'-дифенилбензидин. Численное моделирование вольтамперограмм для дифениламина позволило определить константу скорости реакции димеризации двух катион-радикалов:  $2 \cdot 10^5$  л/(моль·с) [7]. Опираясь на результаты настоящего диссертационного исследования, можно утверждать, что определенное авторами [7] значение константы не может соответствовать реакции димеризации двух катион-радикалов. По-видимому, измеренная величина соответствует реакции депротонирования катион-радикала.

Дифенилбензидин, образующийся при реакции сдвояивания, претерпевает дальнейшее окисление с образованием красителя дифенилбензидинового фиолетового [15] (схема 1). При препаративном электроокислении дифениламина в кислой среде образуются олигомеры, содержащие 3–4 фрагмента исходного амина [10]. Проведение гальваностатического электролиза дифениламина при низких значениях плотности тока позволяет проводить электроосаждение полимеров на поверхность электрода [11]. Такие полимеры относятся к классу проводящих полимеров и находят применение в органической электронике.

Схема 1



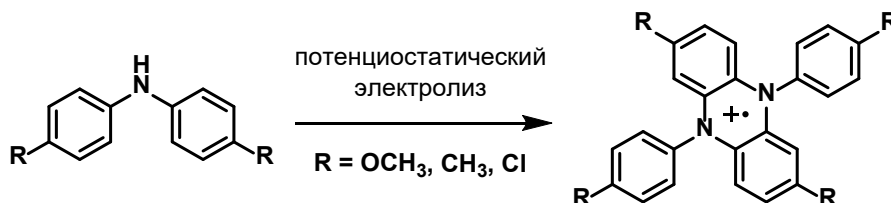
Введение заместителей в структуру дифениламина меняет его электрохимическое поведение. Так, в одной из ранних работ [16] показано, что при окислении дифениламина

потребляется 1,5 экв. электронов, а при окислении 4,4'-диметилдифениламина – 2,5 экв. Вольтамперограммы смесей после препаративных электролизов замещенного и незамещенного дифениламинов демонстрировали существенное различие, что говорило об образовании продуктов, относящихся к разным классам соединений. Выделить и идентифицировать продукты после препаративных экспериментов авторам не удалось.

В дальнейших исследованиях Серве и соавторы показали [17], что окисление 4,4'-дизамещенных дифениламинов в ацетонитриле приводит к димеризации с образованием N,N'-диарилдигидрофеназинов (схема 2). Катион-радикалы исследуемых диариламинов оказались более устойчивыми, чем в случае дифениламина. Для дианзиламина период полупревращения катион-радикала составил несколько часов. Амины с более акцепторными заместителями реагировали быстрее. Авторы работы не выдвинули предположения о механизме димеризации, однако заметили, что добавление небольших количеств основания (2,6-лутидина) ускоряет процесс.

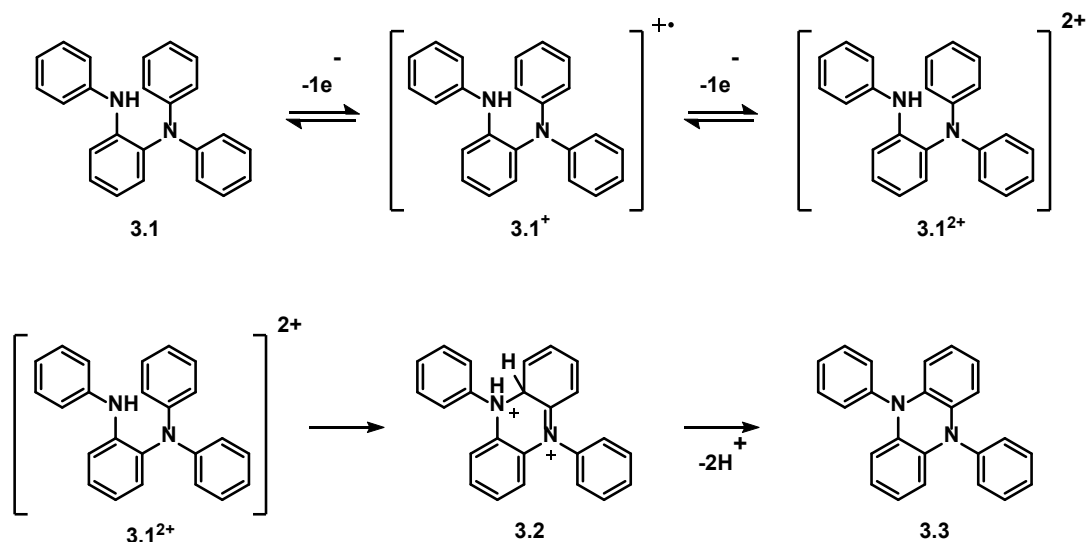
В работе [17] были впервые получены диарилдигидрофеназины в ходе электрохимического окисления. Это побудило авторов исследовать их редокс-свойства. Показано, что целевые феназины окисляются в среднем на 700 мВ легче, чем амины-предшественники. Окисление происходит в две последовательные волны с разницей потенциалов между пиками 700 мВ.

Схема 2



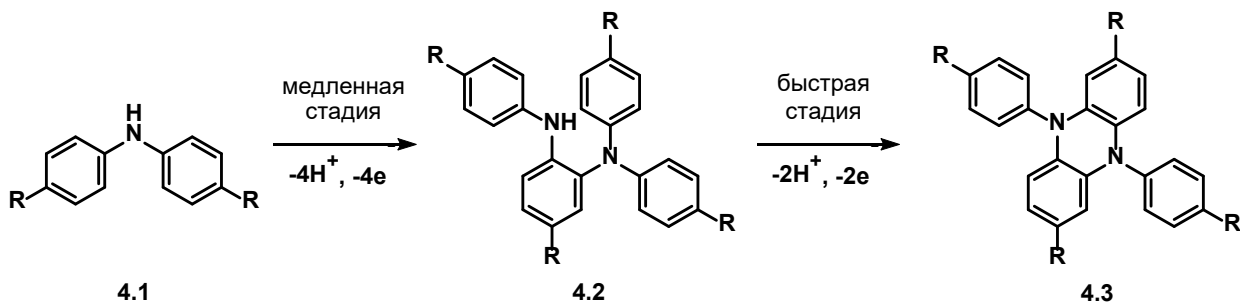
Анодное окисление предполагаемого интермедиата образования дигидрофеназинов – N,N,N'-трифенил-*орто*-фенилендиамин **3.1** – в разделенной электрохимической ячейке привело к образованию дифенилдигидрофеназина, который был выделен с выходом 88% [18]. По данным ЦВА и кулонометрии был предложен механизм циклизации, основная стадия которого – образование связи C–N – происходит в дикатионе **3.1**<sup>2+</sup>; последующее депротонирование приводит к продукту – дифенилдигидрофеназину **3.3**, изображенному на схеме 3.

Схема 3



В результате авторами был предложен механизм образования дигидрофеназинов из *para*-замещенных диариламинов, включающий две стадии: C–N сдвиг с образованием N,N,N'-триарил-*орто*-фенилендиамина **4.2** (медленно) и дальнейшая циклизация (быстро) (схема 4). Для стадии сдвигания авторы [18] не уточнили, какие именно из окисленных форм аминов взаимодействуют. Проведенное нами теоретическое исследование показало, что предложенное в работе [18] образование связи C–N в дикатионе не реализуется, то есть предложенный механизм является неверным.

Схема 4



По результатам работы [18] были также обозначены требования, касающиеся расположения заместителей в диариламинах, способствующие образованию дигидрофеназинов в ходе окисления: 1) оба *para*-положения должны быть замещены; 2) *para*-заместитель не должен быть катионной уходящей группой; 3) *para*-заместитель должен быть донорным, нейтральным или слабо акцепторным. Последующие исследования показали, что такие правила являются не совсем корректными. Так, диарилдигидрофеназины могут образовываться и из аминов со свободным *para*-положением в одном из колец.

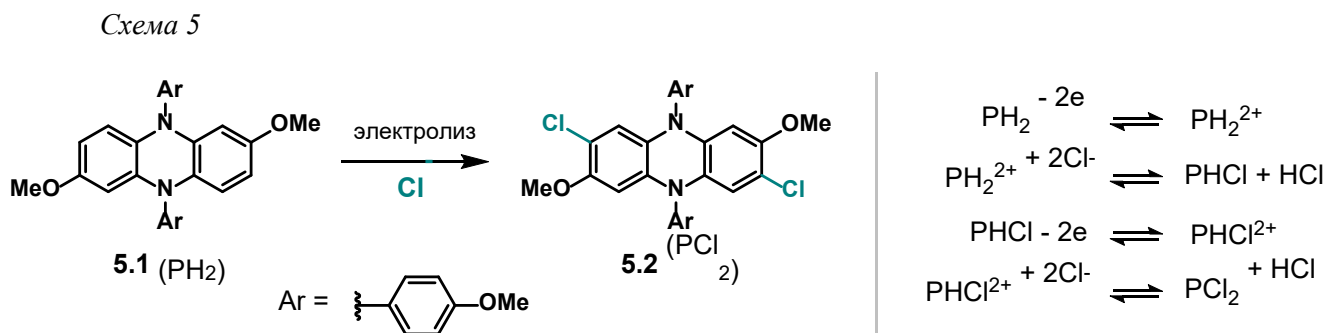


Реакционные смеси, полученные в результате препаративного электролиза 4,4'-дизамещенных дифениламинов исследовали методом ЭПР [19]. Показано, что для катион-радикалов диарилдигидрофеназинов характерные значения g-фактора составляют  $2,003 \pm 0,0002$ , а сигнал неспаренного электрона расщепляется в квинтет 1:2:3:2:1 из-за взаимодействия с двумя ядрами атомов азота с константой сверхтонкого взаимодействия (КСТВ)  $a(N) \approx 6$  Гс. Это позволило отличить их от катион-радикалов бензидинов, для которых  $a(N) < 5$  Гс.

Вольтамперометрическое исследование аминов с различным типом замещения, препаративный электролиз, электрохимическое и спектральное исследование продуктов окисления проведено в серии работ Серве и соавторов [20–23]. В серии работ использовали набор современных (на тот момент) методов анализа – ЦВА, ЭПР, спектроскопия поглощения. Однако, стоит отметить, что лишь в некоторых случаях авторы выделяли и очищали продукты электросинтеза; в большинстве случаев анализ проводили только для реакционных смесей.

Работа [20] касалась окисления N,N'-дифенилбензидина. Показано, что окисление происходит двухэлектронно и приводит к образованию катионных частиц, которые неустойчивы и склонны к химическим превращениям. Добавление основания значительно ускоряет этот процесс: протекание реакции заметно уже на вольтамперограмме. Авторы предположили, что основной путь гибели катион-радикалов – их димеризация, однако продукты реакции выделены не были.

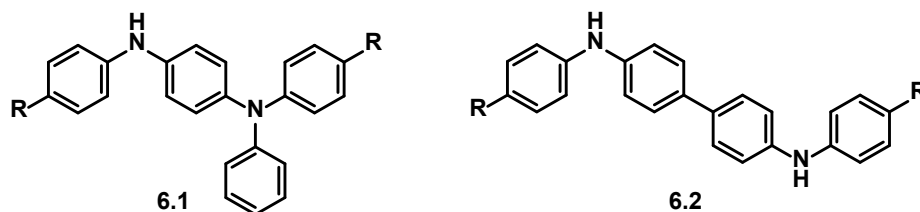
В работе [21] показано, что N,N'-диарилдигидрофеназины окисляются в две волны, давая устойчивые катион-радикалы и дикатионы. Спектральное исследование окисленных форм дигидрофеназинов показало, что они интенсивно поглощают свет в видимой области. Присутствие нуклеофилов негативно влияет на стабильность дикатионов. Так, препаративный электролиз феназина **5.1** в присутствии хлорид ионов позволил получить дважды хлорированное производное **5.2** (схема 5). Авторы предложили схему реакции, в которой хлорид-ионы действуют как основание и как нуклеофилы.



Тетраарилгидразины показали схожее электрохимическое поведение [21]. Их катион-радикалы достаточно стабильны для того, чтобы зарегистрировать ЭПР спектр. Однако при

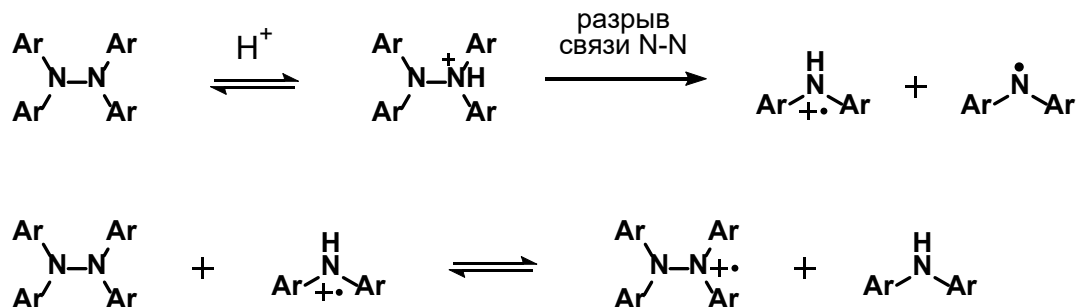
длительном стоянии в ацетонитрильных растворах наблюдалось снижение концентрации катион-радикалов и образование продуктов C–C и C–N сочетания, структура которых зависела от расположения заместителей. Авторы предполагали, что после разрыва связи N–N в окисленной форме тетраарилгидразина происходит рекомбинация образовавшихся частиц. Продуктами таких трансформаций являлись триарил-пара-фенилендиамины **6.1** и диарилбензидины **6.2** (схема 6).

Схема 6



При подкислении растворов тетраарилгидразинов в ацетонитриле хлорной кислотой [21]. наблюдали образование смесей схожего состава, что и в случае электрохимической активации. Авторы предположили, что в обоих случаях образуются одинаковые интермедиаты, то есть протонирование тетраарилгидразинов ведет к разрыву связи N–N (схема 7).

Схема 7

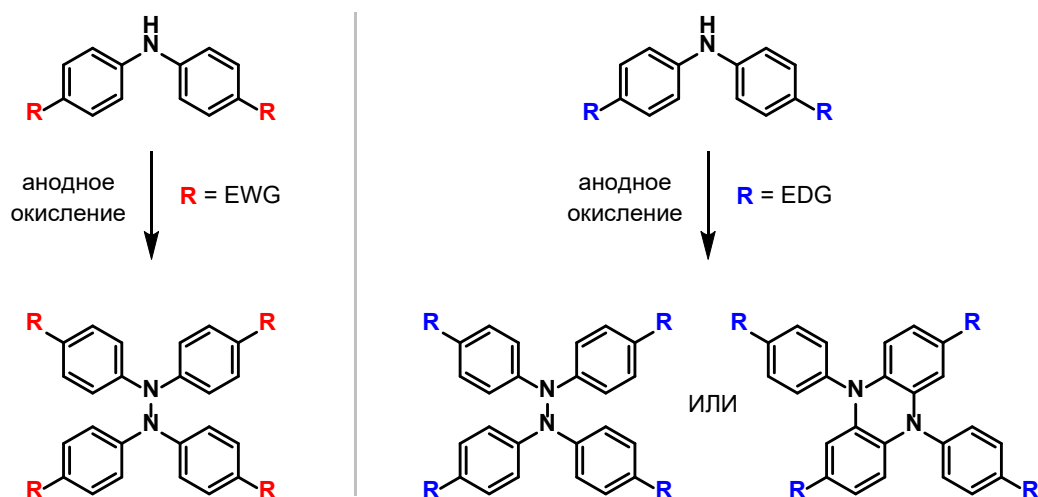


В работе [22] изучали влияние функциональных групп на редокс-потенциалы 4,4'-дизамещенных дифениламинов, в том числе несимметрично замещенных. Роль заместителей выполняли группы NH<sub>2</sub>, OMe, Me, tBu, SCN, Cl, NO<sub>2</sub>. Показано, что потенциал окисления 4,4'-дизамещенного дифениламина прямо пропорционален константе  $\sigma^+_{para}$  заместителя. Большинство аминов окисляется многоэлектронно и необратимо. Среди исследуемых соединений выделяется 2,2',4,4'-тетраметоксидифениламин, который дает стабильные катион-радикалы в нейтральной среде. Добавление 2,6-лутидина, как предполагают авторы, депротонирует катион-радикалы; образующиеся частицы окисляются повторно, давая ионы диарилнитрения, которые затем димеризуются с образованием диарилдигидрофеназина.

В ходе работы авторы выяснили, что реакционные пути катион-радикалов 4,4'-дизамещенных дифениламинов зависят от природы заместителей и силы основания. Для

диариламинов с акцепторными заместителями образуются только тетраарилгидразины (схема 8). Направлением реакции окисления диариламинов с нейтральными и донорными заместителями можно управлять. Сильные основания приводят к образованию тетраарилгидразинов, тогда как основания пиридинового ряда дают диарилдигидрофеназины.

Схема 8



Заключительная работа цикла [23] посвящена электрохимическому окислению моно-*пара*-замещенных дифениламинов в нейтральном ацетонитриле, а также в присутствии кислот и оснований. Объектами исследования были 9 диариламинов с заместителями различной электронной природы: от донорных  $-\text{NH}_2$  и  $-\text{OMe}$  до нитрогруппы.

Химические превращения катион-радикалов моно-*пара*-замещенных дифениламинов, образующихся при одноэлектронном окислении, схожи с таковыми для 4,4'-дизамещенных дифениламинов, описанными в работе [22]. Отличие состоит в том, что свободное *пара*-положение дает возможность C–C димеризации с образованием диарилбензидинов. В результате наблюдается конкуренция между C–N и C–C сочетанием. Более того, несимметричное замещение диариламинов ставит вопрос о хемоселективности образования диагилдигидрофеназинов, поскольку с комбинаторной точки зрения возможно несколько вариантов расположения заместителей. Этот вопрос остается без ответа. Авторы лишь приводят структуры продуктов, в которых заместители находятся в феназиновом ядре, а незамещенные кольца расположены при атоме азота. Точная структура продуктов не была определена, поскольку выводы были сделаны на основании спектров электронного поглощения.

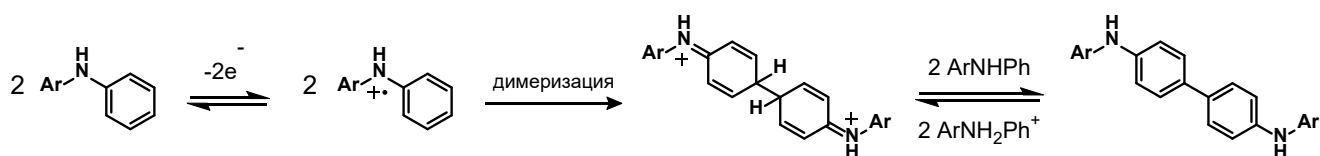
Проведенные спектроскопические эксперименты показали [22], что диарилбензидины образуются в результате сдвигания катион-радикалов диариламинов. Поэтому проведение электролиза в присутствии кислот, подавляющих диссоциацию катион-радикалов, приводит к реализации C–C сдвигания. В нейтральной среде наблюдается смесь

продуктов, состав которой определяется электронными эффектами заместителя. Если среда основная, то в ходе анодного окисления образуется большое количество диариламинильных радикалов, которые сдвигаются по атомам азота с образованием тетраарилгидразинов. Также показано, что, как и в случае 4,4'-дизамещенных дифениламинов, наличие электроноакцепторных заместителей затрудняет образование дигидрофеназинов и наблюдаются лишь продукты N–N сочетания – тетраарилгидразины.

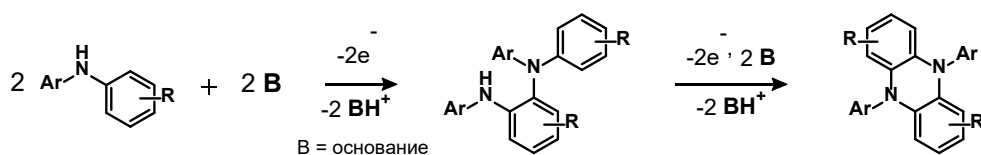
Важным результатом цикла работ [20–23] стало формулирование гипотез о механизмах димеризации окисленных форм диариламинов. Они приведены на схеме 9. Механизм, предложенный для реакции C–N сдвигания с образованием диарилдигидрофеназинов совпадает с предложенным ранее в работе [18]. Предложенные схемы упускают некоторые элементарные стадии, в том числе стадии образования связей, поэтому являются лишь хорошим начальным приближением для рассмотрения механизмов. Наше исследование показало, что ключевым интермедиатом являются диариламинильные радикалы, образование и дальнейшие превращения которых в этом цикле работ подробно не рассматривались.

Схема 9

Гипотеза о механизме образования диарилбензидинов

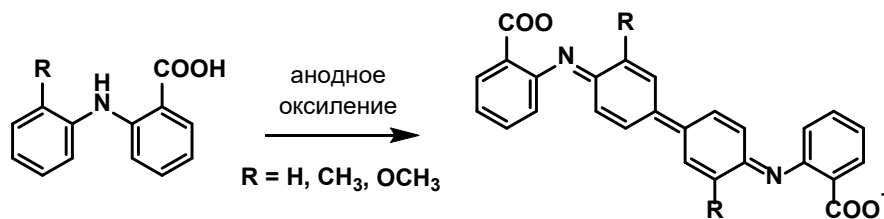


Гипотеза о механизме образования дидигидрофеназинов



Единственной работой, в которой изучали окисление диариламинов с двумя орто-заместителями в разных кольцах является работа [24]. Объектами были диариламины с –COOH заместителем в одном кольце и метильным или метокси-заместителем в другом. Анализ продуктов препаративного электролиза показал, что C–C сдвигание происходит между кольцами с донорными заместителями.

Схема 10



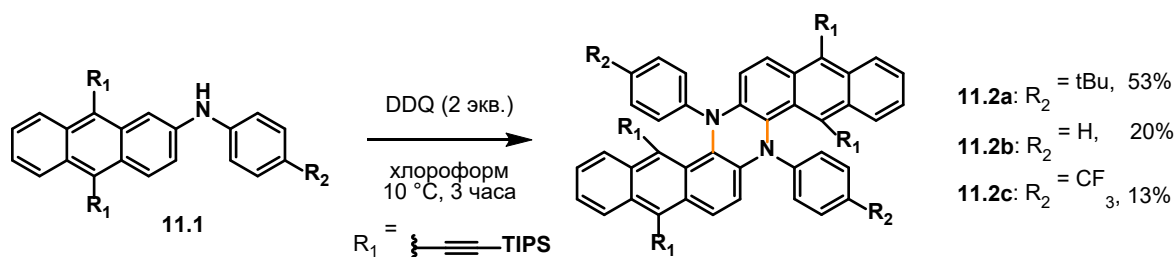
Подводя итог, можно сказать, что электрохимическое окисление диариламинов представлено в литературе небольшим числом работ. Имеющиеся статьи, принадлежащие периоду 1960–1970 годов, демонстрируют сложность и многообразие процессов окисления. Инструментарий, использованный в рассмотренных работах, не позволял проводить исчерпывающее изучение электрохимически-активируемых процессов. Очевидно, что в этой области не сформирована цельная картина, которая бы объясняла и предсказывала электрохимическое поведение диариламинов с различным типом замещения. Так, не поднимался вопрос о региоселективности образования феназинов из аминов с несимметричным замещением; не рассматривалось окисление 2,4'-дизамещенных дифениламинов. Механизмы химических превращений окисленных форм диариламинов, предложенные в рассмотренных работах, в ряде случаев оказались некорректными. Очевидно, что необходимо более тщательное рассмотрение, в том числе с привлечением современных теоретических и экспериментальных методов.

#### 2.1.1. Использование химических реагентов для окисления диариламинов

Ключевым процессом, запускающим окислительное сдвигание диариламинов, является одноэлектронное окисление. Этот процесс может быть осуществлен не только с помощью электрохимических техник, но также с использованием химических окислителей. В этом разделе представлен обзор работ последних лет по использованию химических реагентов для окислительного сдвигания диариламинов.

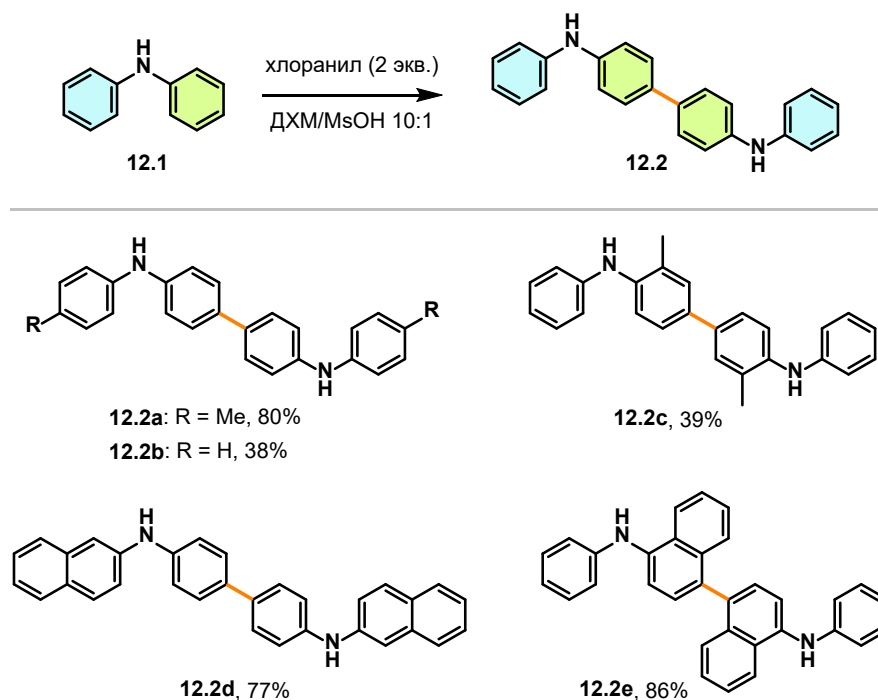
В работе [25] проводили окисление антраценилариламинов с помощью двух эквивалентов дихлордицианохинона (DDQ) (схема 11). Наличие пара-заместителей в арильных фрагментах субстратов **11.2a** и **11.2c** позволило направить реакцию по пути C–N сдвигания с образованием диарилдигидрофеназинов. Интересно, что в случае субстрата **11.2b** с незамещенным фенильным заместителем также получен продукт C–N сочетания.

Схема 11



Похожий метод был предложен в работе [26] для окислительного C–C сочетания диариламинов и арилалкиламинов (схема 12). В качестве окислительной системы авторы использовали 2 эквивалента хлоранила в смеси ДХМ/MeSO<sub>3</sub>H 10:1. Интересно, что производные альфа- и бета-нафтиламина дают продукты димеризации по разным фрагментам молекулы (**12.2d** и **12.2e**). В работе эта особенность никак не комментируется.

Схема 12

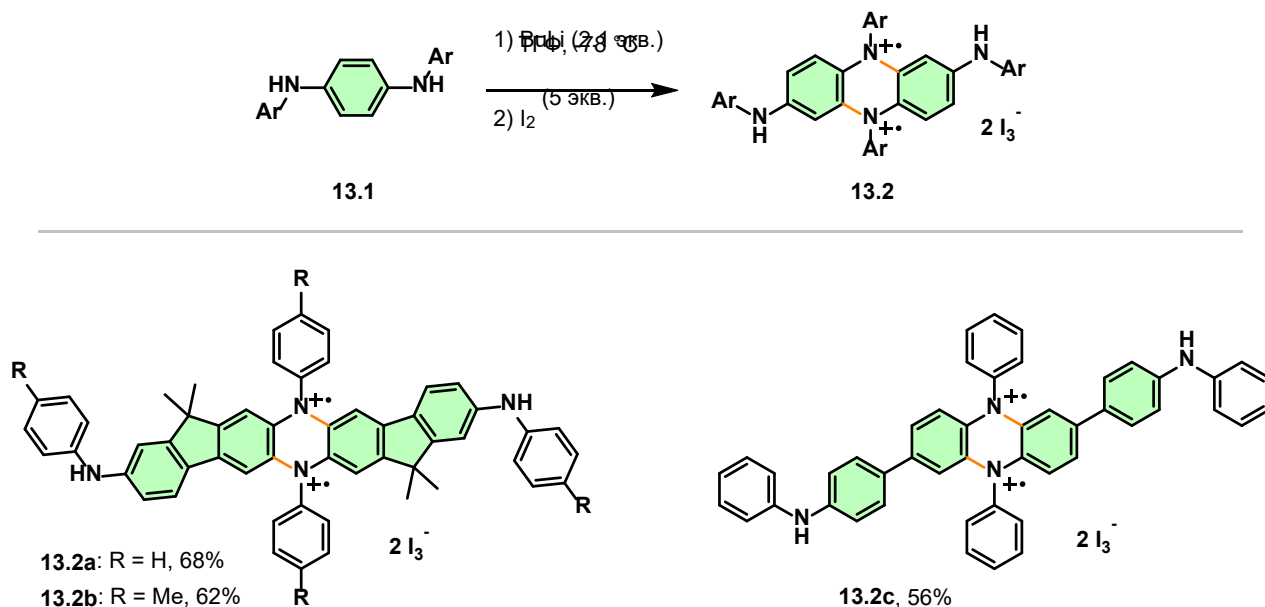


Авторы работы [26] предлагают механизм для разработанной реакции. Протонирование хлоранила усиливает его окисляющую способность; образовавшаяся частица окисляет ароматический амин. Димеризация двух катион-радикалов по свободным пара-положениям арильных заместителей и последующее депротонирование приводит к целевому продукту C–C сочетания.

Интересный подход к окислительному сдваиванию ариламинов был предложен в работе [27]. Он основан на последовательности депротонирование-окисление (схема 13). В качестве субстратов используются ароматические диамины, а продуктами являются

диарилдигидрофеназины в виде дикатион-дирадикалов. Авторы показали, что разработанный метод имеет довольно ограниченную применимость и годится только для донорных ароматических диаминов, в которых аминогруппы находятся в сопряжении через посредство пи-системы.

Схема 13



Из приведенных работ ясно, что использование химических окислителей для сдваивания диариламинов приводит к тем же продуктам, что и применение электрохимических методов. На текущий момент таких работ мало, и все они относятся к последнему десятилетию. Стоит отметить, что химическое окисление не является полной альтернативой электрохимии, а скорее может рассматриваться как комплементарный подход.

## 2.2. Практическое использование продуктов электрохимического окисления диариламинов

В предыдущей главе было показано, что электроокисление диариламинов может приводить к различным продуктам. Наиболее важные из них – N,N'-диарилбензидины и N,N'-диарилдигидрофеназины. Сочетание редокс-активности и люминесцентных свойств, а также широкие возможности для структурной модификации под конкретную задачу, привлекают внимание многих исследователей. В настоящем разделе мы рассмотрим некоторые примеры, демонстрирующие возможности практического применения этих соединений в различных областях.

### 2.2.1. *N,N'*-диарилбензидины

Подавляющее большинство описанных в литературе *N,N'*-диарилбензидинов являются полупродуктами для синтеза тетразамещенных бензидинов. Как правило, их получают арилированием незамещенного бензидина, поэтому они содержат два NH-фрагмента, которые можно в дальнейшем модифицировать введением алкильных и/или арильных заместителей. Именно такой путь часто используют для создания материалов для органической электроники [28–31]. Введение дополнительных ароматических фрагментов увеличивает возможности для настройки электронных свойств производных бензидинов, что позволяет более тщательно подходить к оптимизации таких параметров как редокс-потенциал, длина волны люминесценции, подвижность носителей заряда.

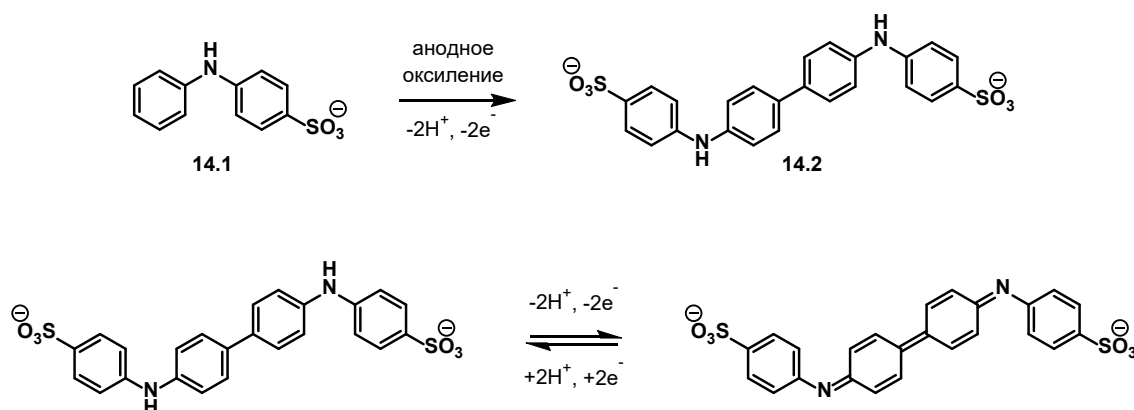
Упомянутые объекты – тетраарилбензидины – легко окисляются, образуя устойчивые редокс формы, отчего широко используются в качестве дырочно-транспортных материалов при создании OLED [32–39]. Спектр их приложений также включает фотодинамическую терапию [40], агрегационно-индуцированную эмиссию [41], фотовольтаику [42,43], а также использование в устройствах памяти [44].

Использование диарилбензидинов для синтеза тетраарилбензидинов является не единственной областью применения этих соединений. В литературе встречаются работы, посвященные именно диарилбензидинам как объектам изучения, однако такие примеры немногочисленны.

В работе [45] диарилбензидин **14.2** с двумя сульфогруппами в анионной форме был успешно использован в качестве редокс-активного катодного материала в проточной батарее [45]. Интересно отметить, что соединение было получено окислительным C–C сочетанием диариламина **14.1**, содержащего сульфогруппу в *para*-положении одного из фенильных колец. Модельное устройство на основе синтезированного диарилбензидина показало отличную устойчивость на протяжении 21 цикла заряда/разряда с выходом потока в диапазоне 95–100%, что является хорошим результатом, пригодным для практического использования.



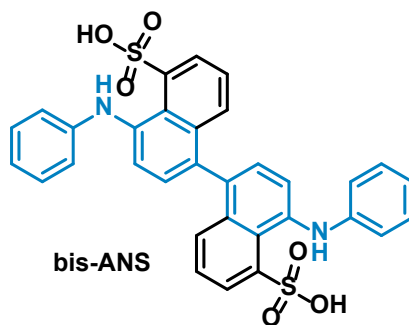
Схема 14



В работе [46] диарилбензидины использовали для создания супрамолекулярных ансамблей – мульти[2]ротаксанов с наночастицами золота. Для этого модифицировали атомы азота бензидина в составе комплекса с  $\beta$ -циклодекстрином. Полученные материалы продемонстрировали фотофизическую и редокс-активность.

Соединение **bis-ANS** (4,4'-дианилино-1,1'-бинафтил-5,5'-дисульфоновая кислота) активно применяется в качестве объекта, способного связываться с белками. Этот бензидин является активным люминофором, поэтому применяется в фундаментальных биохимических исследованиях, а также служит основой создания новых аналитических методов [47–52].

Схема 15



Существуют примеры использования диарилбензидинов для создания полимерных материалов. Так, конденсация дифенилбензидина с производными дифенилсульфона и бензофенона позволила получить донорно-акцепторные проводящие полимеры, обладающие электрохромными свойствами. Модельные устройства модуляции оптической плотности показали устойчивую работу на протяжении 450 циклов [53].

Проведенный обзор показывает, что N,N'-диарилбензидины и их производные находят применение в различных областях. Они востребованы для создания устройств хранения энергии и материалов органической электроники и находят применение в фундаментальных и прикладных биохимических исследованиях.

### 2.2.2. *N,N'*-диарилдигидрофеназины

Гетероциклический фрагмент в *N,N'*-диарилдигидрофеназинах является плоским [54] и содержит 16  $\pi$ -электронов, поэтому формально может рассматриваться как антиароматический. Это подтверждается и расчетными значениями NICS (*nucleus-independent chemical shifts*) [55]. Поэтому такие системы характеризуются относительно высоколежащими ВЗМО и низкими потенциалами окисления.

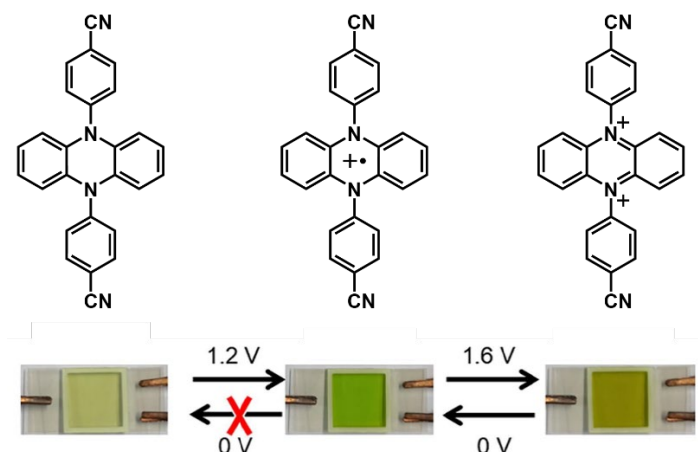
Окисление диарилдигидрофеназинов приводит к образованию устойчивых катион-радикалов и дикатионов [56]. Эта особенность оказалась очень востребованной при создании полностью органических батарей, в которых феназины играли роль катодных материалов [57,58]. Феназин с двумя анионными карбоксилатными группами использовали в качестве универсального электродного материала в симметричной органической батарее [59] (рисунок 1). Полимерные материалы на основе диарилдигидрофеназинов широко используются в качестве катодных материалов в современных метал-ионных аккумуляторах [60–63].



Рисунок 1. Схематическое изображение симметричной органической батареи, в которой электродным материалом является диарилдигидрофеназин. Рисунок взят из статьи [59].

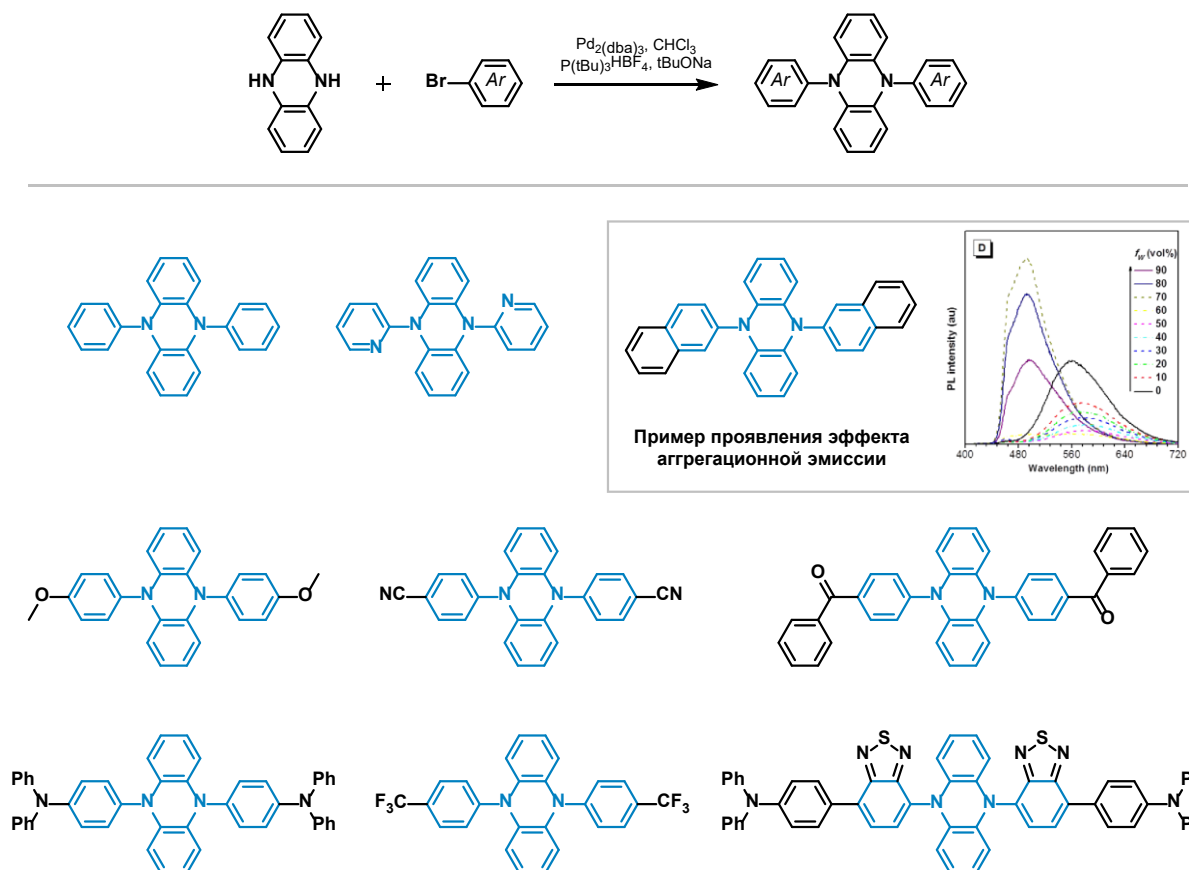
Способность диарилдигидрофеназинов обратимо окисляться с образованием устойчивых редокс-форм легла в основу создания электрохромного устройства [64]. Катион-радикалы феназинов обладают интенсивным поглощением в видимой области, в то время как нейтральная форма почти бесцветна. Циклирование потенциала в определенном диапазоне позволяет обратимо переключать оптические свойства (схема 16).

Схема 16



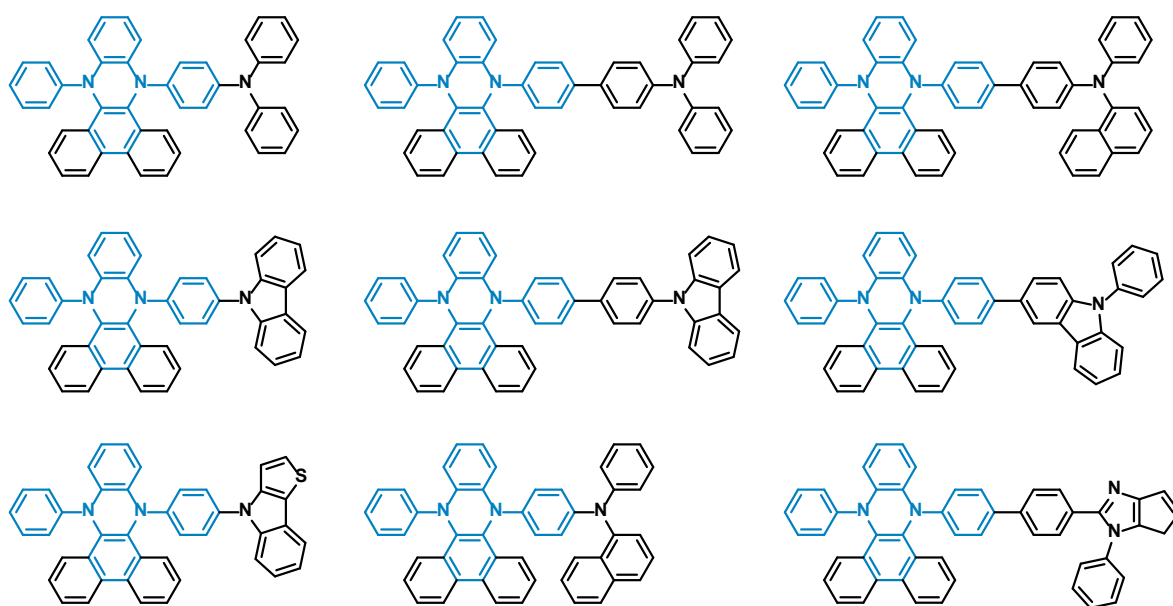
В работе [65] провели синтез и систематическое исследование девяти люминофоров на основе диарилдигидрофеназинов (схема 17), продемонстрировав их склонность к агрегационно-индуцированной эмиссии. Соединения продемонстрировали люминесценцию как в пленках, так и в растворе с длинами волн в диапазоне 450–650 нм. В работе подчеркивается важность эффекта агрегации для повышения эффективности генерации активных форм кислорода и свободных радикалов. Авторы полагают, что это происходит за счет уменьшения вклада безызлучательной внутренней конверсии возбужденных форм люминофоров из-за эффектов кристаллической упаковки.

Схема 17



Благодаря своей способности к одноэлектронному обратимому окислению и низким потенциалам окисления диарилдигидрофеназины находят применение в качестве дырочно-транспортных материалов. Так, в работе [66] исследовали серию соединений, содержащих диарилдигидрофеназиновый каркас с расширенной ароматической системой (схема 18). Показано, что энергия ВЗМО для них находится в диапазоне  $-4.83 \div -5.08$  эВ, что хорошо соответствует уровню Ферми анода, применяемого для создания OLED – стекла с покрытием из оксида индия-олова. Авторы сконструировали модельный OLED, который показал достойные выходные характеристики, что свидетельствует о хорошей дырочной проводимости материала и его стабильности.

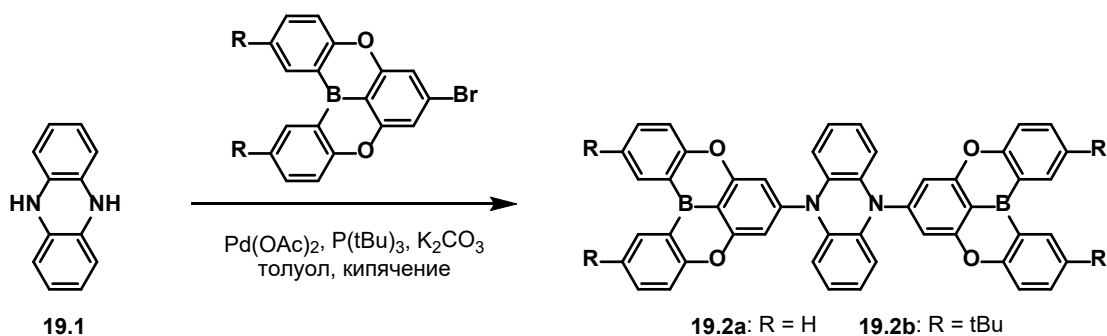
Схема 18



Уникальная электронная структура диарилдигидрофеназинов определяет их необычные фотофизические свойства. Они относятся к редкому классу люминофоров, для которых наблюдается замедленная флуоресценция (*TADF*, *thermally activated delayed fluorescence*). Соединения, демонстрирующие этот эффект, могут использоваться в качестве фоторедокс-катализаторов [67,68] и применяться в фотодинамической терапии [69], а их использование в OLED третьего поколения является трендом последнего десятилетия [70–74].

В литературе встречается много примеров использования диарилдигидрофеназинов в качестве электролюминесцентных TADF-материалов для органических светодиодов [75–80]. Например, в одной из работ дигидрофеназиновое ядро легло в основу молекул с архитектурой «акцептор – донор – акцептор» [76]. Соединения были получены арилированием незамещенного дигидрофеназина **19.1** по реакции Бухвальда-Хартвига (схема 19). Роль акцепторного фрагмента выполнял каркас на основе трифенилборана. Модельный OLED на основе соединения **19.2b** показал внешнюю эффективность 30%, что является очень высоким результатом.

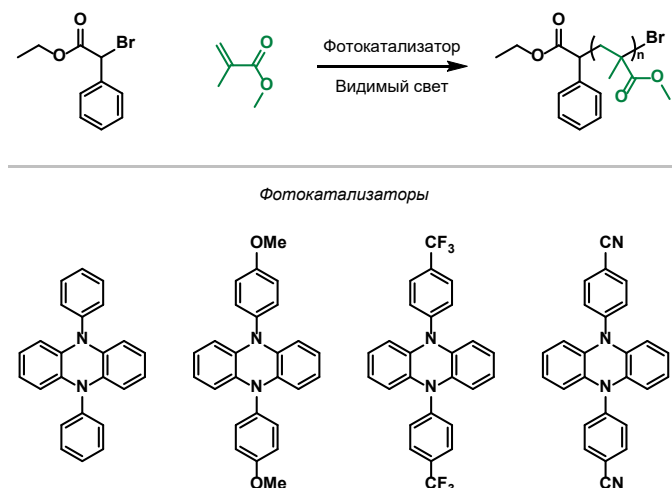
Схема 19



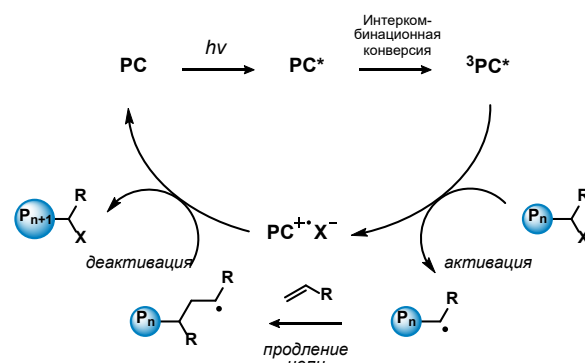
Подводя итог, можно сказать, что диарилдигидрофеназины находят реальное применение в устройствах молекулярной электроники как электролюминесцентные и дырочно-транспортные материалы.

Сочетание фото- и редокс-активности создает предпосылки и для применения диарилдигидрофеназинов в органическом фотокатализе в качестве восстанавливающих фоторедокс-катализаторов: потенциалы окисления возбужденных состояний лежат в диапазоне  $-2,35 \div -2,05$  В отн. НКЭ. Однако на сегодняшний день эта область малоизучена. Исследование фоторедокс-активности феназинов начато совсем недавно, в 2016 году. Есть серия публикаций Мияке и соавторов, в которой показана возможность использования этих соединений в фотоинициируемой радикальной полимеризации (схема 20) [81–85]. Роль фотокатализатора в этой реакции состоит в том, что его возбужденная форма восстанавливает алкилбромид. Образовавшийся радикал запускает реакцию полимеризации метилметакрилата; обрыв цепи происходит, когда окисленная форма катализатора реагирует с концом активной цепи. Использование органических катализаторов вместо традиционных металлокомплексных в этом процессе явилось большим преимуществом, поскольку отсутствует необходимость очищать полимер от загрязнений металлами для биомедицинских применений [86]. Исследователи показали, что в качестве источника излучения можно использовать солнечный свет.

Схема 20



Механизм фотоинициируемой радикальной полимеризации



Помимо указанных работ по полимеризации, есть всего две публикации, в которых исследованы фоторедокс-каталитические процессы с участием диарилдигидрофеназинов. В работе [87] проводили исследование фотофизических свойств N,N'-бис(2-нафтил)дигидрофеназина и тестировали его в качестве фоторедокс-катализатора в реакциях радикального трифторалкилирования алкенов и донорных ароматических соединений, а также в реакции никель-катализируемого C–N сочетания алифатических аминов и арилбромидов (схема 21). В обоих случаях источником излучения были светодиоды белого света. Временноразрешенная спектроскопия поглощения показала наличие TADF-эффекта у этого соединения: время жизни возбужденного состояния составило 4 микросекунды. В работе [88] использовали тот же фотокатализатор для генерации органических доноров гидрид-иона. В этом процессе возбужденная форма катализатора также играла роль одноэлектронного восстановителя (схема 22). Независимые измерения времени жизни возбужденного состояния фотокатализатора подтвердили результаты работы [87] – величина составила 4 мкс.

Схема 21

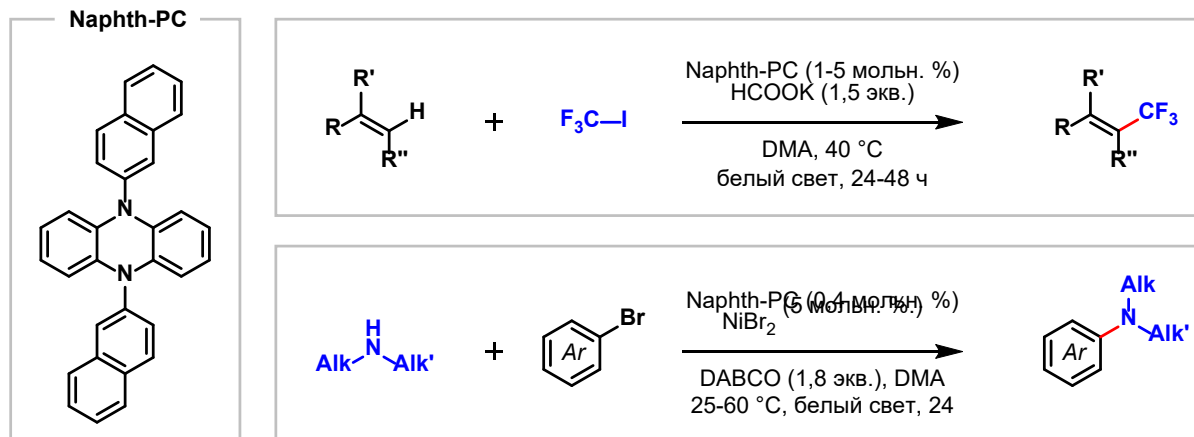
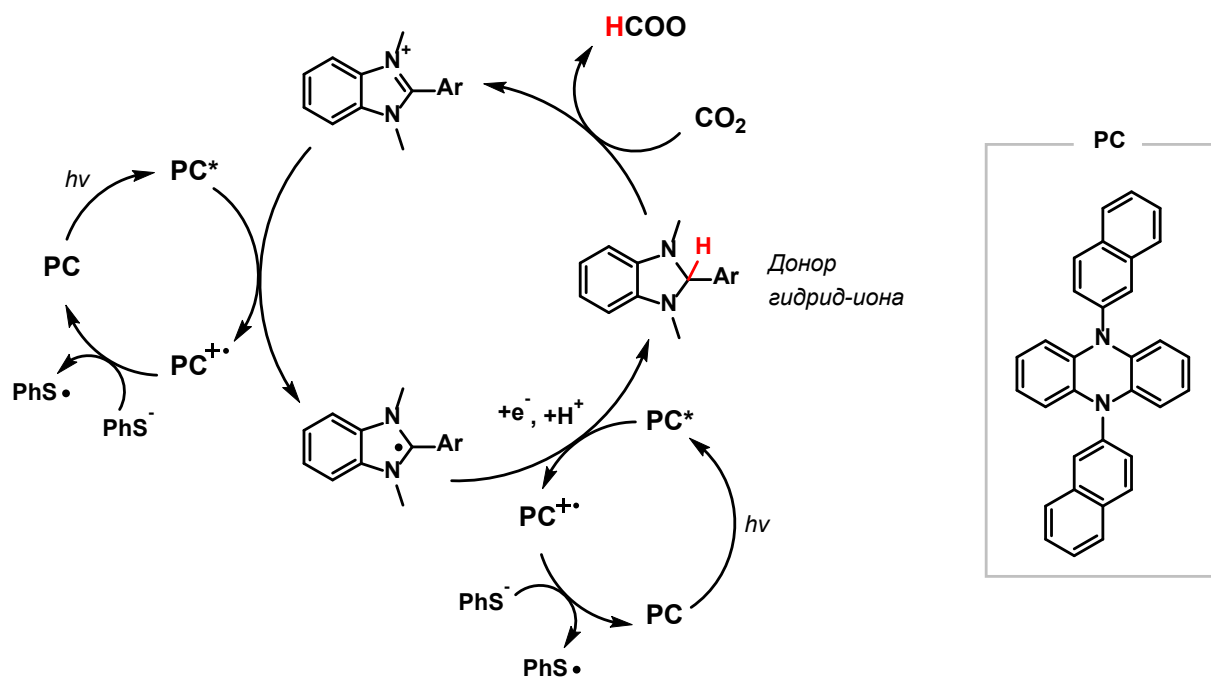


Схема 22



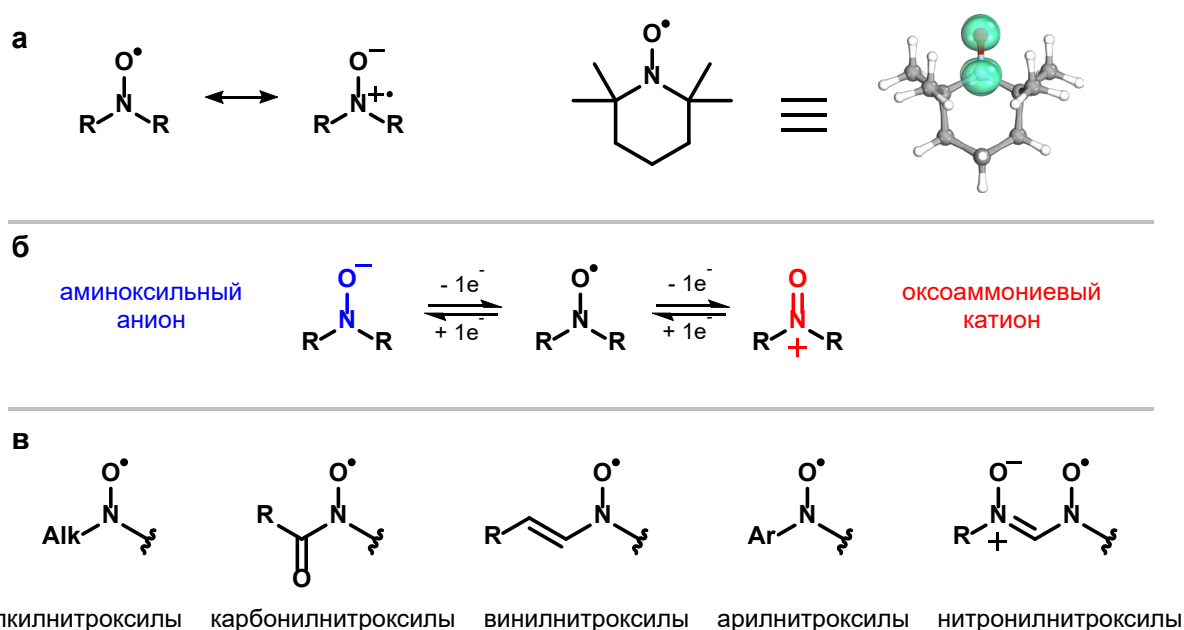
Рассмотренные выше публикации демонстрируют, что диарилдигидрофеназины весьма перспективны для фоторедокс-катализа. Важно отметить, что они относятся к классу восстанавливающих фотокатализаторов, поскольку являются сильными восстановителями в возбужденном состоянии. Представители этого класса гораздо более редки, чем окисляющие фотокатализаторы, поэтому дальнейшее развитие этого направления, как в плане расширения круга превращений, так и тестирования новых разнообразно модифицированных диарилдигидрофеназинов, открывает большие перспективы и весьма актуально.

Необходимо также подчеркнуть, что во всех представленных выше примерах использовались диарилдигидрофеназины без заместителей в гетероциклическом фрагменте. Между тем, именно на этом фрагменте локализована большая часть ВЗМО, и введение в него групп с различными электронными эффектами может оказать существенное влияние на фотофизические и электрохимические свойства. Как было показано в предыдущем разделе, электрохимическое окисление замещенных диариламинов позволяет получать диарилдигидрофеназины с различными заместителями в феназиновом фрагменте. В связи с этим, электросинтез новых диарилдигидрофеназинов, изучение их фотофизических и электрохимических свойств на предмет соответствия требованиям для фоторедокс-катализаторов и органических полупроводников представляет несомненный интерес.

### 2.3. Диарилнитроксильные радикалы

Еще одним практически важным продуктом окислительной конверсии диариламинов являются нитроксильные радикалы. Нитроксильные радикалы являются стабильными NO-центрированными радикалами. Их устойчивость достигается в первую очередь за счет термодинамических факторов. Неспаренный электрон локализован на антисвязывающей орбитали связи N–O, что приводит к образованию двухцентровой трехэлектронной связи [89,90]. В результате спиновая плотность в равной степени локализована на атомах азота и кислорода (схема 23, а).

Схема 23



Помимо локализации неспаренного электрона, N–O фрагмент несет еще одну важную для нитроксильных функцию – он обуславливает их электрохимическую активность. Нитроксильные радикалы способны к одноэлектронному окислению и восстановлению по N–O фрагменту с образованием оксоаммониевых катионов и аминоксильных анионов соответственно [91] (схема 23, б). Эти редокс-формы, в отличие от радикальной, не всегда являются устойчивыми. Вопрос о стабилизации упомянутых форм известен еще со времен изучения одного из первых нитроксильных – 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-N-оксида (ТЕМПО), восстановленная (анионная) форма которого неустойчива в растворе [92,93]. Проблема стабилизации редокс-форм нитроксильных различного типа остается актуальной по сей день.

Нитроксильные радикалы традиционно разделяют на подклассы, отличающиеся природой заместителей при атоме азота. Так, выделяют нитронилнитроксилы, алкилнитроксилы, карбонилнитроксилы, винилнитроксилы и арилнитроксилы (схема 23, в). Для разных классов



характерны разные подходы к синтезу и различные сферы практического использования. Наиболее изученными и широко используемыми являются алкилнитроксильные радикалы. Они находят применение в качестве радикальных ловушек [94], спиновых меток [95,96], антиоксидантов и биомиметиков [97–101], а также в органическом синтезе как катализаторы [102–106] или медиаторы окисления спиртов [107] с помощью  $O_2$  [108–110], NaOCl [111,112], oxone [113],  $I_2$  [114] или соединениями йода(III) [112,115].

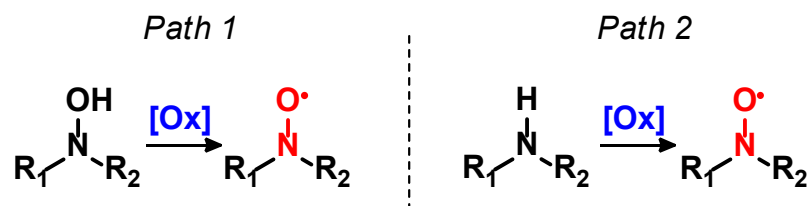
Настоящий обзор сфокусирован на диарилнитроксилах – нитроксильных радикалах с двумя арильными заместителями. В литературе описано значительно меньше представителей этого подкласса по сравнению с алкилнитроксилами. Между тем, они предоставляют большие возможности для направленного структурного дизайна. Модификация структуры диарилнитроксилов оказывает непосредственное влияние на N–O фрагмент, который отвечает за многие аспекты практического применения. Введение заместителей в бензольные кольца, находящиеся в сопряжении с N–O группой, может приводить к стерическому и электронному взаимодействию с этим фрагментом, меняя электрохимическое поведение и стабильность редокс-форм диарилнитроксила.

Одной из задач настоящей работы является дизайн и синтез диарилнитроксильных радикалов, способных существовать в трех редокс-состояниях (катион, радикал, анион). В связи с этим, ниже проанализированы подходы к синтезу нитроксильных радикалов, дан обзор основных принципов молекулярного дизайна, направленных на стабилизацию редокс-форм диарилнитроксилов, а также показаны некоторые аспекты их практического использования в фото- и редокс-переключаемых системах.

### 2.3.1. Синтез диарилнитроксильных радикалов

В настоящее время существуют два основных синтетических подхода к нитроксильным радикалам. Это окисление соответствующих N,N-дизамещенных гидроксиламинов (схема 24, путь 1) и аминов (схема 24, путь 2).

Схема 24

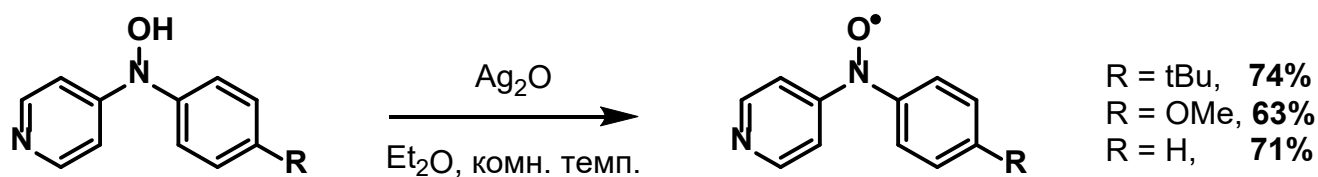


Гидроксиламины, как правило, менее доступны чем соответствующие амины; это особенно характерно для N,N-диарил производных. Поэтому первый метод применяется редко, в основном для синтеза диалкил-замещённых нитроксильных радикалов из

диалкилгидроксиламинов. Роль окислителей обычно выполняют неорганические соединения: азотистая кислота [116], гексацианоферрат(III) калия [117], молекулярный кислород [118,119], диоксид свинца [120] и надкислоты [121]. Выходы в реакциях варьируются от умеренных до количественных.

Окисление диарилгидроксиламинов до нитроксильных радикалов все же встречается, однако такие примеры единичны [122,123]. Например, в работе [123] получали серию 4-пиридиларилнитроксильных радикалов путем окисления оксидом серебра соответствующих гидроксиламинов (схема 25). Реакция протекает с хорошими выходами.

Схема 25

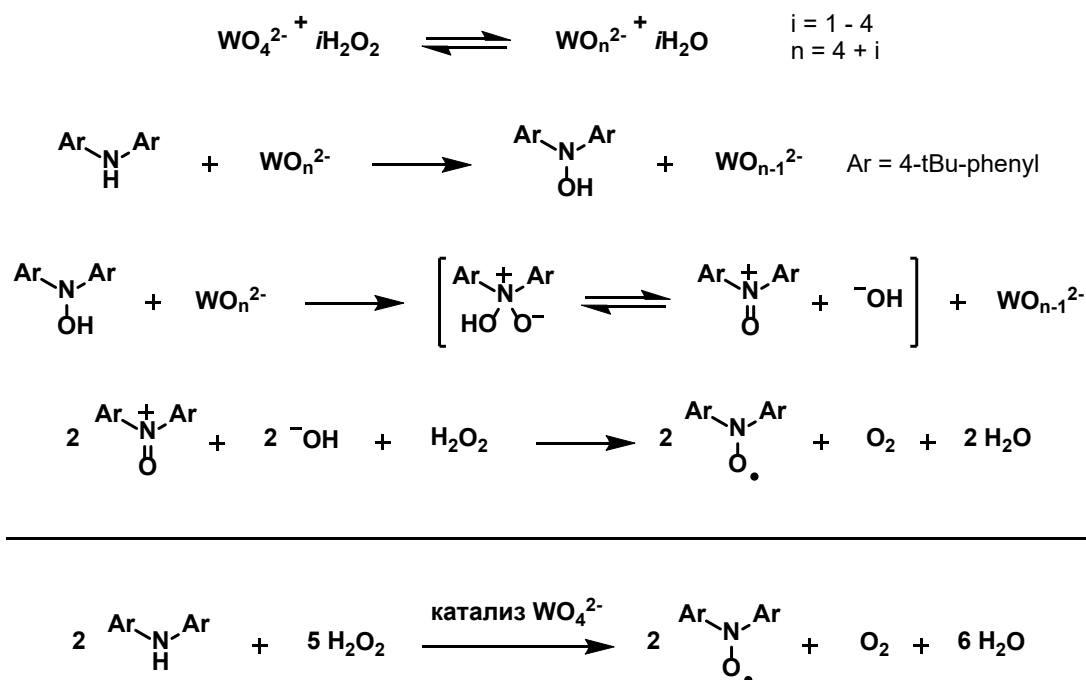


Второй подход, основанный на окислении вторичных аминов (схема 24, путь 2), используется для синтеза нитроксидов гораздо чаще. Он подходит как для получения диалкилзамещенных нитроксильных радикалов, так и для их диарильных аналогов. В настоящем обзоре мы подробно остановимся на синтезе диарилнитроксидов.

Голубев и Сень [124] проводили окисление 4,4'-ди-*tert*-бутилдифениламина действием смеси  $H_2O_2/Na_2WO_4$  и исследовали механизм этой реакции. Реакцию проводили в достаточно жестких условиях: кипячение в метаноле в течение нескольких часов. Несмотря на это, целевой радикал был получен с отличным выходом 80%.

В работе предложен механизм окисления дизамещенных аминов в нитроксильные радикалы. По мнению авторов, окислителями являются пероксвольфраматы-ионы  $WO_n^{2-}$  ( $n = 5 - 8$ ), генерируемые непосредственно в реакционной смеси из  $H_2O_2$  и  $WO_4^{2-}$ . Пероксид водорода реагирует с вольфраматы-ионами быстрее, чем с диариламином, и, таким образом, вольфраматы играют роль медиаторов в этой реакции.

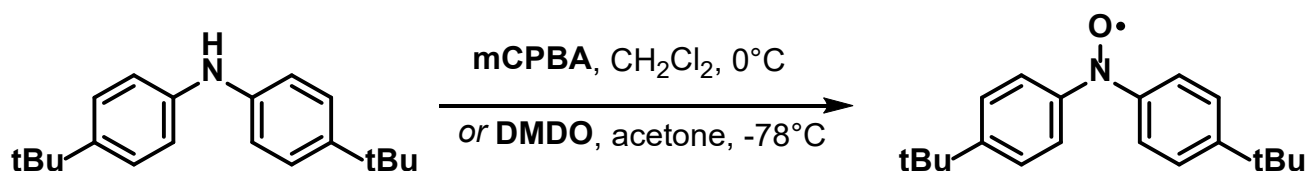
Схема 26



Согласно предложенному механизму, промежуточным продуктом в череде превращений является гидроксилламин. Авторы установили присутствие этого интермедиата в реакционной смеси методом ВЭЖХ. Далее он окисляется в оксоаммониевый катион, который при восстановлении образует целевой нитроксильный радикал.

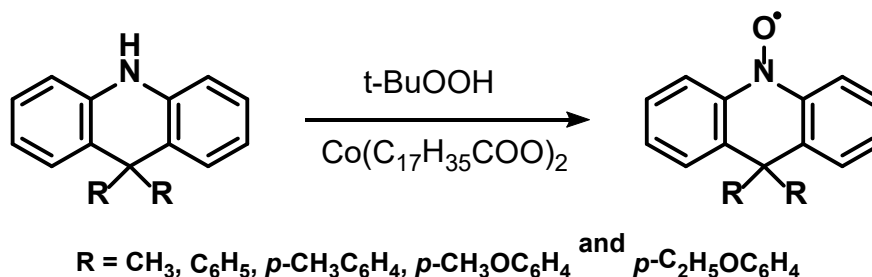
Райца и соавторы использовали *мета*-хлорнадбензойную кислоту (mCPBA) и диметилдиоксиран (DMDO) для окисления 4,4'-ди-*трет*-бутилдифениламина [125]. Сравнение эффективности методов показало, что оба метода приводят к образованию целевого радикала с выходами около 60% (схема 27). Особенности методов являются низкие температуры реакции и наличие инертной атмосферы, что снижает их синтетическую привлекательность. Преимуществом является время реакции, которое составляет 30-60 минут.

Схема 27



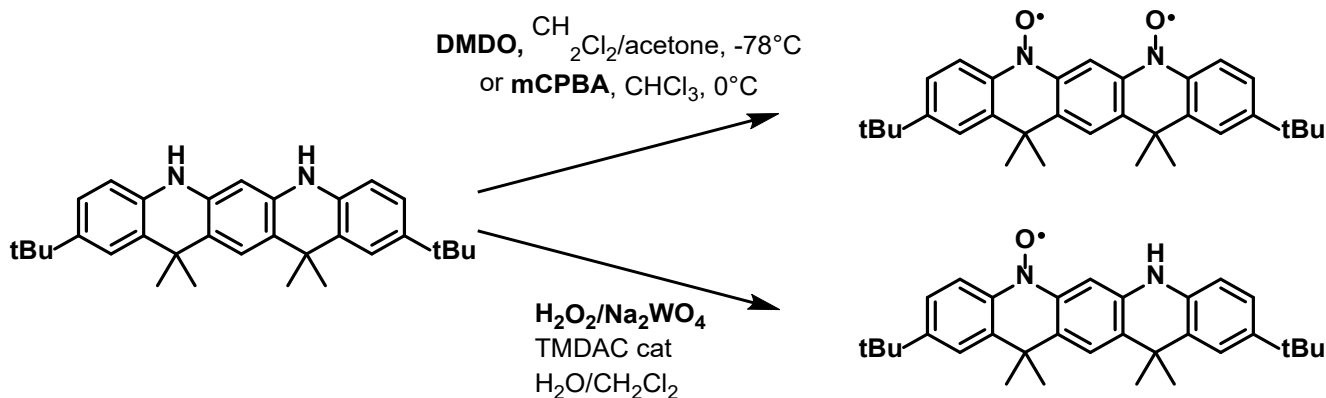
Розанцев и соавторы исследовали окисление мостиковых диариламинов [126]. В работе показано, что в случае таких субстратов смесь  $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  является неэффективной. Нитроксильные радикалы удалось получить лишь при использовании более сильной окислительной смеси – *трет*-бутилгидроперекиси в присутствии каталитических количеств стеарата кобальта (схема 28).

Схема 28



Рассмотренные методы окисления являются основными для синтеза диарилнитроксильных радикалов из аминов. Их объединяет природа окислителей – все они являются соединениями с электрофильным атомом кислорода. Сравнение трех подходов применительно к одному субстрату проводили в работе [127]. Необычно то, что субстратом являлся сопряженный диамин на основе мета-фенилендиамина. Исследование показало, что при окислении DMDO (4-8 экв.) при температурах от  $-40^\circ\text{C}$  до  $-78^\circ\text{C}$  выход целевого нитроксильного дирадикала составил  $\sim 10\%$ . Использование в качестве окислителя mCPBA (6 экв.) приводит к 20% выходу дирадикала (схема 29). Основными побочными реакциями являются окисление центрального бензольного кольца и реакция Байера-Виллигера.

Схема 29

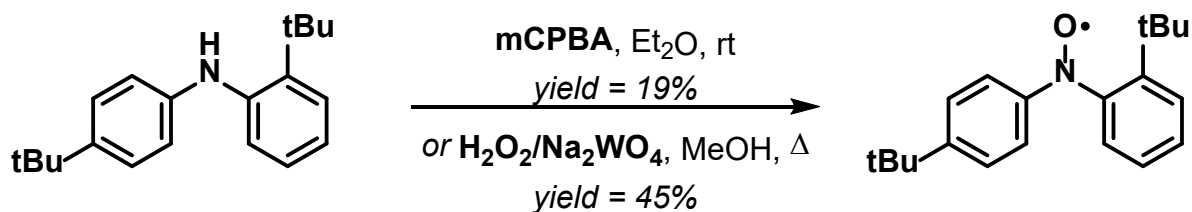


Окисление действием пероксида водорода и вольфрамата натрия проводили по модифицированной методике: двухфазная система вода – хлористый метилен и межфазный катализатор. Такой подход привел к продукту моноокисления, который был выделен в количестве 30% от теоретического.

В рассмотренных работах субстратами являлись диариламины с электронодонорными заместителями, в которых отсутствовало стерическое экранирование аминогруппы. Введение объемных орто-заместителей и/или электроноакцепторных заместителей значительно сказывается на эффективности синтеза нитроксильных радикалов. Так, Магдесиева и соавторы в

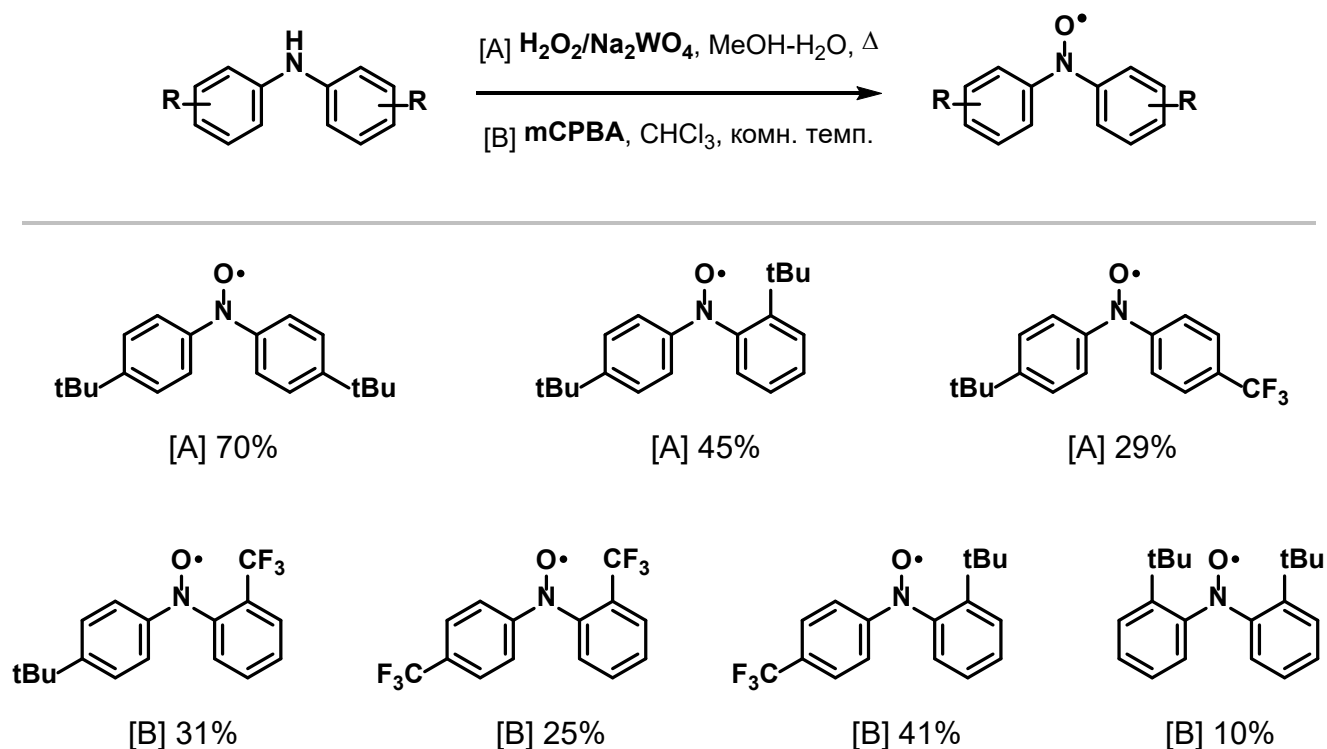
качестве субстрата использовали диариламин с объемным *трет*-бутильным заместителем в *орто*-положении к аминогруппе [128] (схема 30). Окисление системой  $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  привело к целевому радикалу с выходом 45%; реакцию проводили при кипячении с обратным холодильником в течение 12 часов. Использование 1.5 эквивалентов *m*CPBA оказалось менее эффективным – выход составил 19%, однако реакцию проводили в течение 2 часов при комнатной температуре. Из сравнения с ранее представленными работами можно заключить, что наличие такого объемного *орто*-заместителя как *трет*-бутил существенно снижает выходы в реакциях окисления диариламинов в нитроксильные радикалы.

Схема 30



Наличие электроноакцепторных заместителей также негативно сказывается на эффективности окисления. Магдесиева и соавторы [129] синтезировали серию диарилнитроксидов, содержащих *трет*-бутильную и трифторметильную группу используя  $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  либо *m*CPBA (схема 31). Окисление первым методом привело к образованию *трет*-бутил-замещенных радикалов с выходами 45-70%. При использовании этого окислителя для  $\text{CF}_3$ -замещенных диариламинов целевые радикалы получены не были. В этих случаях использование более сильного окислителя – *m*CPBA – позволило получить нитроксиды с выходами 25-40%. Отдельного внимания заслуживает диарилнитроксид с двумя *орто-трет*-бутильными заместителями, который также удалось получить только при использовании *m*CPBA с выходом 10%. В этом случае пространственное экранирование аминогруппы значительно замедляет окисление.

Схема 31

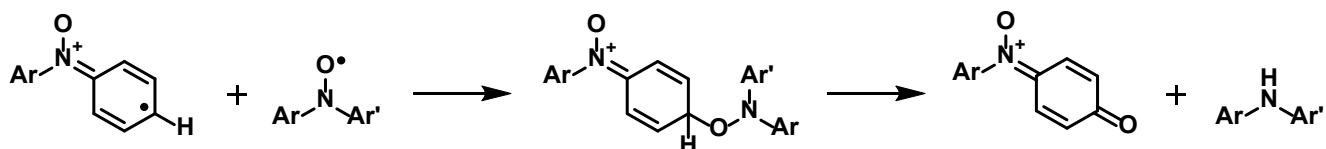


Таким образом, наиболее удобным способом синтеза диарилнитроксильных радикалов является окисление соответствующих диариламинов. В виду того, что в литературе присутствует мало данных об окислении диариламинов, нельзя сделать однозначный выбор в пользу одного из реагентов. Склонность диариламинов окислению определяется электронной плотностью на атоме азота, поэтому в случае донорных диариламинов целесообразно использовать более слабые окислители ( $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ) для повышения селективности реакции, а для аминов с акцепторными заместителями оптимальным будет использование более сильных окислителей.

### 2.3.2. Принципы молекулярного дизайна устойчивых диарилнитроксидов

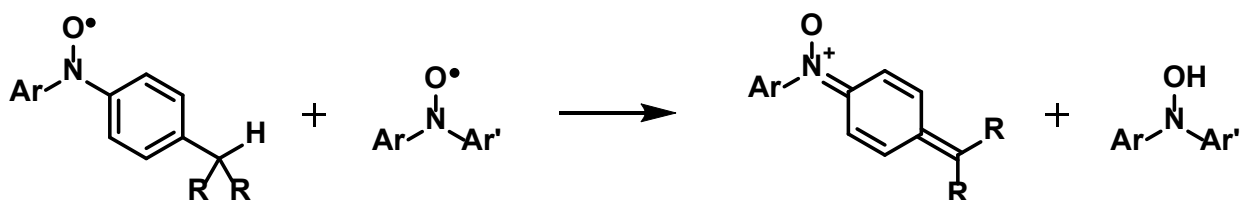
Диарилнитроксильные радикалы предоставляют широкие возможности для структурной модификации. Наличие в них двух арильных заместителей играет двоякую роль. С одной стороны, наличие бензольных колец, соединенных с атомом азота, способствует делокализации неспаренного электрона и, тем самым, повышает термодинамическую стабильность. С другой стороны, новые места локализации спина могут являться новыми реакционными центрами. Так и происходит в случае незамещенного дифенилнитроксильного радикала, который оказывается неустойчив в растворе [130,131]. Основной реакцией гибели этого радикала является бимолекулярная реакция диспропорционирования, приводящая к потере радикальной природы (схема 32).

Схема 32



Главной причиной протекания указанной реакции является наличие спиновой плотности на незамещенном *para*-углероде. Блокирование этих позиций заместителями приводит к стабилизации нитроксидов. Таким способом был получен первый представитель стабильных диарилнитроксидов – 4,4'-ди-*трет*-бутилдифенилнитроксид [132]. Важным требованием для вводимых заместителей является отсутствие  $\alpha$ -атомов водорода, поскольку они могут отщепляться другой молекулой нитроксидов (схема 33).

Схема 33



Альтернативным способом избежать реакции диспропорционирования, показанной на схеме 32, является выведение из сопряжения с N–O фрагментом бензольного кольца со свободным *para*-положением. Эта идея была предложена и реализована Магдесиевой и соавторами в работе [128]. Авторы получили первый стабильный диарилнитроксильный радикал со свободным *para*-положением. Выведение бензольного кольца из сопряжения достигалось за счет стерического отталкивания N–O группы и объемного *орто*-заместителя (рисунок 2). Отсутствие спиновой плотности бензольном кольце, выведенном из сопряжения, было подтверждено спектроскопией ЭПР. При этом важно, чтобы во втором кольце, находящемся в сопряжении с нитроксильной группой, *para*-положение было заблокировано заместителем.

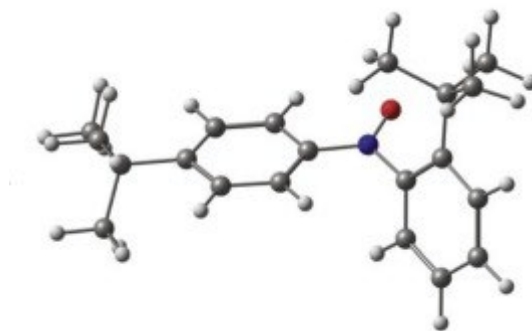


Рисунок 2. Пространственное строение первого диарилнитроксильного радикала со свободным *para*-положением. Рисунок взят из статьи [128].

Работы [129,133] являлись продолжением этого исследования. Авторы показали, что разработанный принцип носит общий характер: получены четыре новых представителя устойчивых диарилнитроксидов со свободным *пара*-положением. Это семейство 2,4'-дизамещенных радикалов получило название «скрученные» диарилнитроксиды из-за своей искаженной геометрии обусловленной стерическим отталкиванием N–O группы и объемного *орто*-заместителя. Проведенное в работе [133] квантово-химическое исследование спиновой плотности «скрученных» нитроксидов подтвердило отсутствие делокализации неспаренного электрона по кольцу, выведенному из сопряжения.

Еще одна идея, реализованная в работах [129,133] – это введение заместителей, обладающих противоположными электронными эффектами. Диарилнитроксиды, содержащие в разных кольцах донорные и акцепторные заместители, можно отнести к радикалам пушпульного (или каптодативного) типа, для которых известно, что они отличаются повышенной устойчивостью [134,135]. В результате, Магдесиевой и соавторами [129,133] была получена широкая серия диарилнитроксидов с разнообразным пространственным и электронным строением, и все они оказались устойчивыми.

Многие аспекты практического использования нитроксильных радикалов связаны с их редокс-активностью. Нитроксиды являются многообещающими кандидатами на роль редокс-активных амбиполярных материалов для органических «бесполюсных» (симметричных) батарей, в которых анодное и катодное пространство занимает одно и то же соединение, но в разных редокс-состояниях [136,137]. Ключевым требованием для таких материалов является устойчивость в трех редокс-состояниях. В этом контексте диарилнитроксиды имеют существенные преимущества по сравнению с алкильными аналогами. Во-первых, факторы, обуславливающие термодинамическую стабилизацию радикальной формы диарилнитроксидов, работают и для их редокс-форм. В оксоаммониевом катионе стабилизация происходит за счет +M-эффекта фенильных заместителей при N–O фрагменте. В анионной форме роль бензольных колец заключается в делокализации электронов ВЗМО и, как следствие, снижении основности аниона. Во-вторых, варьирование электронных эффектов заместителей в диарилнитроксидах позволяет настраивать редокс-потенциалы и величину электрохимического окна, что влияет на выходные параметры предполагаемого устройства.

Интересной особенностью «скрученных» диарилнитроксильных радикалов с донорным и акцепторным ароматическим кольцом является возможность динамической стабилизации противоположно заряженных редокс-состояний. Квантово-химическое исследование [133] трех редокс-форм (анионной, радикальной, катионной) замещенных диарилнитроксидов показало, что изменение зарядового состояния N–O группы меняет значения двугранных углов между N–



О фрагментом и бензольными кольцами [133]. Иначе говоря, для разных редокс-форм наблюдается разная степень сопряжения пары электронов азота и  $\pi$ -системы колец. Так, например, в донорно-акцепторных «скрученных» нитроксилах при восстановлении увеличивается степень сопряжения  $N-O^-$  фрагмента с акцепторным кольцом, что способствует стабилизации анионной формы. В катионной же форме, напротив, более эффективным становится сопряжение с донорным кольцом.

Еще одной интересной особенностью «скрученных» *орто*-замещенных диарилнитроксилов является существенное расширение электрохимического окна  $\Delta E$  ( $\Delta E = E_{Ox} - E_{Red}$ ) по сравнению с тем значением, которое наблюдается в *пара*-замещенных изомерах с тем же набором заместителей (структура которых почти планарна).

Таким образом, существующие на сегодняшний день подходы к молекулярному дизайну диарилнитроксилов позволяют получать устойчивые радикалы с настраиваемыми свойствами. Электронные эффекты и положение заместителей в бензольных кольцах определяют склонность к диспропорционированию, отрыву атома водорода, характер распределения спиновой плотности, электрохимические свойства. Работы, посвященные структурной модификации диарилнитроксилов, весьма немногочисленны, поэтому очевидно, что потенциал этих соединений остается недостаточно исследованным. Учитывая широкий спектр возможных приложений диарилнитроксилов в области редокс-медиаторов, антиоксидантов, амбиполярных редокс-активных материалов и молекулярных магнитов, дальнейшие исследования по их модификации и оптимизации представляют собой важное научное направление. Вместе с этим, перспективным направлением является исследование влияния различных функциональных групп на стабилизацию редокс-форм диарилнитроксильных радикалов.

### 2.3.3. Практическое использование диарилнитроксильных радикалов

Нитроксильные радикалы поглощают свет в видимой области. Наличие длинноволновой полосы в электронном спектре поглощения обусловлено электронным переходом ВЗМО-ОЗМО. Направленный молекулярный дизайн нитроксилов позволяет не только настраивать их электрохимические параметры, но и управлять разницей в энергиях ВЗМО и ОЗМО, то есть влиять на интенсивность и энергию электронных переходов. Сочетание фото- и редокс-активности делает их интересными объектами фундаментальных исследований и предоставляет преимущество при создании multifunctional устройств. В соответствии с задачами настоящего диссертационного исследования необходимо рассмотреть работы, посвященные созданию фото-/ редокс-переключаемых систем (медиаторов) на основе нитроксильных радикалов.

На текущий момент в литературе отсутствуют работы по использованию диарилнитроксильных радикалов в рамках обозначенной тематики. Однако существуют примеры использования смешанных алкиларилнитроксидов, поэтому в текущем разделе будет рассмотрен именно этот класс соединений.

В работе [138] использовали нитроксил на основе пирена для флуоресцентного детектирования сероводорода (рисунок 3). Главной идеей является то, что в нитроксильном радикале происходит гашение флуоресценции за счет внутримолекулярного фотоиндуцированного переноса электрона. Реакция с  $\text{H}_2\text{S}$  восстанавливает N–O фрагмент до аминогруппы, что вызывает разгорание флуоресценции. Недостатком работы является то, что описанный сенсор переключается однократно и необратимо.

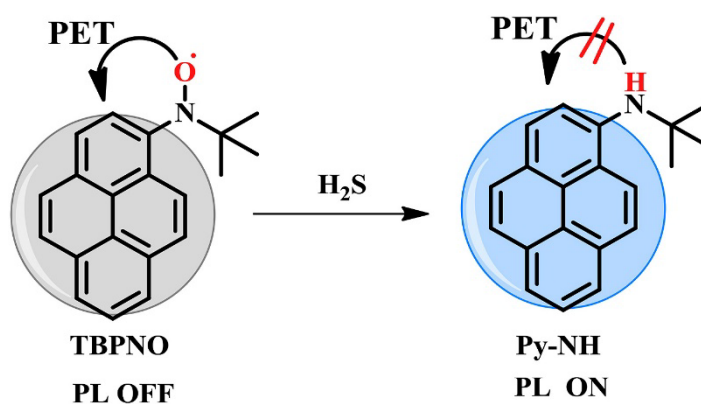
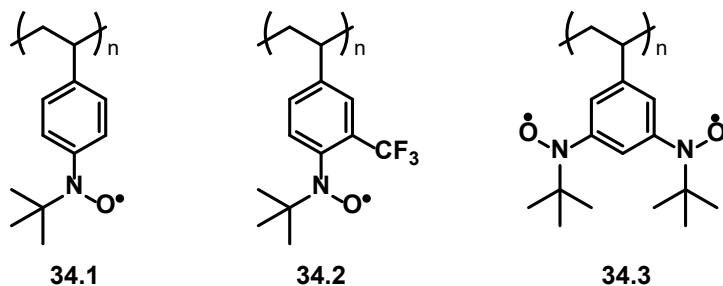


Рисунок 3. Схема работы флуоресцентного сенсора на сероводород на основе пиренилнитроксила. Рисунок взят из работы [138].

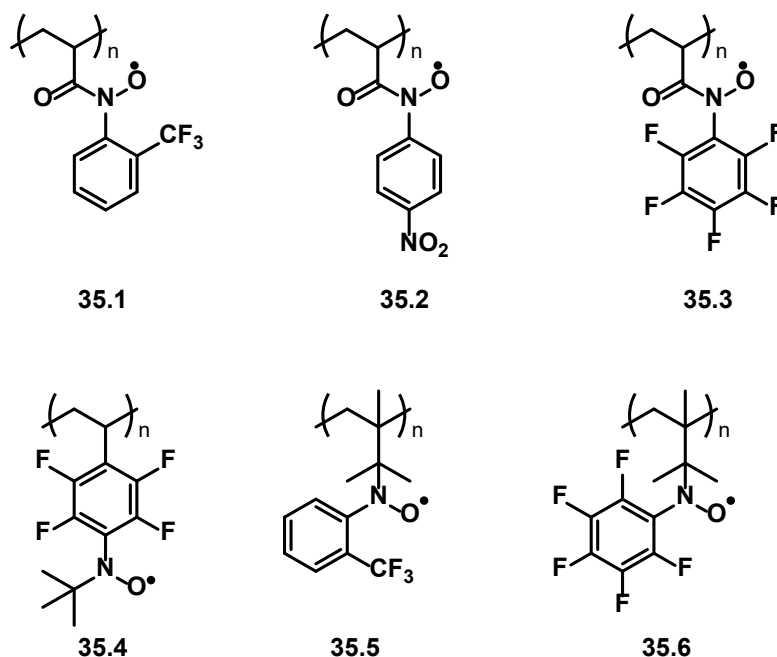
Нитроксилы, используемые в качестве редокс-активных материалов, как правило являются полимерными материалами, поскольку полимерная структура способствует упорядочению и, как следствие, более эффективному транспорту носителей заряда. Полимеры, содержащие нитроксильный фрагмент, были представлены Нишиде и соавторами (схема 34) [139]. Радикальные центры этих поли(нитроксилстиролов) были стабилизированы арильными и *трет*-бутильными фрагментами, которые обеспечивали делокализацию спиновой плотности и стерическое экранирование соответственно. Материалы показали значительно более высокую теоретическую емкость, по сравнению с полимерами на основе алкилнитроксидов (**34.1**:  $141 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ , **34.3**:  $194 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Примечательно, что введение разных заместителей в ароматический фрагмент позволило настраивать редокс-потенциал и тип материала, что явилось еще одним преимуществом перед алкилнитроксидами. Полимер **34.1** показал свойства анодного материала (окисляется при заряде батареи), в то время как **34.2** проявил себя как катодный материал (восстанавливается при заряде батареи).

Схема 34



Шуберт и соавторы продолжили изучение нитроксил-содержащих полимеров [140]. Они синтезировали серию арилалкил- и арилкарбонилнитроксидов на базе полистирола, полиакриламида и полиизобутилена **35.1** – **35.6** (схема 35). Все синтезированные полимеры являются потенциальными катодными материалами и демонстрируют теоретическую емкость в диапазоне  $80 - 130 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ , что является высоким значением.

Схема 35



Большинство упоминаний полимерных арилнитроксидов относятся к патентам, что показывает их востребованность для реальных практических приложений, однако не дает возможности проанализировать их функциональные возможности в полной мере. Тем не менее, проанализированные работы показывают, что возможность нитроксильной группы существовать в нескольких редокс-состояниях в сочетании с легко модифицируемой электронной структурой фенильных заместителей делает арилнитроксиды ценными объектами для органических батарей.

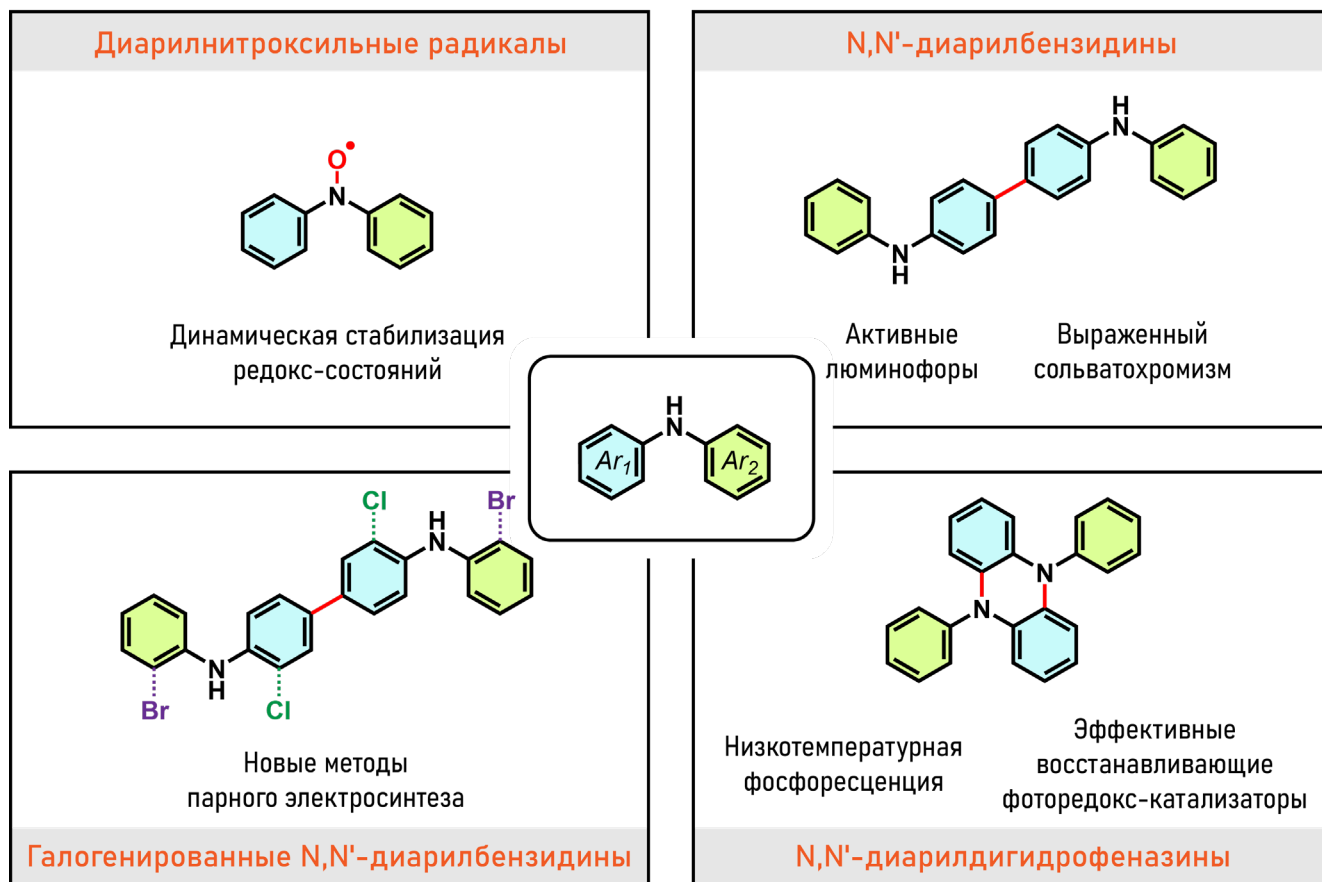
### 3. Обсуждение результатов

Объектами исследования настоящей работы являются замещенные диариламины и продукты их селективной окислительной конверсии – N,N'-диарилбензидины, N,N'-диарилдигидрофеназины и диарилнитроксильные радикалы. Эти классы соединений интересны и чрезвычайно востребованы, в первую очередь, благодаря их фото- и редокс-свойствам. Бензидины и феназины могут служить основой материалов для органической электроники и фоторедокс-катализаторов. Нитроксильные радикалы имеют широкий спектр применения в самых различных областях как редокс-медиаторы, спиновые ловушки, магнитные материалы и др. В рамках данной работы направленно модифицированные диарилнитроксилы рассматриваются как потенциальные кандидаты для использования в качестве амбиполярных редокс-активных электродных материалов.

Окислительная конверсия диариламинов может быть проведена как с использованием химических окислителей, так и электрохимически. Преимуществом электрохимии является возможность тонкой настройки силы окислителя путем установки нужного потенциала, а также получение важной информации о механизме процесса. Знания, полученные в ходе фундаментального анализа электроокислительных превращений диариламинов, могут служить основой для формулирования общих закономерностей их реакционной способности. Химическое окисление можно рассматривать не только как альтернативу электросинтезу, но и как его логическое продолжение, поскольку выбор окислителей и условия проведения реакций во многом опираются на выводы, полученные из анализа электроактивируемых процессов.

В рамках настоящей работы проведено совокупное рассмотрение электрохимического и химического подходов в контексте селективности образования продуктов окислительной конверсии, подкрепленное квантово-химическими расчетами. Это позволило обобщить экспериментальные закономерности и предложить обоснованные принципы молекулярного дизайна целевых структур, а также подходы к их практической реализации.

## Продукты окислительной конверсии диариламинов



### 3.1. Электрохимическое окисление диариламинов<sup>1</sup>

Изучение электрохимически активируемых превращений диариламинов включало первичное вольтамперометрическое тестирование, которое позволило определить оптимальные условия для последующих препаративных электрохимических экспериментов, и собственно электросинтез. В результате была получена серия продуктов окислительного C–C и C–N сдвигания диариламинов. Фундаментальный анализ «структура диариламина – структура продукта» позволил впервые сформулировать закономерности, определяющие направление анодного окисления диариламинов с различным типом замещения. Обоснованность

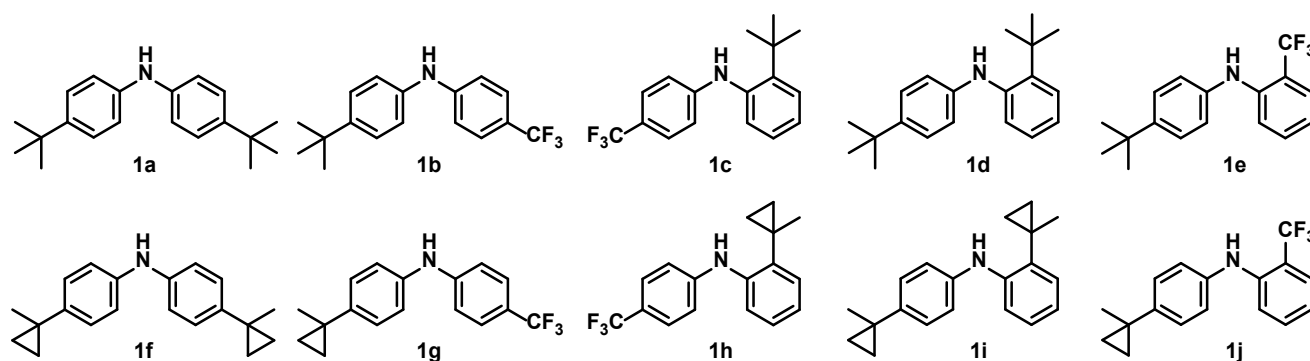
<sup>1</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно «Положению о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Levitskiy O. A., Dulov D. A., Nikitin O. M., Bogdanov A. V., Eremin D. B., Paseshnichenko K. A., Magdesieva T. V. Competitive routes for electrochemical oxidation of substituted diarylamines: the guidelines // ChemElectroChem. — 2018. — Т. 5, № 22. — С. 3391–3410. JIF = 3.5 (Web of Science). Объем 1,25 п.л. Личный вклад автора 35%; Dulov D. A., Rumyantseva A. S., Levitskiy O. A., Nefedov S. E., Magdesieva T. V. Regio- and chemoselectivity of oxidative conversion of diarylamines to N,N'-diaryldihydrophenazines and N,N'-diarylbenzidines: DFT and experimental study // ChemistrySelect. — 2021. — Т. 6, № 37. — С. 9769–9775. JIF = 1.9 (Web of Science). Объем 0,44 п.л. Личный вклад автора 50%.

предложенных принципов была доказана при помощи квантово-химического моделирования конкурентных химических превращений окисленных форм диариламинов, прояснившего причины хемо- и региоселективности окисления.

### 3.1.1. Вольтамперометрическое исследование

Диариламины проявляют электрохимическую активность в анодной области потенциалов. Их окисление зачастую протекает необратимо, следовательно, образующийся в результате одноэлектронного переноса катион-радикал претерпевает химические превращения. Как видно из примеров, приведенных в обзоре литературы, в зависимости от расположения заместителей в фенильных фрагментах диариламина, могут получаться продукты как C–C, так и C–N димеризации. Поэтому для задач всестороннего исследования необходимо было иметь широкую серию диариламинов с различным типом замещения. При этом важно, чтобы выбранные исходные амины отличались не только расположением заместителей, но и их электронными эффектами. Учитывая это, для целей настоящей работы были выбраны 4,4'- и 2,4'-замещенные дифениламины с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями (схема 37).

Схема 37



Перед проведением препаративных электрохимических экспериментов было необходимо убедиться в правильности выбора субстратов. Критерием являлось наличие необратимого пика окисления на циклической вольтамперограмме, которое свидетельствует о неустойчивости катион-радикала и его склонности к последующим химическим превращениям.

Исследование аминов методом ЦВА проводили в классической трехэлектродной ячейке для растворов в ацетонитриле и ДМФА с использованием платинового рабочего электрода; в качестве фонового электролита использовали  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ . Первичное тестирование выбранных аминов показало различие в их электрохимическом поведении (рисунок 4). Амины **1b** – **e**, **g** – **j** демонстрируют необратимое окисление при скорости развертки потенциала 100 мВ/с; это

является признаком того, что за стадией переноса электрона следует одна или несколько химических стадий.

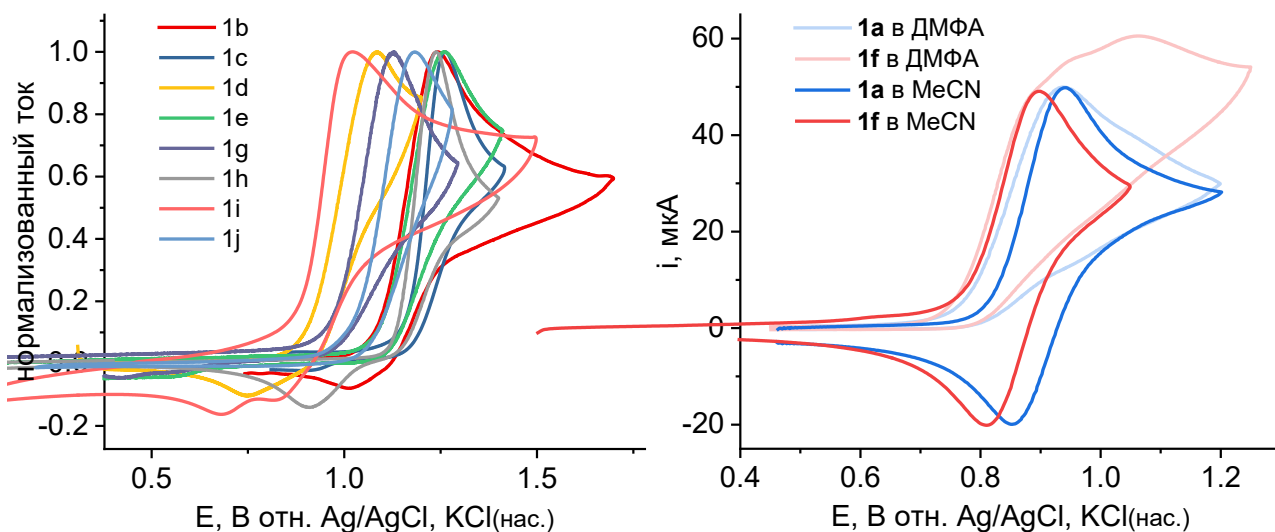


Рисунок 4. Вольтамперограммы для растворов аминов **1a** – **1j** (100 мВ/с, Pt, ацетонитрил или ДМФА, 0,1 М  $Bu_4NBF_4$ ).

Отдельного рассмотрения заслуживают амины **1a** и **1f**, окисление которых обратимо в ацетонитриле, однако становится необратимым при переходе к более основному ДМФА. Из этого факта можно сделать два важных вывода. Первый – препаративное окисление этих аминов с выделением продуктов разумно проводить именно в ДМФА. Во-вторых, это говорит о том, что важной стадией, запускающей химические превращения окисленных форм диариламинов, является депротонирование катион-радикала. Этот вывод важен для понимания механизма анодного окисления.

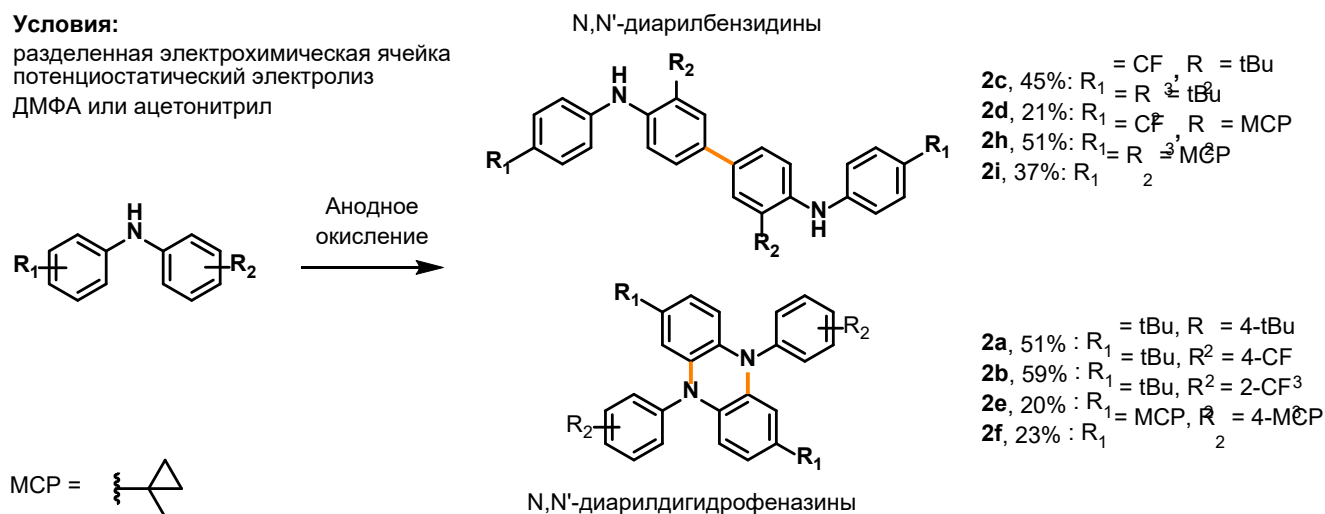
Первичное вольтамперометрическое исследование показало, что окисление диариламинов очень чувствительно не только к природе заместителей, но и к их взаимному расположению. Дальнейшие препаративные исследования подтвердили этот вывод.

### 3.1.2. Препаративное электрохимическое окисление

Для определения природы последующих химических превращений катион-радикалов, образующихся при одноэлектронном окислении, были проведены препаративные эксперименты с выделением и характеристикой продуктов. Электрохимическое окисление диариламинов проводили в потенциостатическом режиме в ячейке с мембраной, разделяющей электродные пространства; в качестве рабочего электрода использовали пластину из стеклогуглерода. В результате препаративного анодного окисления диариламинов **1a** – **f**, **h**, **i** были получены ранее не описанные продукты C–C и C–N димеризации диариламинов – замещенные диарилбензидины

и диарилдигидрофеназины (схема 38). В результате окисления **1g** и **1j** не удалось выделить продукты реакции, несмотря на значительную конверсию исходных аминов.

Схема 38



Интересно, что продукты C–N сдвигания – диарилдигидрофеназины **2a**, **b**, **f** – были выделены в виде устойчивых катион-радикалов. Причина в том, что целевые феназины окисляются при меньших значениях потенциалов, чем амины-предшественники, поэтому в условиях потенциостатического электролиза процесс невозможно остановить на стадии нейтральных феназинов. Структура полученных катион-радикалов феназинов доказана методом ЭПР и данными РСА.

В отличие от катион-радикалов феназинов, окисленные формы бензидинов являются неустойчивыми, что явилось причиной невысоких выходов продуктов **2d** и **2i**. На этапе электролиза, когда концентрации продуктов и исходных аминов сравниваются, большой вклад в протекающий ток начинают вносить процессы окисления продуктов с их последующей деструкцией. Так, для диариламинов и их производных известны процессы электрополимеризации [8,11,20].

Анализ реакционных смесей, полученных при окислении 2,4'-дизамещенных аминов **1c**, **d**, **h**, **i** свидетельствует о том, что реализуется исключительно C–C сочетание. Продукты C–N сочетания не были обнаружены, а невысокие выходы бензидинов обусловлены протеканием их вторичных окислительных превращений (электрополимеризации, деструкции и др.).

При анализе структуры продуктов окислительной конверсии диариламинов с различным типом замещения мы задались вопросом о том, какие структурные особенности диариламина определяют направление реакции окислительного сдвигания. Почему в одних случаях образуются продукты C–C димеризации, а в других – C–N димеризации? Анализ электронных

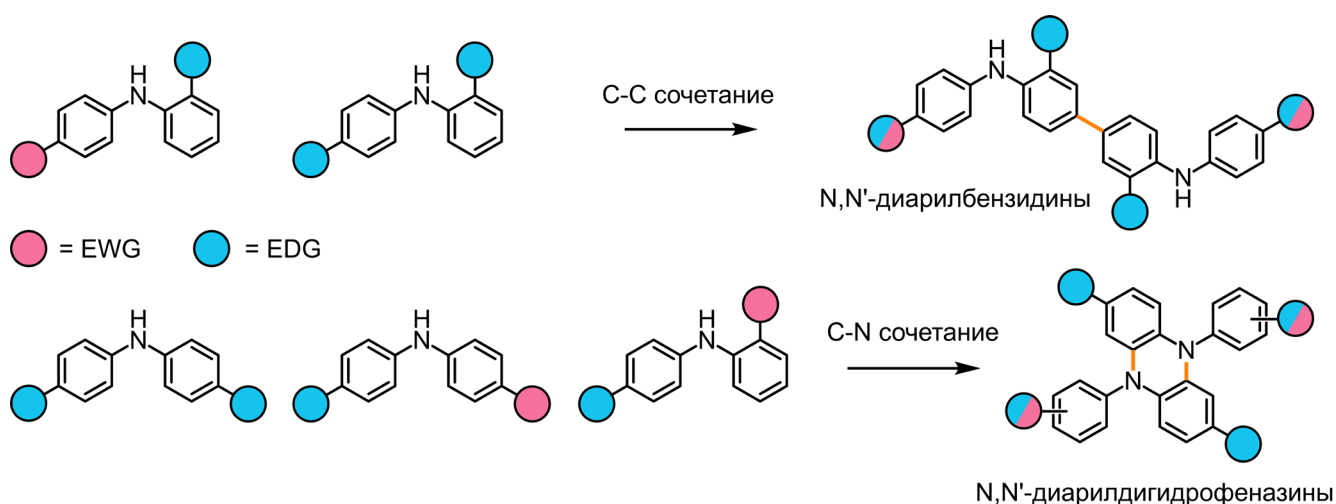


эффектов и взаимного расположения заместителей в исходных диариламинах и продуктах их окисления позволил сформулировать закономерности, определяющие выбор конкурентных путей и хемоселективности окисления.

*Направление окислительной димеризации диариламина определяется более донорным кольцом. Если в нем свободно орто-положение, то образуется продукт C–N димеризации. В случае свободного пара-положения, происходит C–C димеризация с образованием диарилбензидина. В случаях, если доступны обе возможности, окисление протекает по пути C–C димеризации*

Сформулированные закономерности можно представить в виде схемы.

Схема 39



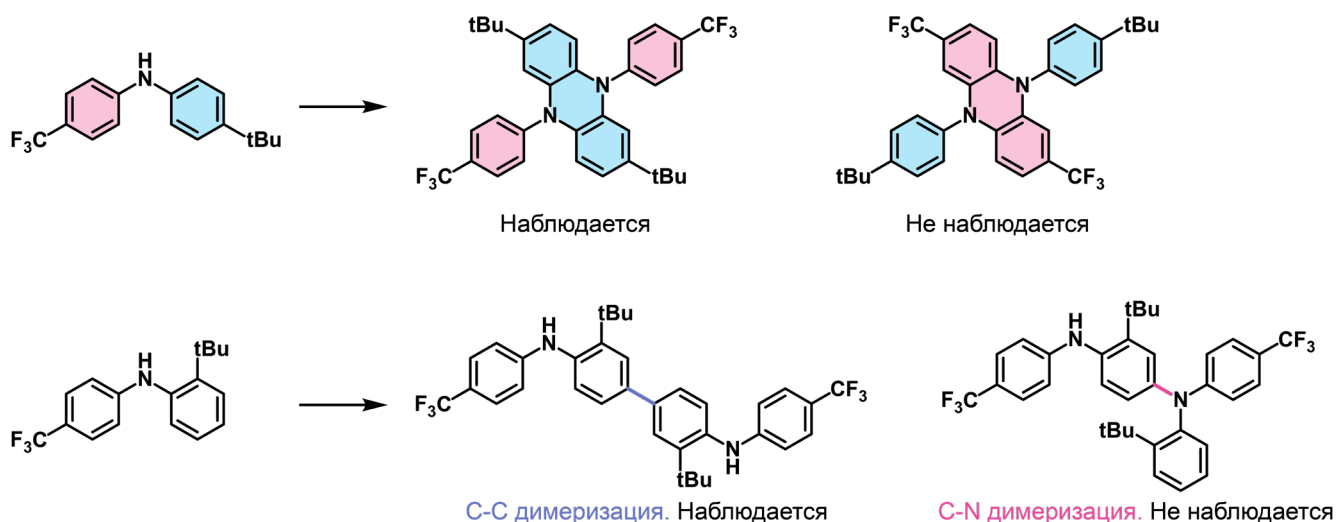
Стоит отметить, что фундаментальный анализ «структура диариламина – структура продукта окисления» для широкой серии диариламинов с различным типом замещения ранее в литературе не проводили. Приведенные закономерности, определяющие направление реакции окислительного сдвигания диариламинов, были сформулированы впервые. Они послужат полезным инструментом для осмысленного дизайна и планирования электросинтеза таких важных классов соединений как диарилбензидины и диарилдигидрофеназины.

### 3.1.3. Квантов-химическое исследование механизмов окисления диариламинов

Приведенные выше закономерности носят исключительно качественный характер и вызывают ряд вопросов. Так, например, неясно, почему в структуре диарилдигидрофеназина донорные заместители находятся в ядре феназина, а акцепторные – в арильных заместителях, а не наоборот. Почему C–C димеризация идет исключительно по пара-положению? Наконец, почему для аминов со свободным пара-положением не наблюдается продуктов C–N сдвигания с образованием пара-фенилендиаминов или диарилдигидрофеназинов? Дать количественную оценку наблюдаемых явлений, а также внести ясность в закономерности протекания отдельных

стадий, связанных с хемо- и региоселективностью, помогло квантово-химическое моделирование механизма анодного окисления диариламинов.

Схема 40



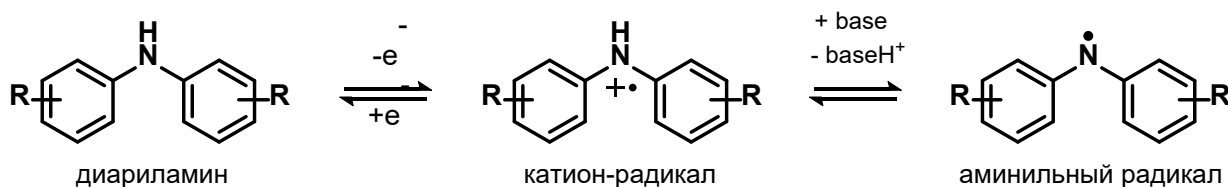
Для ответа на эти вопросы нами был изучен механизм анодного C–C и C–N-сочетания диариламинов, особое внимание мы обращали на стадии зарождения региоселективности. Для ключевых интермедиатов рассматривали альтернативные реакционные пути, приводящие к другим продуктам.

Для квантово-химического моделирования использовали метод теории функционала плотности с функционалом PBE и дисперсионной поправкой D3BJ. Для всех интермедиатов и переходных состояний проводили оптимизацию геометрии с последующим расчетом Гессiana с использованием базиса cc-pVDZ; для расчёта энергий использовали базис cc-pVTZ. Влияние растворителя учитывали при помощи континуальной модели SMD.

### 3.1.3.1. Механизм образования диарилдигидрофеназинов

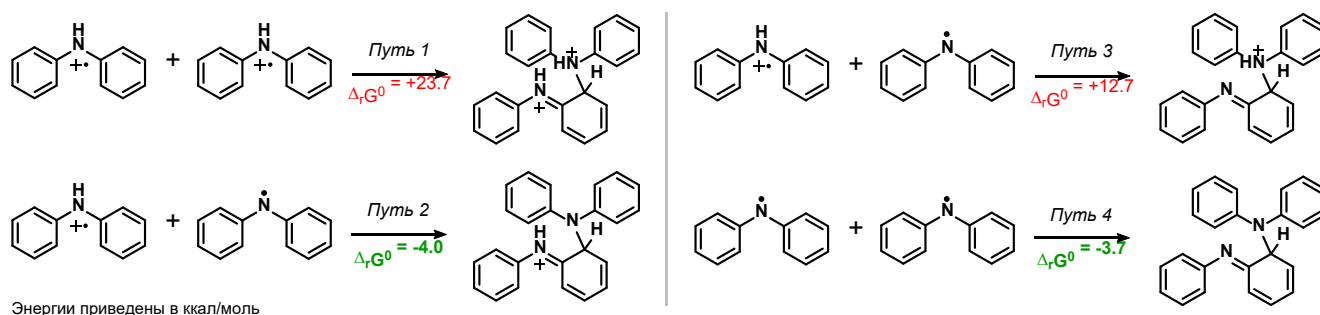
Важным аспектом в формировании гипотезы о механизме реакции является предположение о его первой стадии. Из анализа структуры продуктов логично предположить, что ключевой начальной стадией является димеризация с образованием связи C–N. Чтобы понять, какие именно частицы участвуют в бимолекулярной реакции, необходимо рассмотреть равновесия между окисленными формами диариламинов.

Схема 41



Комбинация этих интермедиатов дает нам четыре возможных варианта начальной стадии механизма реакции, приводящей к структуре диарилдигидрофеназина (схема 42). В качестве модельной структуры был выбран дифениламин для облегчения расчетной сложности.

Схема 42



Представленные варианты – это однотипные реакции образования связи C–N, поэтому, согласно принципу Бэлла-Эванса-Поляни, для сравнения этих путей можно перейти от кинетических параметров к термодинамическим. Сопоставление рассчитанных изменений свободной энергии Гиббса реакций ( $\Delta_r G$ ) сужает рассмотрение до двух термодинамически выгодных путей 2 и 4. Дополнительное рассмотрение пары двух аминильных радикалов показало, что для них существует более выгодная реакция – N–N димеризация с образованием тетрафенилгидразина ( $\Delta_r G = -13.6$  ккал/моль). В нашем случае этот путь не реализуется, так как для этого необходима высокая концентрация аминильных радикалов, достигаемая высокой основностью среды.

Таким образом, можно заключить, что определяющей начальной стадией является взаимодействие катион-радикала амина с аминильным радикалом (схема 42, путь 2). Причем важно подчеркнуть, что в этой реакции связь завязывается именно между атомом азота аминильного радикала и атомом углерода катион-радикала, а не наоборот.

Теперь, когда мы определились с первой стадией механизма, нужно понять, как в этой реакции зарождается региоселективность. Для этого необходимо рассмотреть конкурентные пути образования связи C–N уже для случая несимметричного донорно-акцепторного амина – 4-метил-4'-(трифторметил)дифениламина. Расчеты показали, что реакция аминильного радикала с донорным кольцом катион-радикала является более выгодной как с термодинамической, так и с кинетической точки зрения: скорость реакций различается примерно в 20 раз.

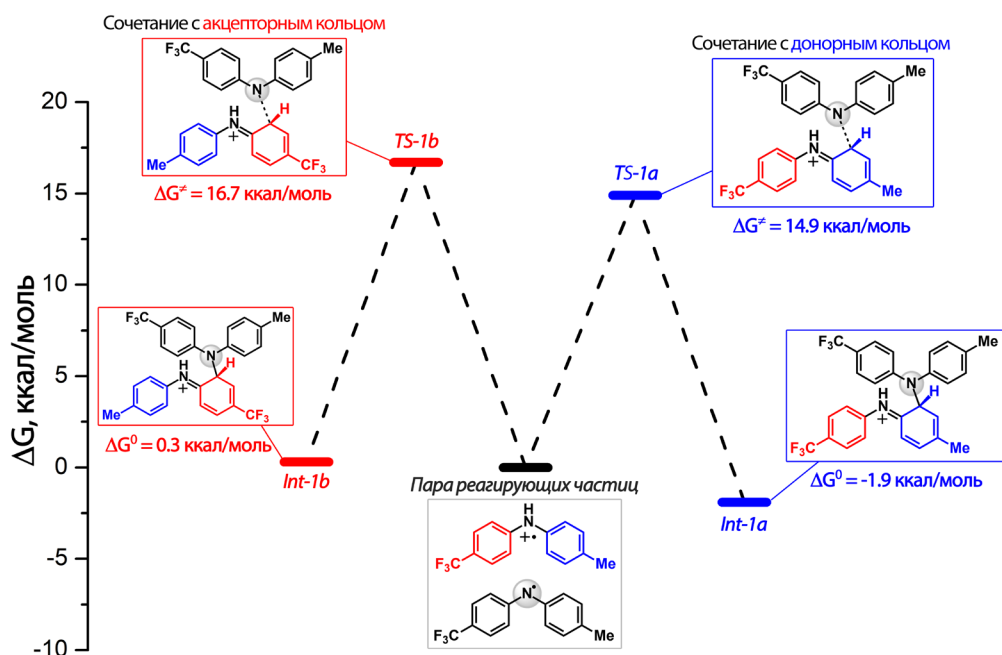


Рисунок 5. Энергетическая диаграмма конкурентных путей образования связи C-N.

Разобраться в причинах такой региоселективности помогла количественная оценка локализации неспаренного электрона в катион-радикале модельного диариламина. Для этого применяли интегрирование спиновой плотности по атомным бассейнам для двух бензольных колец. Оказалось, что кольцо с донорным (метильным) заместителем несет на себе бóльшую спиновую плотность (рисунок 6), что и является причиной более низкого барьера для атаки по донорному кольцу. Бóльшая термодинамическая стабильность *Int-1a* по сравнению с *Int-1b* объясняется наличием резонансных структур, в которых положительный заряд находится рядом с электронодонорными заместителями.

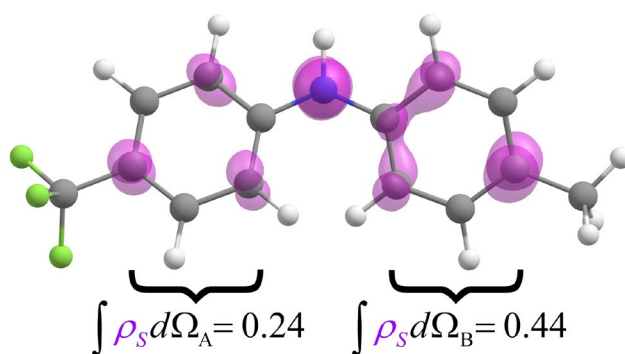
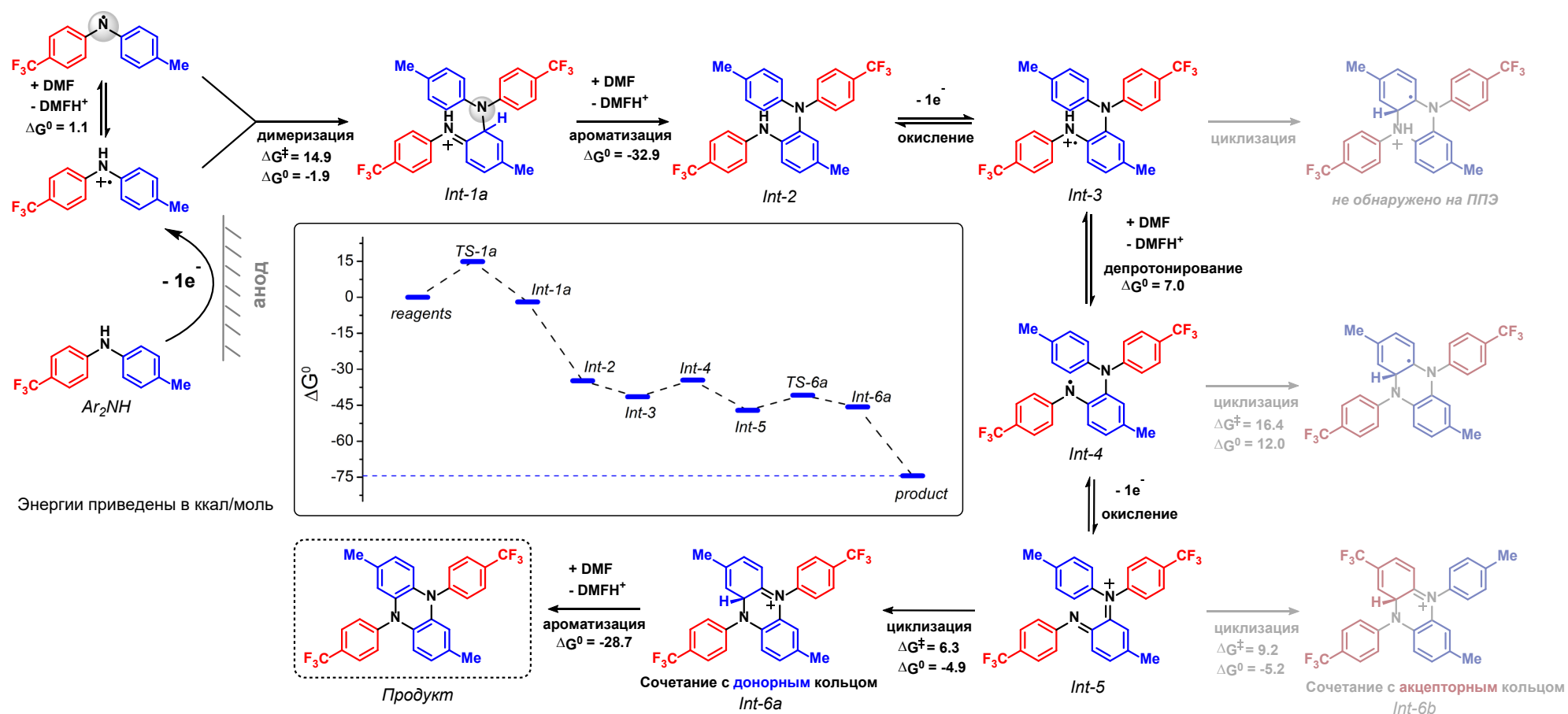


Рисунок 6. Распределение спиновой плотности в катион-радикале диариламина с указанием интегралов.

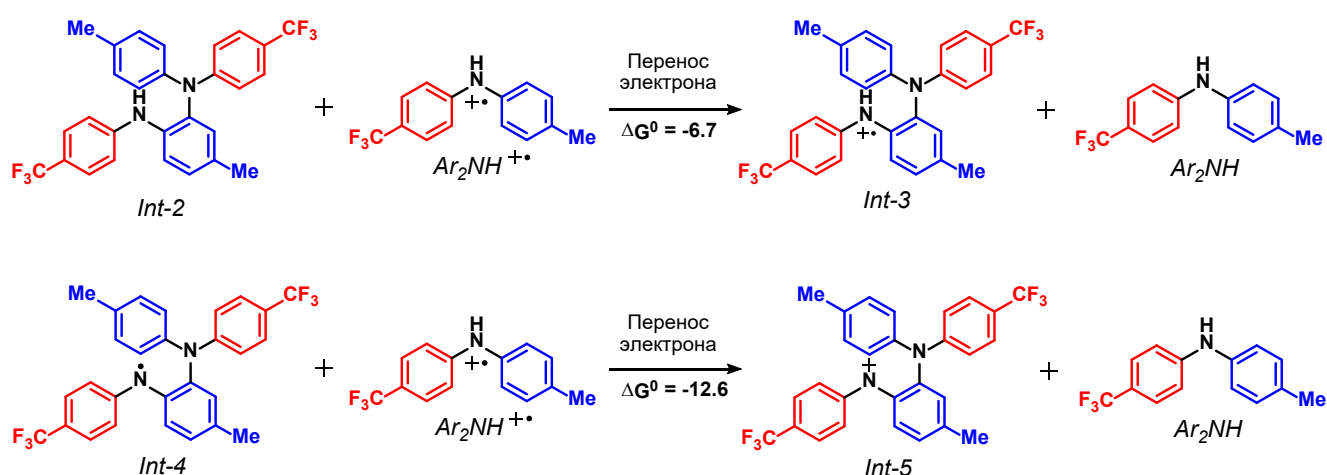
Схема 43



Дальнейшие химические превращения интермедиата *Int-1a*, приводящие к структуре диарилдигидрофеназина, нетрудно предположить, опираясь на структуру продукта. Детальный механизм, включающий все стадии, приведен на схеме 43. Для каждой стадии рассчитывали  $\Delta_rG$ , а для стадий образования связи — дополнительно значение  $\Delta G^\ddagger$ . Реакции переноса протона считали бесконечно быстрыми.

Вслед за уже рассмотренной стадией димеризации происходит необратимая ароматизация под действием основания. Затем следуют окислительно-восстановительные стадии (*Int-2*→*Int-3*, *Int-4*→*Int-5*), возможность протекания которых определяли путём расчета  $\Delta G$  реакции с катион-радикалом исходного амина (схема 44). Оба процесса разрешены термодинамически, следовательно, интермедиаты *Int-2* и *Int-4* могут окислиться как на электроде, так и присутствующими в реакционной смеси катион-радикалами. Стадии депротонирования (образование аминильного радикала и *Int-3*→*Int-4*) имеют маленькие положительные значения  $\Delta_rG$ .

Схема 44



Энергии приведены в ккал/моль

Важно остановиться на стадии циклизации, являющейся ключевой для объяснения структуры продукта (*Int-5*→*Int-6a*). Региоселективность на этой стадии следует из различия кинетических параметров двух возможных путей: более благоприятной является электрофильная атака атома азота по донорному кольцу.

За каждой стадией образования новой связи (димеризация и циклизация) следует быстрая и необратимая стадия ароматизации. Следовательно, равновесие на этих стадиях не успевает установиться. Поэтому эти ключевые с точки зрения региоселективности стадии имеют кинетический контроль. Различия в активационных барьерах составляют ~2 ккал/моль для димеризации и ~3 ккал/моль для циклизации.

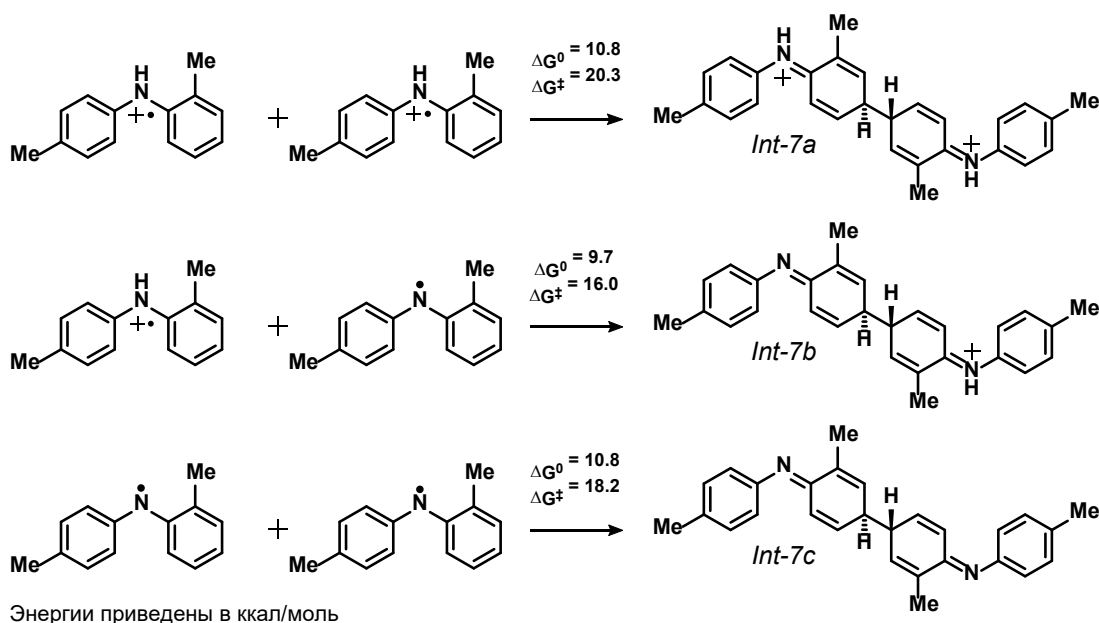
Анализ механизма позволил выделить скоростьопределяющую стадию всего процесса – взаимодействие катион-радикала и аминильного радикала (димеризация). Активационный барьер  $\Delta G^\ddagger$  этой стадии (и, следовательно, всего процесса) равен 14.9 ккал/моль, что адекватно условиям проведения реакции ( $T = 25^\circ\text{C}$ ).

Таким образом, нами предложен и подтвержден квантово-химическим моделированием механизм анодного C–N-сочетания диариламинов, приводящий к структуре диарилдигидрофеназинов. Предложенный механизм полностью объясняет наблюдаемую региоселективность реакции.

### 3.1.3.2. Механизм образования *N,N*-диарилбензидинов

Рассмотрение механизма C–C сдвигания окисленных форм диариламинов следует начать с предположения о первой стадии, по аналогии с вышерассмотренным. В качестве модельного объекта брали 2,4'-диметилдифениламин.

Схема 45

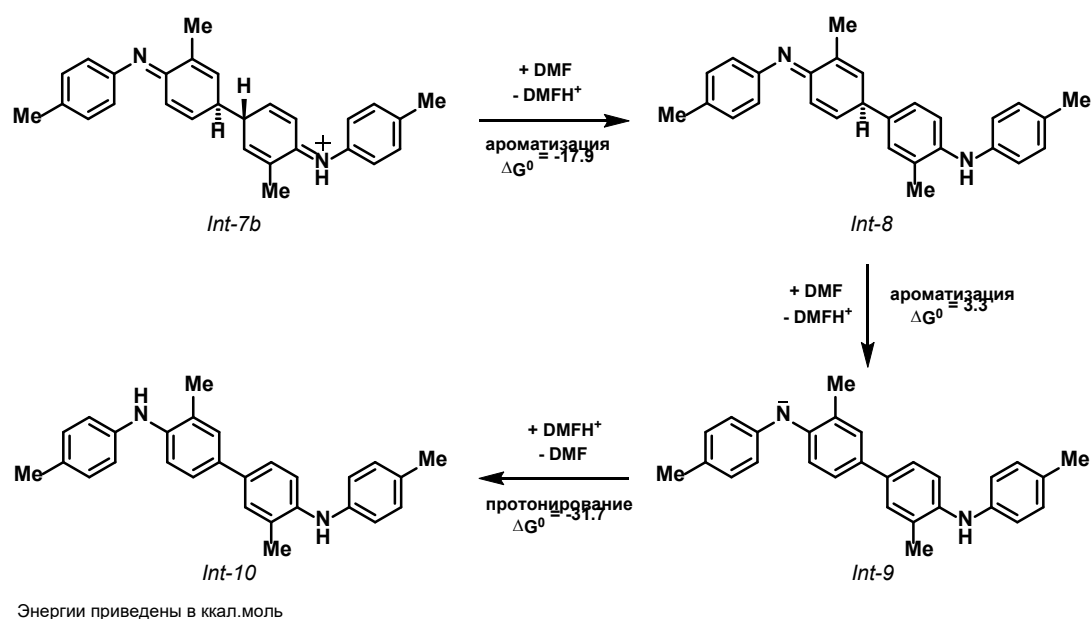


В отличие от реакций образования связей C–N (схема 42), приведенные реакции не выгодны с точки зрения термодинамики. Поэтому для их сравнения дополнительно рассчитывали энергии Гиббса активации ( $\Delta G^\ddagger$ ). На основании приведенных значений можно утверждать, что самая быстрая реакция – взаимодействие катион-радикала с аминильным радикалом (схема 45).

Зная структуры первичного аддукта и конечного продукта, можно предположить следующую цепочку последовательных превращений, включающих стадии ароматизации и

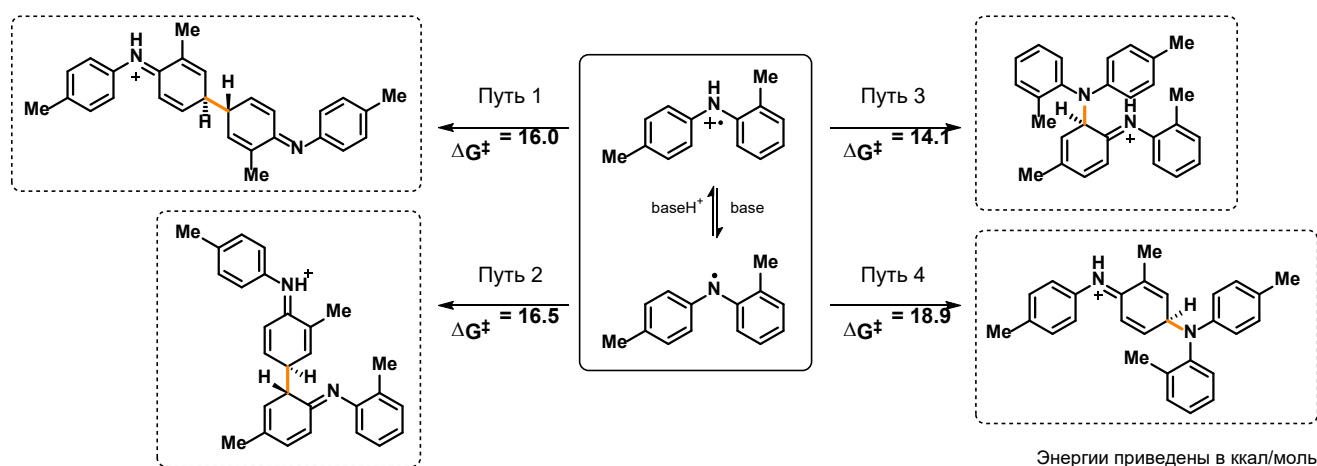
кисотно-основные взаимодействия (схема 46). Из рассчитанных значений  $\Delta_r G$  видно, что суммарный процесс является термодинамически выгодным.

Схема 46



2,4'-Дизамещенные дифениламины имеют свободные *орто*- и *пара*-положение, поэтому помимо образования бензидинов можно помыслить другие направления C–C и C–N сдвигания. Для решения вопроса региоселективности проводили квантово-химическое моделирование двух конкурентных путей (схема 47). Поскольку за стадией образования связи следует быстрая стадия ароматизации, можно ограничиться сравнением активационных барьеров.

Схема 47



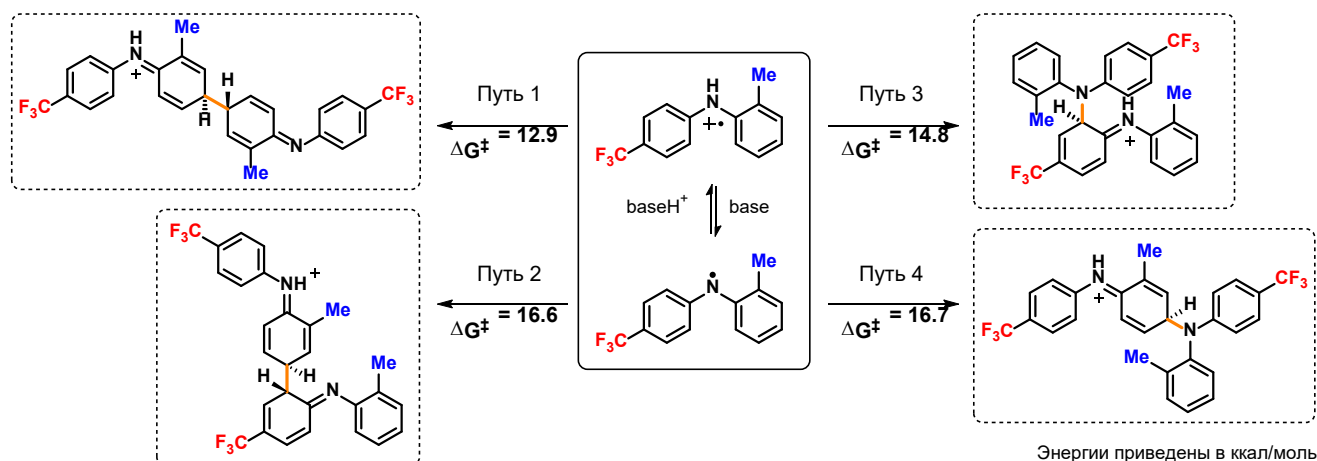
Интересно, что для модельного амина более выгодной оказалась C–N димеризация (путь 3). Однако при окислении родственных аминов **1d** и **1i** продуктом все же являются бензидины. Это можно объяснить тем, что в переходном состоянии C–N димеризации



(схема 47, путь 3) стерическое отталкивание объемных заместителей повышает барьер, тогда как скорость С–С димеризации к объему заместителей нечувствительна.

Для случая несимметричного донорно-акцепторного амина барьер С–С димеризации по *пара*-положениям снижается, и такой процесс становится самым быстрым (схема 48). Этот результат находится в полном соответствии с экспериментальными данными: донорно-акцепторные амины **1c** и **1h** при окислении образуют бензидины, а продукты С–N димеризации обнаружены не были.

Схема 48



В обоих рассмотренных случаях пути 2 и 4 являются менее благоприятными с кинетической точки зрения. Закономерно, что соответствующие продукты сдвигания не были выделены из реакционных смесей.

Таким образом, проведенное квантово-химическое исследование помогло интерпретировать экспериментальные данные по препаративному электрохимическому окислению диариламинов. Предложенные механизмы объясняют наблюдаемую регио- и хемоселективность, а также служат обоснованием для сформулированных закономерностей, определяющих направление анодного сдвигания аминов.

### 3.2. Новые синтетические подходы к производным диариламинов<sup>2</sup>

В настоящем разделе изложены сведения о разработанных подходах к новым производным диариламинов. Представлен новый метод получения галогенированных диариламинов и диарилбензидинов в условиях парного электросинтеза, механизм которого был изучен квантово-химически и вольтамперометрически. Предложен новый протокол окислительного сдвигания диариламинов с использованием химических окислителей.

#### 3.2.1. Парный электросинтез галогенированных диариламинов и диарилбензидинов

В разделе 3.1.2. были представлены результаты препаративного окисления диариламинов, проведенного в электрохимической ячейке с разделенным электродным пространством. При этом целевая продуктообразующая реакция протекает только на аноде. Идеальный вариант с точки зрения атом- и энергоэкономии – когда и анодный, и катодный процесс являются структурообразующими для целевого соединения. Такой процесс называют парным электросинтезом, и он реализуется в ячейке с неразделенным анодным и катодным пространством, что более удобно технологически и облегчает масштабирование синтеза. Разработка парных электросинтетических процессов – это весьма непростая задача, решение которой является одним из главных трендов в современном электросинтезе. К настоящему времени известно весьма ограниченное количество таких процессов. Нами разработан парный электросинтетический процесс прямой конверсии диариламинов в хлорированные N,N'-диарилбензидины.

##### 3.2.1.1. Препаративные эксперименты в неразделенной ячейке

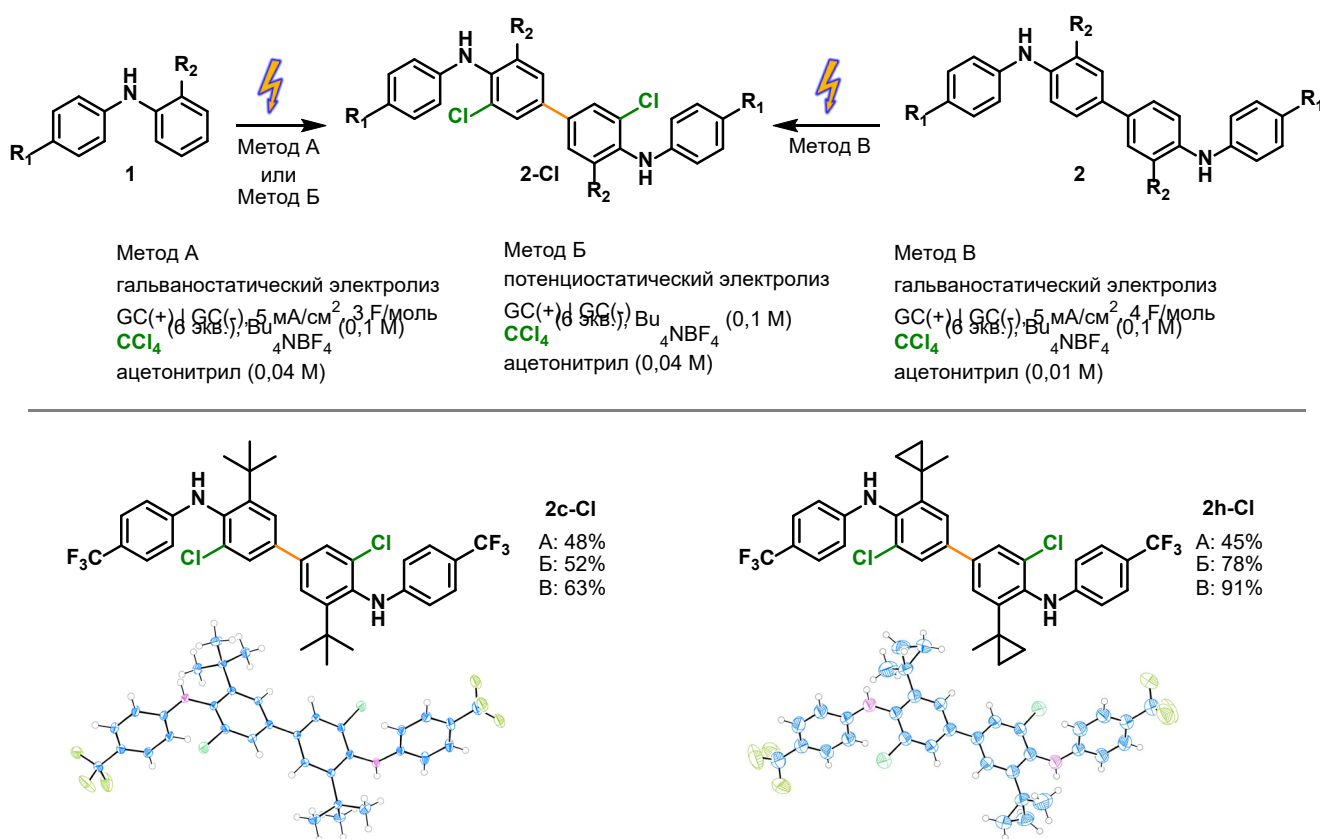
На предыдущем этапе исследования мы заметили, что продукты окисления диариламинов окисляются при меньших значениях потенциалов, чем соответствующие амины. Значит, в ходе потенциостатического электролиза образуются окисленные формы соединений, которые могут реагировать с нуклеофилами. Поэтому мы решили совместить процессы анодного окисления диариламинов и катодной генерации нуклеофилов (галогенид-ионов) для *one-pot* синтеза

<sup>2</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно «Положению о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Dulov D. A., Rummyantseva A. S., Lyssenko K. A., Paseshnichenko K. A., Grishin Y. K., Magdesieva T. V. Paired electrosynthesis in the CH<sub>3</sub>CN/CHaI<sub>4</sub> system: a one-pot procedure for diarylamines and N,N'-diarylbenzidines halogenation // *Electrochimica Acta*. — 2022. — Т. 432, С. 141217. JIF = 5.5 (Web of Science). Объем 0,81 п.л. Личный вклад автора 50%; Dulov D. A., Bogdanov A. V., Dorofeev S. G., Magdesieva T. V. N,N'-diaryldihydrophenazines as a sustainable and cost-effective alternative to precious metal complexes in the photoredox-catalyzed alkylation of aryl alkyl ketones // *Molecules*. — 2023. — Т. 28, № 1. — С. 221–235. JIF = 4.2 (Web of Science). Объем 0,94 п.л. Личный вклад автора 50%; Dulov D. A., Rummyantseva A. S., Levitskiy O. A., Nefedov S. E., Magdesieva T. V. Regio- and chemoselectivity of oxidative conversion of diarylamines to N,N'-diaryldihydrophenazines and N,N'-diarylbenzidines: DFT and experimental study // *ChemistrySelect*. — 2021. — Т. 6, № 37. — С. 9769–9775. JIF = 1.9 (Web of Science). Объем 0,44 п.л. Личный вклад автора 50%.

галогенированных производных диариламинов. В качестве катодной реакции было выбрано восстановление  $\text{CCl}_4$ .

Гальваностатический электролиз 2,4'-дизамещённых дифениламинов **1c** и **1h** в присутствии  $\text{CCl}_4$  позволил получить хлорированные N,N'-диарилбензидины **2c-Cl** и **2h-Cl** (схема 49, методы А, Б). Синтез проводили в неразделенной электрохимической ячейке. При гальваностатическом электролизе пропускали 3 F/моль количества электричества; при потенциостатическом электролизе критерием окончания реакции было уменьшение тока в 10 раз от начального значения. В качестве растворителя и фонового электролита использовали ацетонитрил и  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  соответственно.

Схема 49



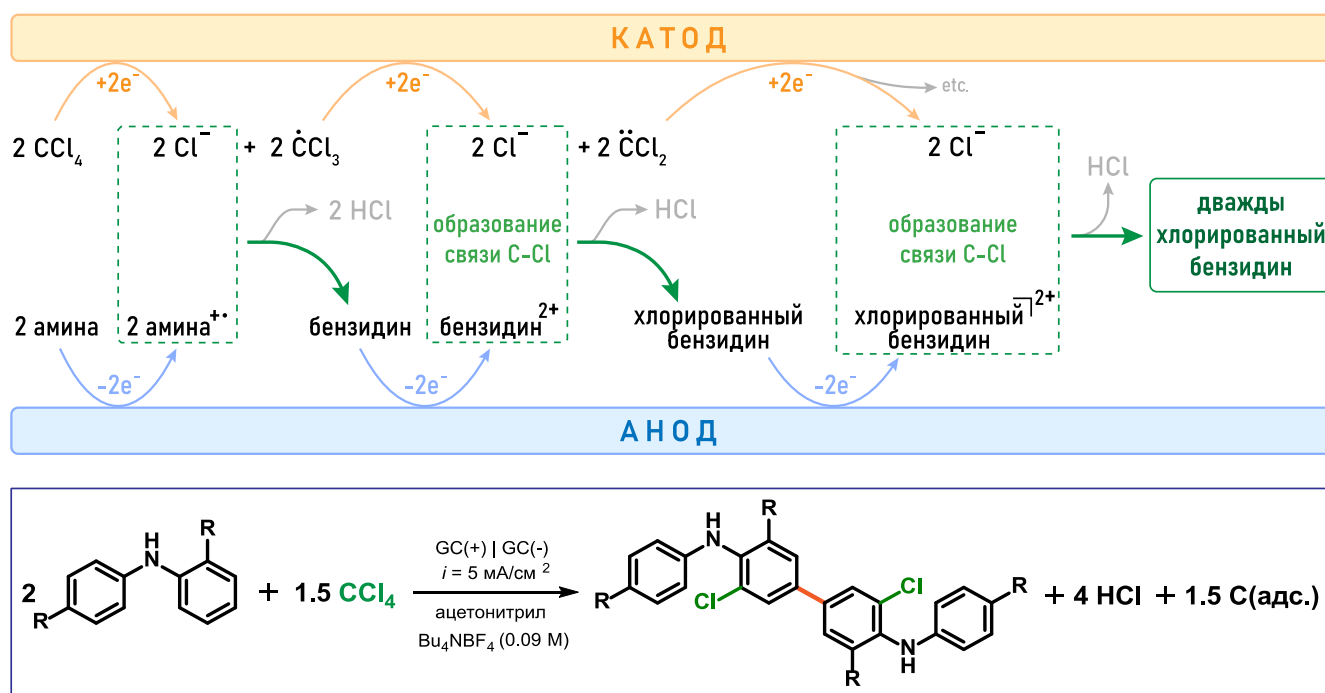
Структура продуктов находится в соответствии с закономерностями окисления аминов, высказанными ранее. Интересно, что хлорирование в условиях электролиза происходит селективно в положения 3 и 3' бензидинового ядра, что было доказано данными двумерной спектроскопии ЯМР, а также РСА. Продуктов с другим расположением атомов хлора обнаружено не было. В случае амина с донорными заместителями **1i** из реакционной смеси не удалось выделить существенное количество какого-либо продукта, несмотря на значительную конверсию **1i**. Мы связываем это с процессами электрополимеризации и электродеструкции, которые характерны для донорных ароматических соединений.

Анализ структуры продуктов в совокупности с результатами раздела 3.1. позволяет предположить, что в ходе электролиза сначала происходит сдвигивание диариламина в бензидин, а затем хлорирование его окисленной формы. Для проверки этой гипотезы в реакцию вводили заранее полученные бензидины **2c** и **2h**. В результате получали те же продукты **2c-Cl** и **2h-Cl**, что были получены напрямую из аминов, причем с большими выходами (схема 49, метод В).

Открытым остается вопрос о характере стадии галогенирования. Так, возможно электрофильное хлорирование бензидинов молекулярным хлором, нуклеофильное присоединение хлорид-иона к окисленной форме бензидина или радикальное хлорирование. Потенциалы окисления реагирующих частиц свидетельствуют в пользу второго варианта – бензидины окисляются при меньших значениях потенциалов, чем хлорид-ионы (рисунок 7).

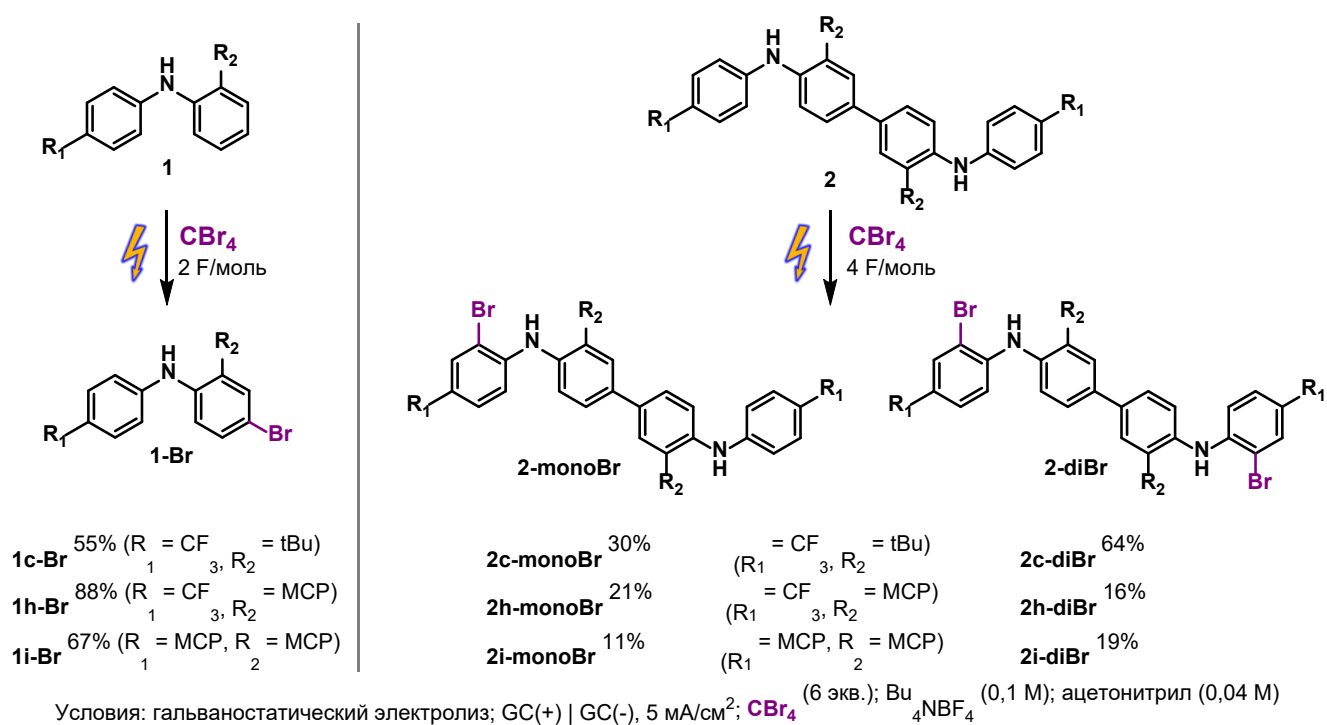
Таким образом, можно предложить следующую схему протекания реакции (схема 50). Основной анодной реакцией является окисление диариламина и, впоследствии, образующегося бензидина. Преимущественный катодный процесс – восстановление  $\text{CCl}_4$  с образованием хлорид-ионов; последние играют роль как нуклеофила, так и основания ( $\text{pK}_a(\text{HCl})$  в ацетонитриле = 10,3 [141]). С учетом этого, представленную электрохимическую реакцию можно классифицировать как *конвергентный парный электросинтез* [142]. На схеме 50 электродные реакции сбалансированы, то есть анодный процесс потребляет столько же электронов, сколько катодный. Стехиометрическое уравнение реакции представлено на схеме 50 снизу.

Схема 50



В аналогичных условиях проводили парный электролиз диариламинов и диарилбензидинов, заменив  $\text{CCl}_4$  на  $\text{CBr}_4$ , что привело к неожиданным результатам (схема 51). Амины **1c**, **1h**, **1i** в этих условиях дали бромированные производные **1c-Br**, **1h-Br**, **1i-Br** вместо продуктов сдвигания. Для бензидинов **2c**, **2h**, **2i** также были получены продукты бромирования, однако характер замещения отличался от хлорпроизводных.

Схема 51



Из различия результатов двух представленных методов очевидно, что механизм процесса меняется при переходе к  $\text{CBr}_4$ . Для прояснения причин мы обратились к циклической вольтамперометрии. Бромид-ионы, которые образуются при восстановлении  $\text{CBr}_4$ , окисляются при меньших значениях потенциалов, чем амины и бензидины (рисунок 7). Следовательно, основной вклад в анодный ток вносит окисление  $\text{Br}^-$  до  $\text{Br}_2$ , который, по-видимому, затем участвует в электрофильном бромировании. Такой электрохимический процесс подавляет электроактивируемое сдвигание аминов в бензидины.

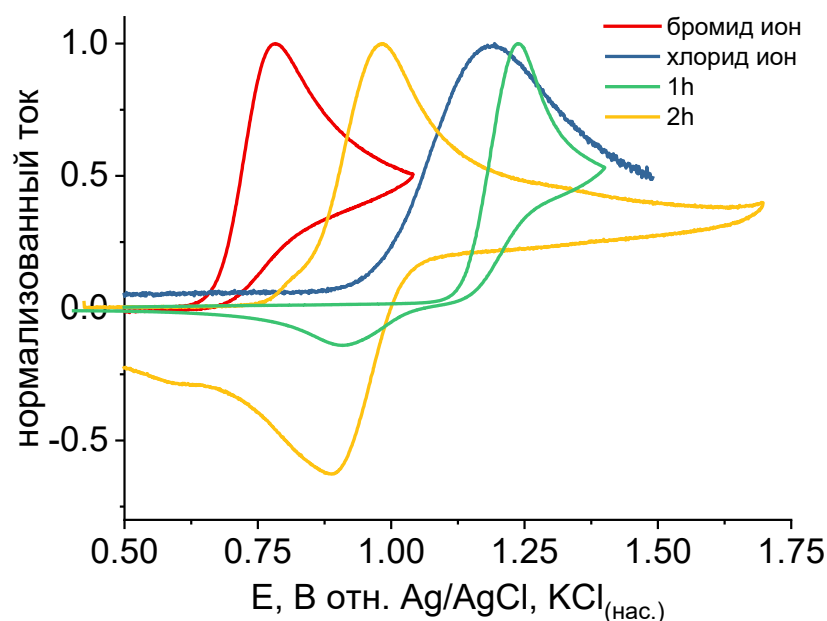
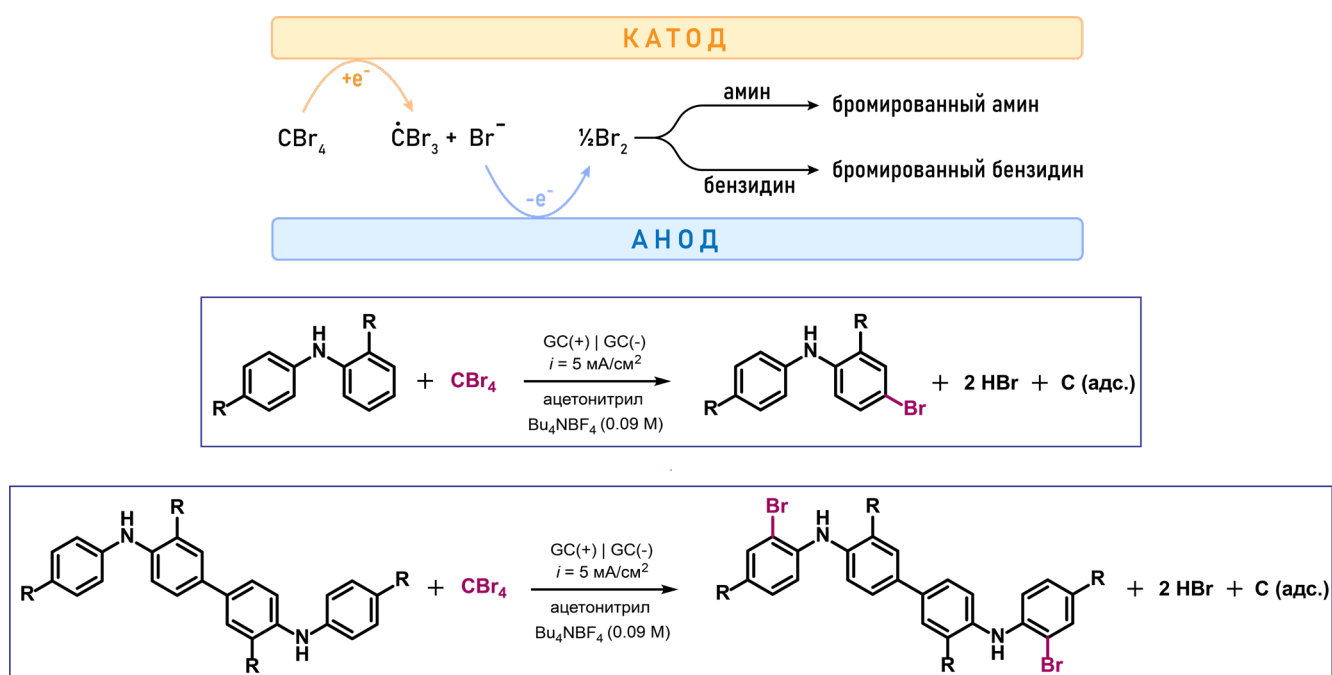


Рисунок 7. Вольтамперограммы **1h**, **2h**,  $\text{Bu}_4\text{NBr}$ ,  $\text{Et}_3\text{NnCl}$ , нормализованные по току (Pt, 100 мВ/с, ацетонитрил).

Гипотеза электрофильного бромирования была подтверждена встречным синтезом. Бромирование бензидина **2с** бромом в ДМФА дало продукт с таким же расположением атомов брома, что и парный электролиз.

Таким образом, можно предложить следующую схему бромирования (схема 52), которая является общей для аминов и бензидинов. Представленную электрохимическую реакцию можно классифицировать как *последовательный парный электросинтез* [143].

Схема 52



Таким образом, нами предложены два новых электрохимических подхода в рамках концепции парного электросинтеза. Достоинствами подходов являются: экспериментальная простота, значительное увеличение молекулярной сложности в реакции с  $\text{CCl}_4$  (образуются сразу три новых связи:  $\text{C}-\text{C}$  связь при димеризации фрагментов диариламина и две связи  $\text{C}-\text{Cl}$ ), возможность избежать использования токсичных молекулярных галогенов.

### *3.2.1.2. Квантово-химическое моделирование механизма*

Интересной особенностью разработанного электросинтетического процесса является региоселективность хлорирования, которая на первый взгляд кажется удивительной. Разобраться в причинах помогло квантово-химическое исследование, задачей которого было, во-первых, подтвердить гипотезу нуклеофильного хлорирования, а во-вторых, сравнить активационные барьеры присоединения хлорид-иона к окисленной форме бензидина по разным положениям.

Расчеты проводили методом DFT (PBEh-3c), для уточнения энергий использовали RI-MP2, влияние растворителя учитывали при помощи континуальной модели SMD; в качестве модельного субстрата использовали дифенилбензидин. В реакциях с участием хлорид-ионов использовали  $\text{Me}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ .

Механизм введения первого атома хлора представлен на рисунке 8. За стадией депротонирования дикатиона дифенилбензидина следует нуклеофильное присоединение хлорида. Видно, что атака по положению 3 (TS-B1) выгоднее, чем по положению 2 (TS-B2) на 6,8 ккал/моль, что отвечает разнице скоростей на пять порядков. Также видно, что хлорирование в положение 3 сопровождается отрицательным изменением энергии Гиббса, в отличие от второго процесса. Это объясняется тем, что при образовании 3-хлорпроизводного происходит частичное восстановление ароматичности бензидинового фрагмента. При образовании другого региоизомера такой возможности нет. Последующие ароматизация и протонирование приводят к полупродукту –  $\text{N},\text{N}'$ -дифенил-3-хлорбензидину (P-1).

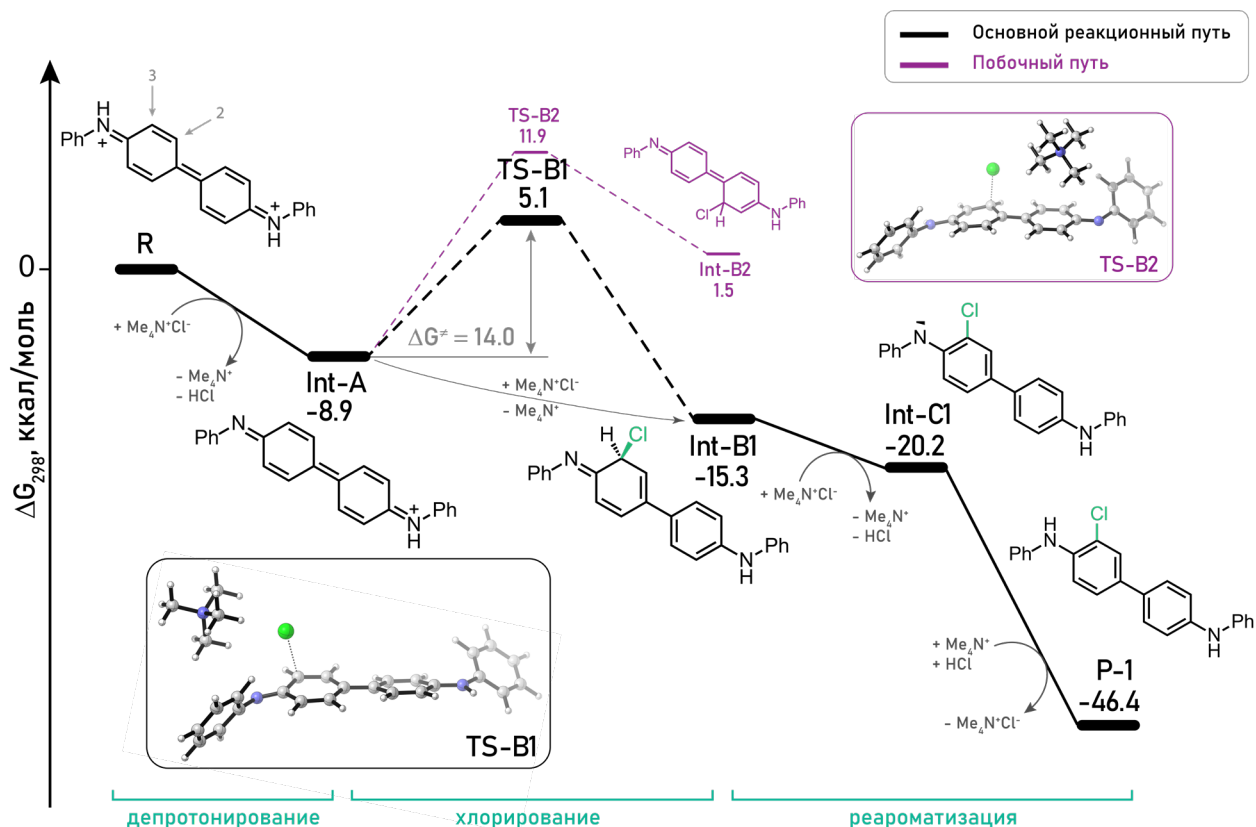


Рисунок 8. Энергетическая диаграмма введения первого атома хлора в ходе парного электролиза.

Последовательность стадий при введении второго атома хлора (рисунок 9) во многом аналогична таковой для монохлорирования. За стадией депротонирования дикатиона следуют присоединение хлорид-иона, реароматизация и протонирование. Все стадии термодинамически и кинетически разрешены. Следует лишь обратить внимание, что кинетически более выгодным является присоединение хлорида в уже хлорированное кольцо по положению 5 (TS-G4). Однако в условиях реального эксперимента в этом положении находится заместитель, поэтому такой путь не реализуется.



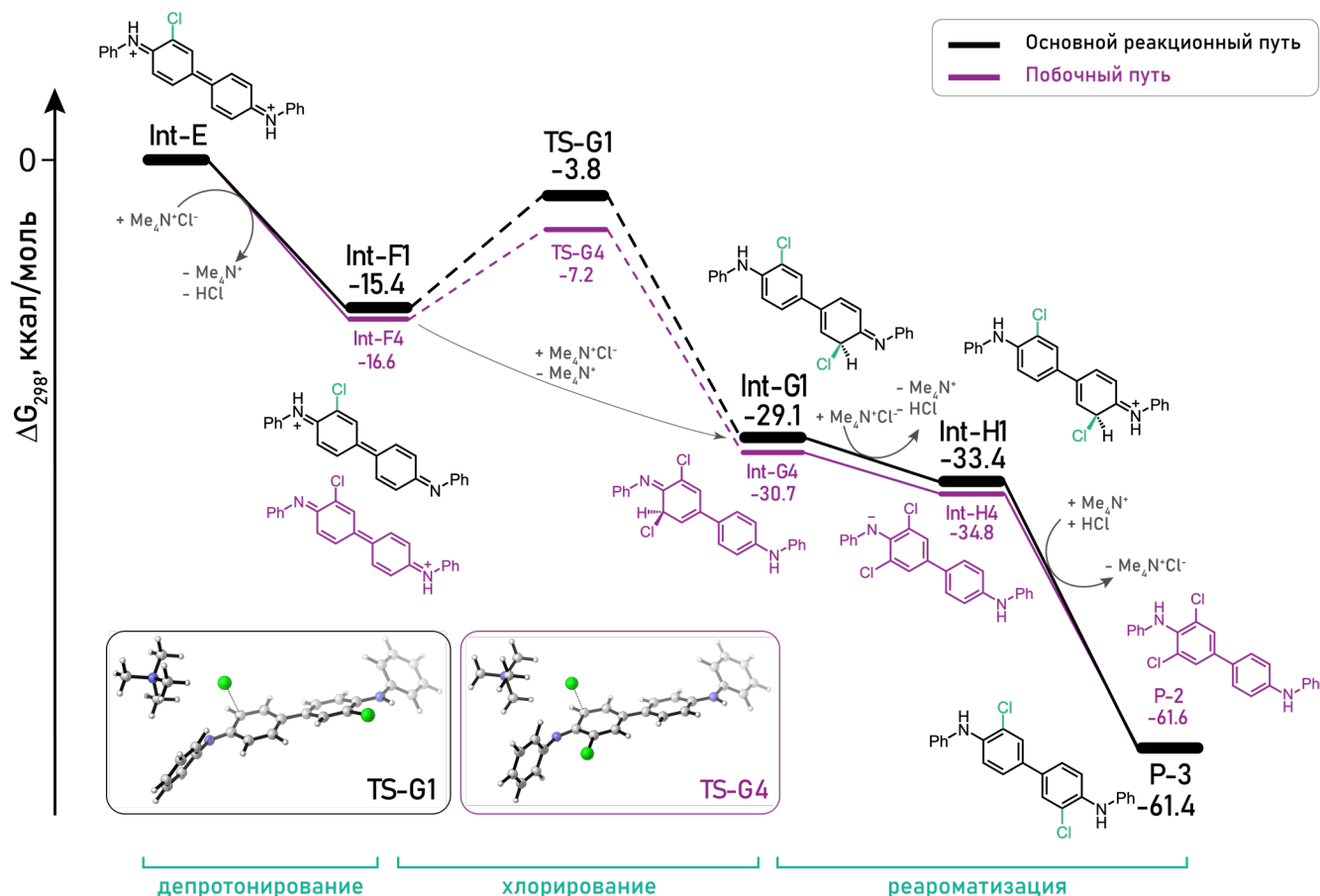


Рисунок 9. Энергетическая диаграмма введения второго атома хлора в ходе парного электролиза.

Таким образом, предложен механизм конвергентного парного электросинтеза, который подтвержден квантово-химическим моделированием процесса. Рассмотренные последовательности стадий адекватны условиям эксперимента: энергетические параметры соответствуют быстрой реакции при комнатной температуре. Экспериментально наблюдаемая региоселективность хлорирования объяснена в терминах энергий Гиббса активации.

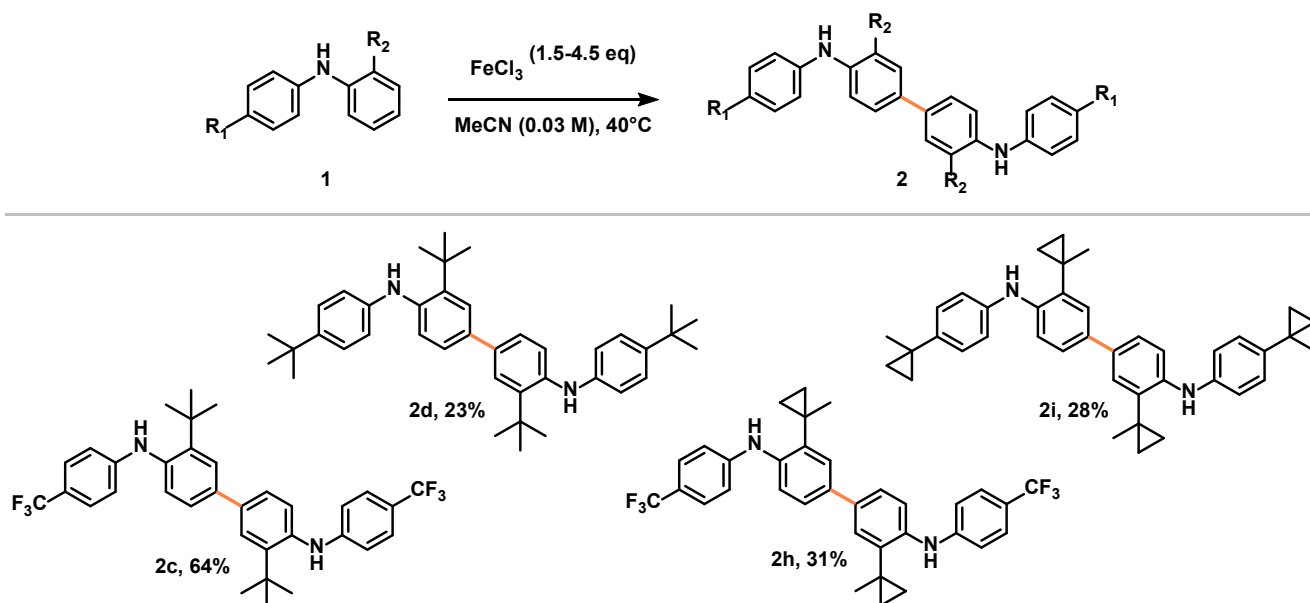
### 3.2.2. Окислительное сдвайвание диариламинов под действием химических окислителей

Закономерности, связанные с хемо- и регилселективностью анодного окисления замещенных диариламинов, приведенные в разделе 3.1, имеют общий характер и были использованы нами для разработки аналогичных реакций с участием химических окислителей.

#### 3.2.2.1. Окисление диариламинов в бензидины под действием $FeCl_3$ .

В литературе было показано, что удобным окислителем для донорных ароматических соединений является  $FeCl_3$  [144]. Использование этого окислителя для наших аминов **1c**, **d**, **h**, **i** позволило получить соответствующие бензидины с выходами, близкими к тем, которые наблюдались в электросинтезе (раздел 3.1) (схема 53).

Схема 53

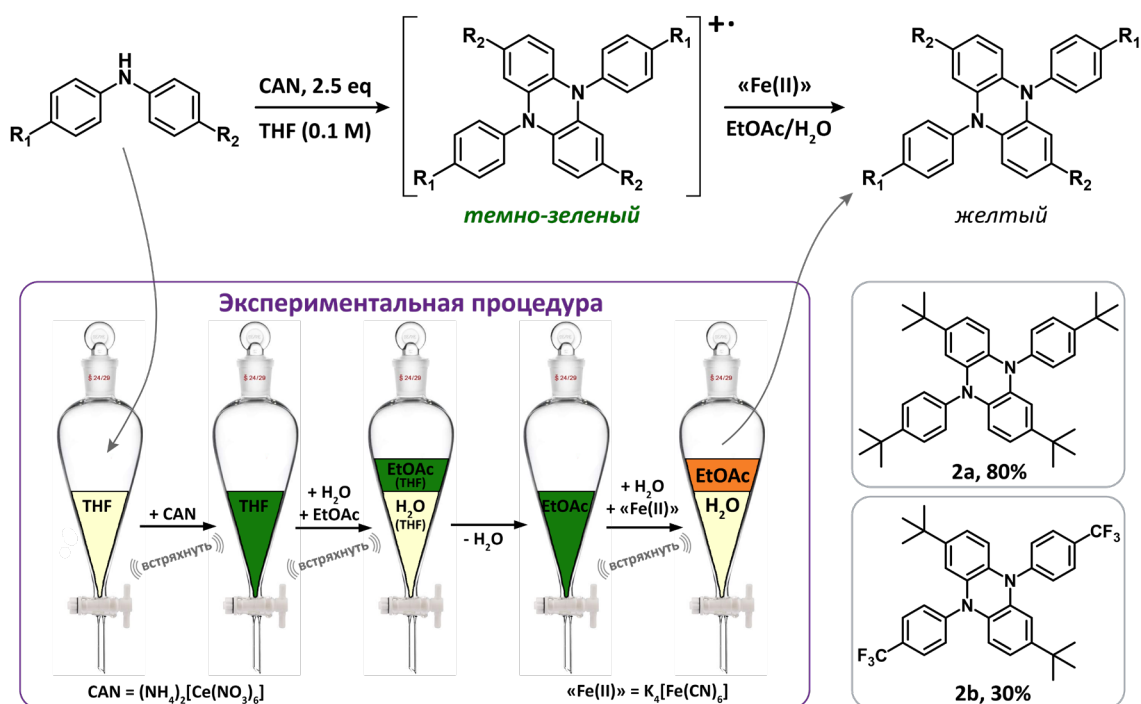


При использовании  $\text{FeCl}_3$  из реакционных смесей были выделены те же продукты, что и ранее после электролиза; новых продуктов обнаружено не было. Можно заключить, что для химически инициируемого сдвигания диариламинов справедливы те же закономерности, что были обнаружены нами для электрохимически активируемого процесса.

### 3.2.2.2. Окисление диариламинов в диарилдигидрофеназины под действием $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ .

Для окислительной конверсии диариламинов **1a**, **1b** с пара-замещением в соответствующие диарилдигидрофеназины использовали более сильный одноэлектронный окислитель – нитрат аммония-церия(IV) (CAN). Целевые феназины окисляются легче, чем исходные амины, и в ходе реакции получают в виде катион-радикалов, поэтому для перевода их в нейтральную форму необходимо дополнительно обработать реакционную смесь одноэлектронным восстановителем. Нами для этих целей был выбран гексацианоферрат(II) калия. В результате был разработан удобный *one-pot* протокол окислительного сдвигания диариламинов (схема 54). Метод прост в исполнении и позволяет легко масштабировать синтез до граммовых количеств.

Схема 54



В случае амина **1b** повысить эффективность реакции позволила добавка HCl, которая подавляла депротонирование катион-радикалов (схема 41). В отсутствие HCl наблюдали большое количество продукта сдвояивания аминильных радикалов – тетраарилгилразина.

Ранее в результате электросинтеза феназины **2a** и **2b** выделяли в виде катион-радикалов. Метод, описанный выше, позволил впервые получить эти соединения в нейтральном виде. Их структура была надежно доказана, в том числе методом РСА, который подтвердил, что феназиновый фрагмент является плоским, а арильные заместители при атомах азота расположены в ортогональной плоскости.

Таким образом, методология окислительного сдвояивания диариламинов была расширена применительно к химическим окислителям – солям металлов. Показано, что закономерности, сформулированные для анодного C–C и C–N сочетания, актуальны и для химических способов генерации катион-радикалов аминов. Преимуществом предложенных подходов по сравнению с электросинтезом является экспериментальная простота и возможность масштабирования; к недостаткам можно отнести использование стехиометрических количеств солей металлов.

### 3.3. Фотофизические и электрохимические свойства новых производных диариламинов<sup>3</sup>

В обзоре литературы было показано, что сферы применения диарилбензидинов и диарилдигидрофеназинов включают в себя люминесценцию, фотокатализ, органическую электронику. Возможность успешного применения соединений в этих областях во многом определяется сочетанием фотофизических и редокс-свойств. Настоящий раздел содержит результаты исследования электронной структуры продуктов окислительной конверсии диариламинов методами ЦВА, спектроскопии электронного поглощения, флуориметрии и квантовой химии.

#### 3.3.1. Электрохимические свойства диарилбензидинов

Электрохимическое исследование бензидинов **2c, d, h, i** показало, что они являются редокс-активными в той же области потенциалов, что и амины-предшественники (рисунок 10).

---

<sup>3</sup> При подготовке данного раздела диссертации использована следующая публикация автора, в которой, согласно «Положению о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Dulov D. A., Bogdanov A. V., Dorofeev S. G., Magdesieva T. V. N,N'-diaryldihydrophenazines as a sustainable and cost-effective alternative to precious metal complexes in the photoredox-catalyzed alkylation of aryl alkyl ketones // *Molecules*. — 2023. — Т. 28, № 1. — С. 221–235. JIF = 4.2 (Web of Science). Объем 0,94 п.л. Личный вклад автора 50%.

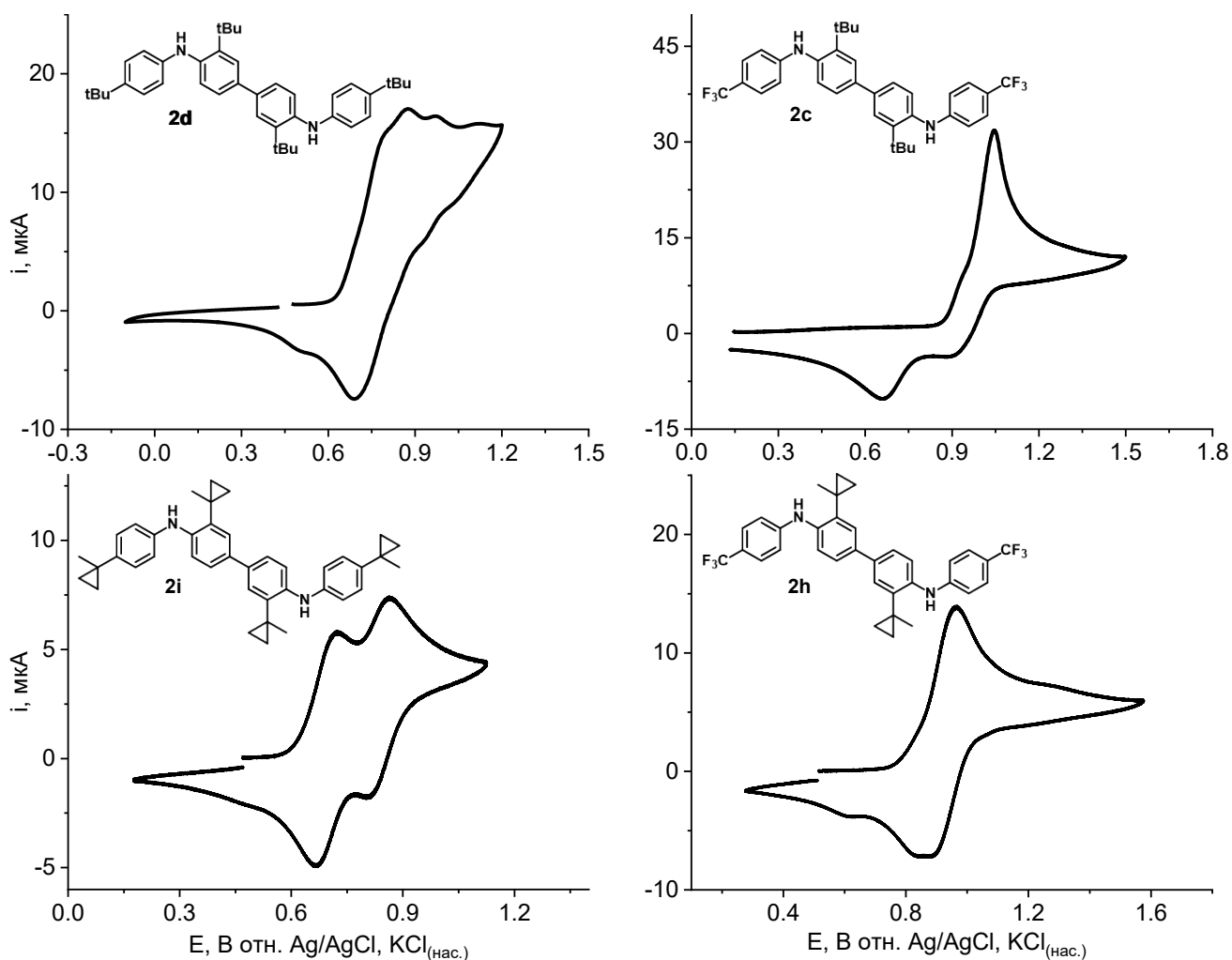


Рисунок 10. Вольтамперограммы для бензидинов **2c**, **d**, **h**, **i** (100 мВ/с, Pt, ацетонитрил, 0,1 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ ).

Диаилбензидины демонстрируют различие в электрохимическом поведении. Они окисляются химически обратимо, но при этом не всегда наблюдается электрохимическая обратимость. Так, для **2c** наблюдается электрохимически необратимое, но при этом обратимое химическое окисление. Это подтверждается воспроизведением профиля ЦВА при многократном циклировании. Окисление **2i**, напротив, электрохимически обратимо. Во всех случаях окисленные формы бензидинов стабильны в масштабе времени ЦВА.

Хлорирование бензидинов приводит к значительному увеличению потенциала окисления. Потенциал окисления **2h-Cl** сдвинут на 250 мВ в анодную область относительно нехлорированного бензидина **2h**. При этом окисление становится электрохимически необратимым (рисунок 11).

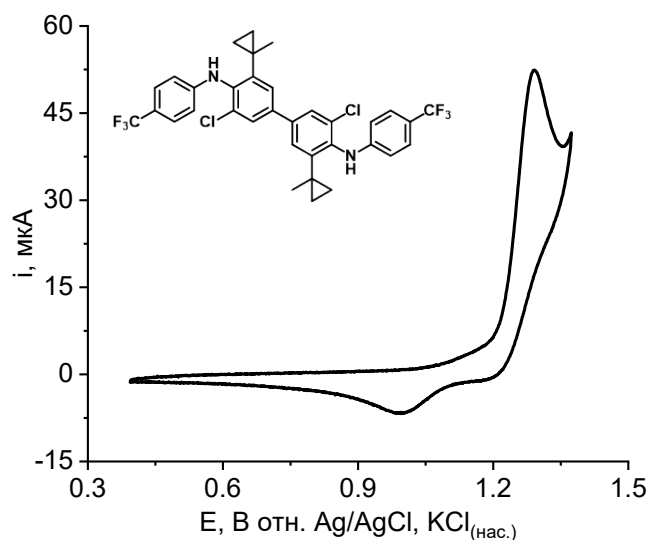


Рисунок 11. Вольтамперограмма для бензидина **2h-Cl** (100 мВ/с, GC, ацетонитрил, 0,1 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ ).

Известно, что окисление бензидинов протекает двухэлектронно [8]. Для процесса окисления **2с** определяли количество электронов, комбинируя данные, полученные для раствора бензидина и стандарта (ферроцена) при использовании микроэлектрода и дискового электрода. Получали значение 1,84 е, что свидетельствует в пользу двухэлектронного окисления.

### 3.3.2. Фотофизические свойства диарилбензидинов

В ходе анализа фотофизических свойств бензидинов важно было понять, как влияют электронные эффекты заместителей и введение галогенов на длину волны и интенсивность поглощения/испускания, поэтому для флуориметрического исследования были выбраны соединения **2с**, **h**, **i**, **h-Cl**.

Спектры поглощения бензидинов **2с**, **h**, **i**, **h-Cl** схожи: в УФ области присутствует интенсивная полоса без выраженной структуры (рисунок 12). В коротковолновой области видимого спектра наблюдаются перегибы, свидетельствующие о наличии малоинтенсивных полос.

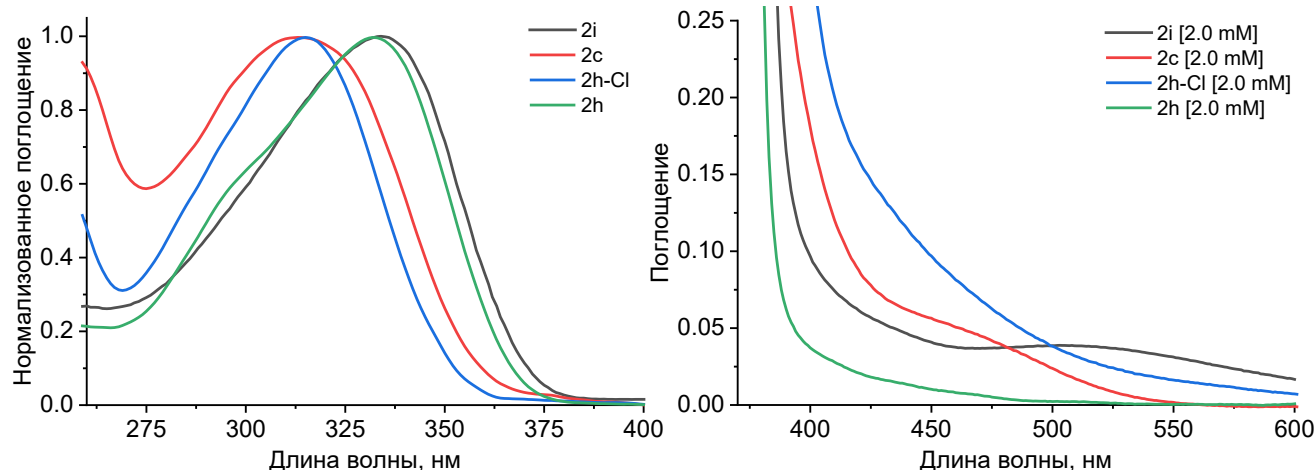


Рисунок 12. Спектры поглощения диарилбензидинов **2c**, **h**, **i**, **h-Cl** (слева – обзорный спектр, справа – область видимого спектра).

Для растворов бензидинов **2c**, **h**, **i**, **h-Cl** в гексане и хлороформе были зарегистрированы спектры испускания (рисунок 13). Исключение составил бензидин **2h-Cl**, нерастворимый в гексане.

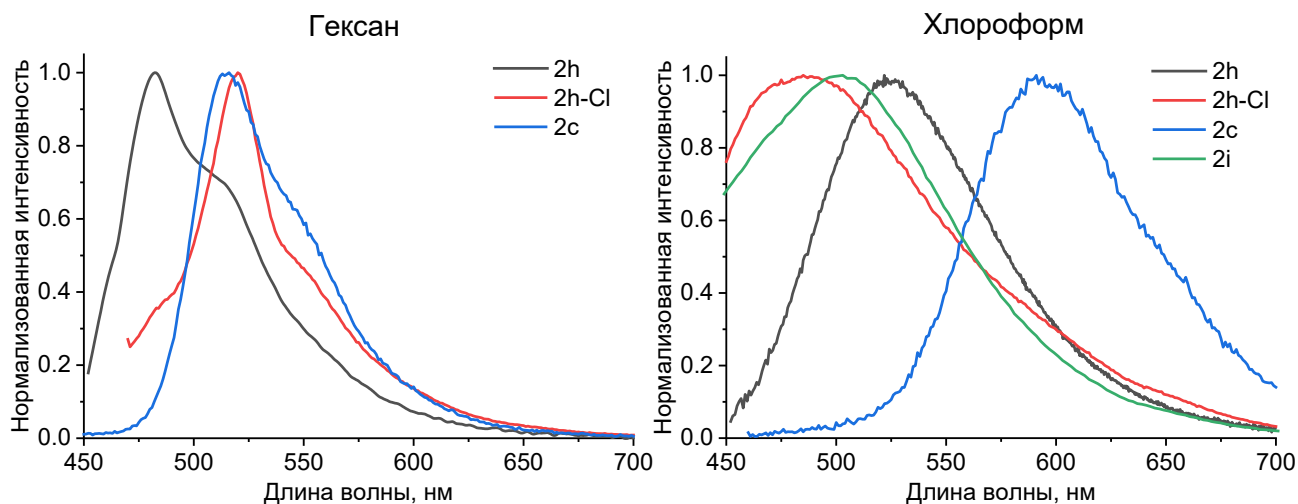


Рисунок 13. Спектры флуоресценции диарилбензидинов **2c**, **h**, **i**, **h-Cl** для растворов в гексане (слева) и хлороформе (справа).

Видно, что при увеличении полярности среды полосы испускания претерпевают батохромный сдвиг. Это свидетельствует о том, что в возбужденной форме происходит пространственное разделение зарядов, которое приводит к увеличению дипольного момента. В результате энергия системы «возбужденное состояние – растворитель» снижается при увеличении полярности растворителя, и длина волны испускания увеличивается. Таким образом, соединения демонстрируют выраженный сольватохромный эффект, что наглядно иллюстрирует рисунок 14.

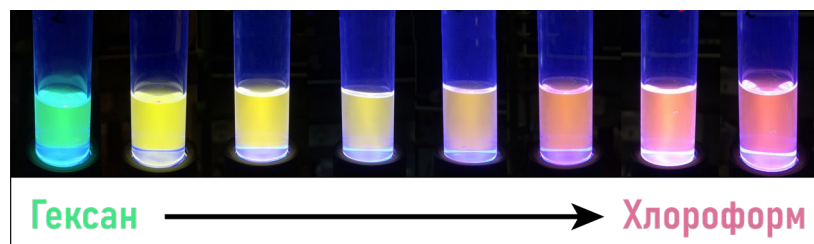


Рисунок 14. Демонстрация сольватохромного эффекта для бензидина **2c**.

Важно подчеркнуть, что для всех исследованных нами бензидинов наблюдаются большие значения стоксовых сдвигов (150-200 нм). Это свидетельствует о значительном изменении геометрии молекулы в возбужденном состоянии и может быть обусловлено так называемым ТИСТ-эффектом (*twisted intramolecular charge transfer*) – явлением, при котором в возбужденной форме происходит внутримолекулярный перенос заряда в сочетании с внутренним вращением [145]. Бензидины **2c** и **2h** имеют структурные предпосылки для реализации этого эффекта: они имеют конформационно подвижные донорные и акцепторные фрагменты.

Таким образом, реализованный в работе молекулярный дизайн бензидинов оказался успешным и позволил получить новые соединения с многообещающими флуоресцентными свойствами: максимумы испускания находятся в длинноволновой области видимого спектра, флуоресценция происходит с большим стоксовым сдвигом и очень чувствительна к полярности среды. Эти особенности делают исследованные вещества перспективными с точки зрения использования в качестве флуорофоров.

### 3.3.3. Электрохимические свойства диарилдигидрофеназинов

Электрохимические эксперименты проводили с нейтральными формами феназинов **2a** и **2b**, полученными при использовании химических окислителей (раздел 3.2.2.2). В дальнейшем для облегчения восприятия будем именовать эти соединения **Phz1** и **Phz2**.

Эксперименты проводили для растворов соединений в ТГФ на платиновом электроде. Оба соединения демонстрируют две обратимые волны окисления. Вид вольтамперограмм воспроизводится на протяжении десяти циклов, что говорит об устойчивости обеих редокс-форм (рисунок 15). Процессы восстановления зафиксировать не удалось вплоть до  $-3$  Вольт. отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}_{(\text{нас.})}$ .



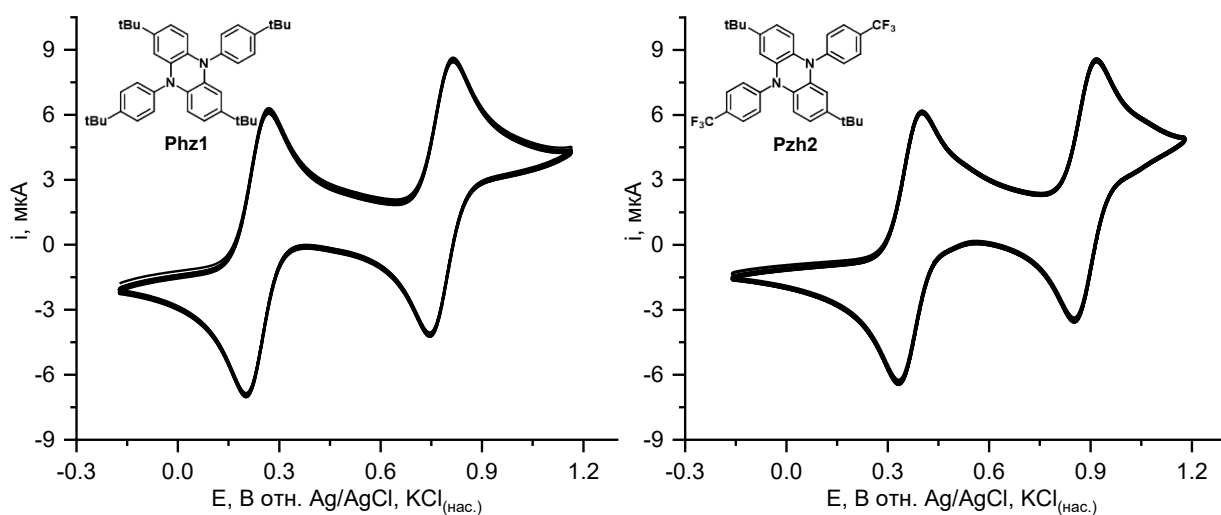


Рисунок 15. Вольтамперограммы для феназинов **Phz1** (слева) и **Phz2** (справа) (100 мВ/с, 10 циклов, Pt, ТГФ, 0,2 М  $Bu_4NBF_4$ ).

Анализ вольтамперограмм в полудифференциальной форме позволил определить термодинамические потенциалы окисления **Phz1** и **Phz2** (рисунок 16). Такие небольшие значения ( $E_{Ox}(Phz1) = 0.24$  В,  $E_{Ox}(Phz1) = 0.37$  В отн. Ag/AgCl,  $KCl_{(нас.)}$ ) довольно редки для нейтральных органических соединений и говорят о том, что исследуемые вещества являются сильными восстановителями. Это можно объяснить тем, что феназиновое ядро является плоским и содержит 16  $\pi$ -электронов, то есть формально является антиароматичным.

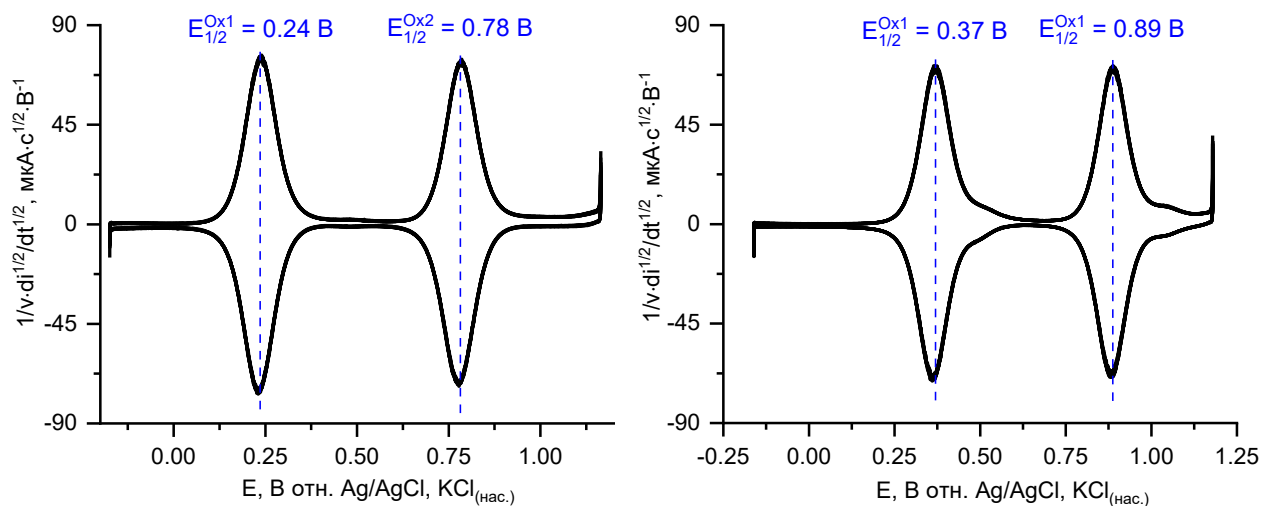


Рисунок 16. Вольтамперограммы для феназинов **Phz1** (слева) и **Phz2** (справа) в полудифференциальной форме (100 мВ/с, 10 циклов, Pt, ТГФ, 0,2 М  $Bu_4NBF_4$ ).

### 3.3.4. Фотофизические свойства диарилдигидрофеназинов

Растворы соединений **Phz1** и **Phz2** поглощают излучение в УФ-области и в коротковолновой области видимого спектра (400–450 нм). Несмотря на структурную схожесть, соединения демонстрируют различные флуоресцентные свойства. Вид спектров флуоресценции для **Phz1** сохраняется при переходе от неполярных растворителей к полярным, в то время как **Phz2** демонстрирует выраженный сольватохромный эффект (рисунок 17). Как и в случае с бензидинами, такое поведение свидетельствует о разделении зарядов в возбужденном состоянии. Значения квантовых выходов для растворов в бензоле составляют 3-6 %.

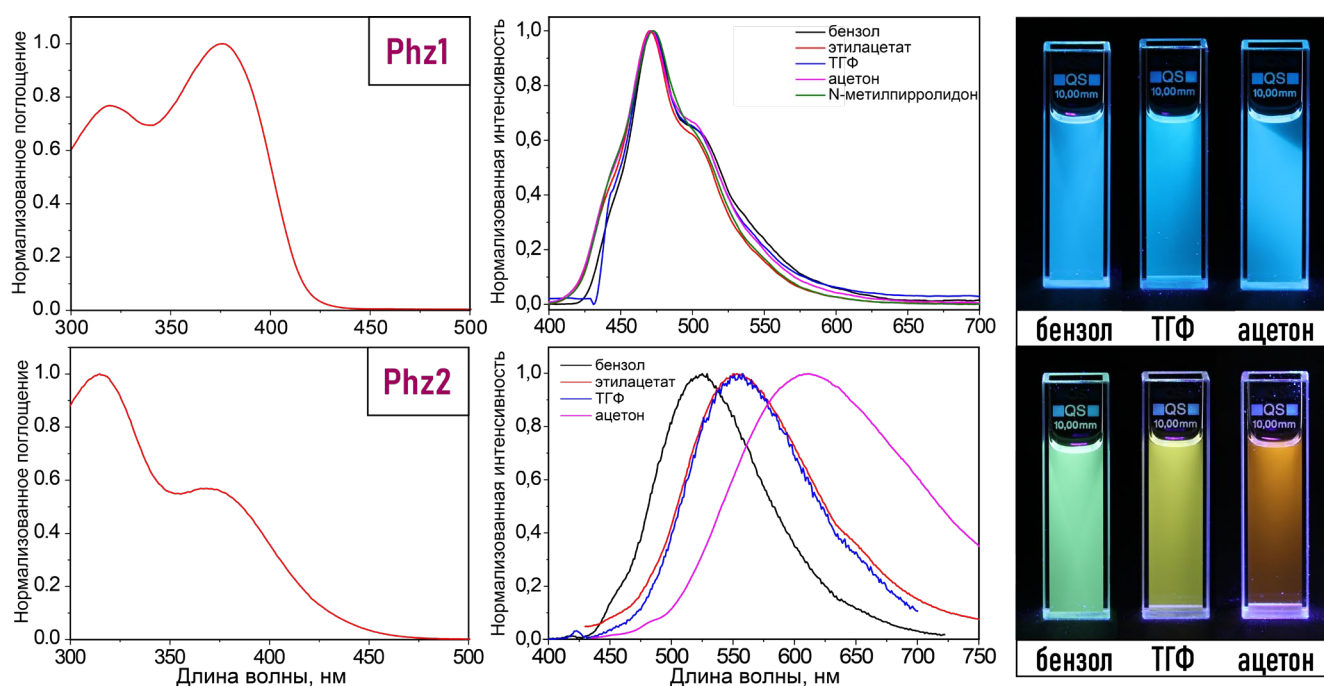
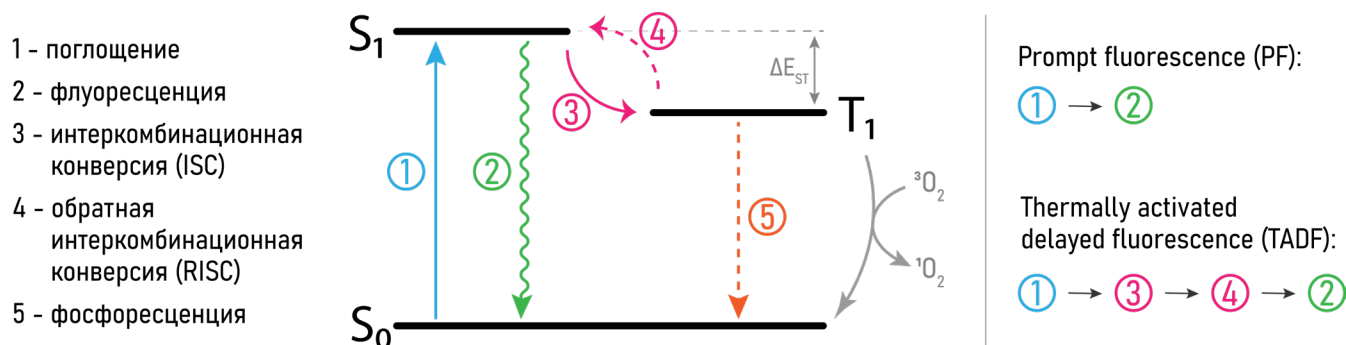


Рисунок 17. Спектры поглощения в бензоле (слева) и флуоресценции (по центру) для **Phz1** и **Phz2**; демонстрация зависимости цвета флуоресценции от полярности растворителя (справа).

При изучении флуоресценции **Phz1** и **Phz2** мы обнаружили интересный результат: интенсивность флуоресценции значительно уменьшается при насыщении растворов кислородом. Такой эффект обычно является признаком наличия так называемой «замедленной флуоресценции» (*thermally activated delayed fluorescence, TADF*) [146]. Отличие этого явления от «обычной» флуоресценции (*prompt fluorescence, PF*) состоит в том, что часть фотонов излучается синглетным возбужденным состоянием, которое образуется из триплетного путем обратной интеркомбинационной конверсии (*reverse intersystem crossing, RISC*) (схема 56). Этот процесс лимитируется скоростью RISC, для которого характерное время обычно составляет 1–100 мкс, что на три порядка больше такового для флуоресценции, поэтому такой процесс называют «замедленной флуоресценцией». При насыщении раствора кислородом интенсивность замедленной флуоресценции сводится к нулю, поскольку кислород переводит возбужденные

триплеты в основное электронное состояние безызлучательно. Стоит отметить, что, в обоих случаях (TADF и PF) испускание происходит из одного и того же синглетного возбужденного состояния, поэтому структура спектра испускания и положение полос не меняются.

Схема 55



Квантово-химическое исследование **Phz1** и **Phz2** показало, что электронная структура этил молекул способствует возникновению TADF-эффекта. Для них характерно пространственное разделение локализации граничных орбиталей: ВЗМО локализовано на феназиновом ядре, в то время как НСМО – на N-арильных заместителях (рисунок 18). Такой характер распределения уменьшает разницу в энергиях синглетного и триплетного возбужденных состояний ( $\Delta E_{ST}$ ), что, в свою очередь, способствует интеркомбинационной конверсии [146].

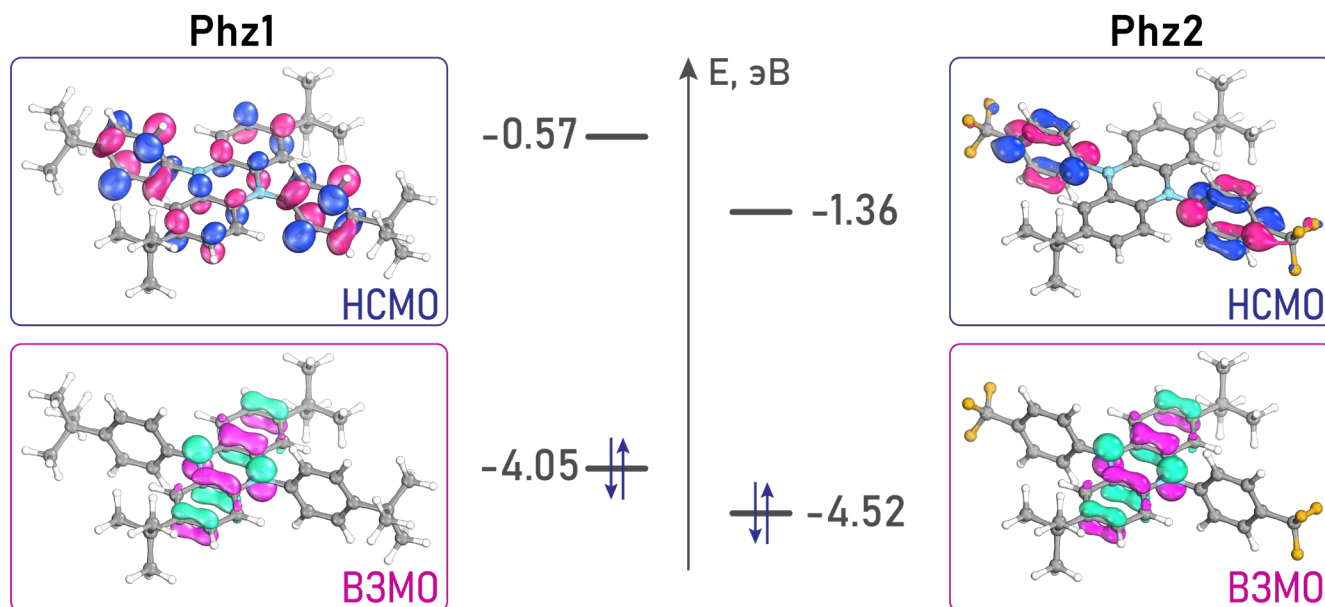


Рисунок 18. Пространственная локализация и энергии граничных орбиталей **Phz1** и **Phz2** (B3LYP/def2-TZVP).

Наличие TADF весьма важно, так как соединения, демонстрирующие этот эффект, используются в фоторедокс-катализе [67,68] и служат основой OLED третьего поколения [70–74]. Появление этого эффекта связано с наличием долгоживущей триплетной формы,

образующейся при фотовозбуждении. В связи с этим нашей целью было экспериментальное обнаружение возбужденной триплетной формы и определение ее времени жизни.

Количественные эксперименты по тушению люминесценции кислородом показали, что для **Phz1** ослабление интенсивности происходит в 6,6 раз, а для **Phz2** – в 3,8 (рисунок 19). Опираясь на значения квантовых выходов, можно утверждать, что 5% экситонов **Phz1** переходят в триплетную форму; для **Phz2** этот показатель равен 2%. Характерное время люминесценции ( $\tau$ ) определяли путем аппроксимации зависимости интенсивности люминесценции от времени после подачи возбуждающего импульса. Результаты однозначно доказывают наличие замедленной флуоресценции: значение  $\tau$  для **Phz2** оказалось равно 65 мкс (рисунок 19, справа). Для **Phz1** удалось определить диапазон значений другим методом; характерное время составляет 1–10 мкс.

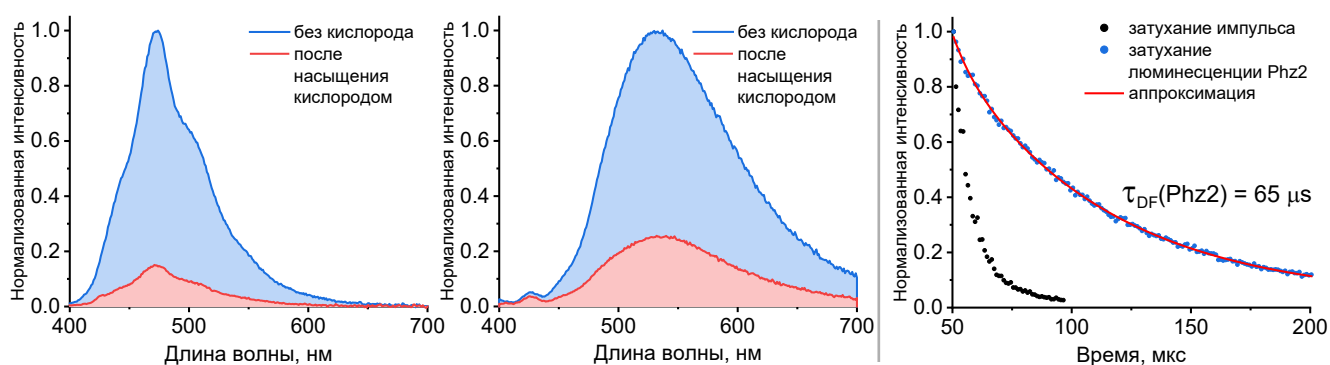


Рисунок 19. Спектры флуоресценции **Phz1** (слева) и **Phz2** (по центру) для растворов без кислорода (синяя линия) и после насыщения кислородом (красная линия); зависимость интенсивности люминесценции **Phz2** после возбуждающего импульса (справа).

Низкотемпературные эксперименты показали, что оба феназина интенсивно фосфоресцируют, причем образцы продолжают излучать в течение долгого времени после отключения возбуждающего импульса (рисунок 20). Измеренное время жизни триплетов превышает 1 секунду. Эксперименты проводили для застеклованных растворов феназинов в толуоле и 2-метилтетрагидрофуране (МетТГФ) при температуре 77 К (–196 °С). Полоса фосфоресценции для обоих соединений имеет выраженную колебательную структуру; для нее наблюдается батохромный сдвиг относительно полосы флуоресценции.

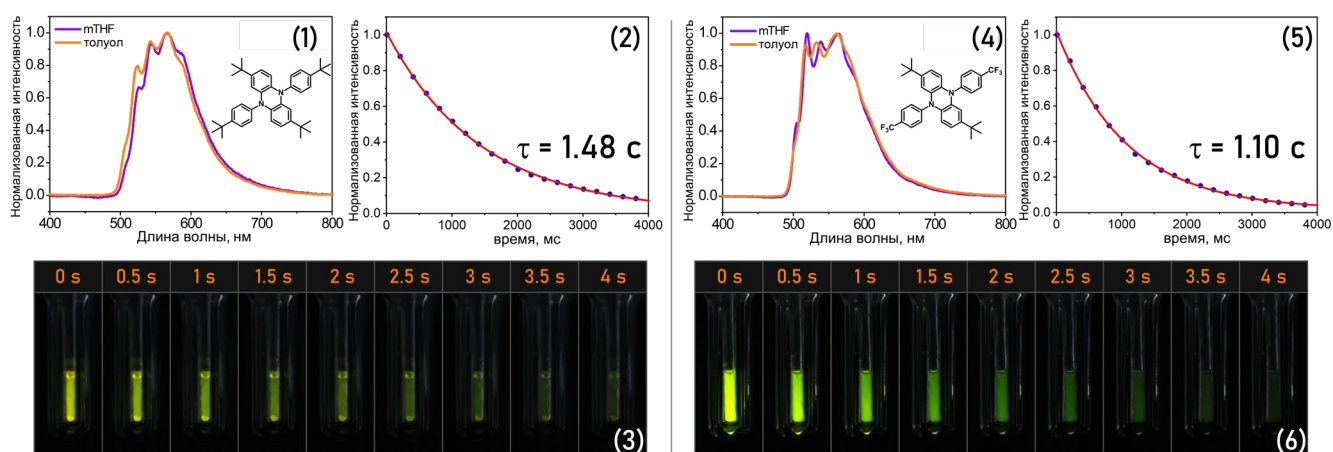


Рисунок 20. Низкотемпературная фосфоресценция **Phz1** и **Phz2** в матрице застеклованного растворителя ( $T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ): спектры фосфоресценции (1 и 4), кинетика затухания фосфоресценции (2 и 5), серии фотографий образца после отключения возбуждающего импульса (3 и 6).

Наличие фотовозбужденных триплетов было убедительно доказано методом низкотемпературного ЭПР. Спектр регистрировали для растворов в толуоле, охлажденных до 100 К, при непрерывном облучении лазером с длиной волны 405 нм (подробное описание эксперимента в разделе 4.4.1.). Зарегистрированные спектры имеют типичный вид для твердотельных бирадикальных образцов (рисунок 21). В области половинного поля наблюдается интенсивный сигнал, отвечающий запрещённому переходу с изменением спинового числа на  $\pm 2$ , однозначно указывающий на бирадикальную природу исследуемой системы. В результате моделирования экспериментального спектра были определены параметры расщепления в нулевом поле:  $E = 75\text{ Гс}$  и  $D = 1175\text{ Гс}$ . Полученные значения свидетельствуют о том, что радикальные центры сближены.

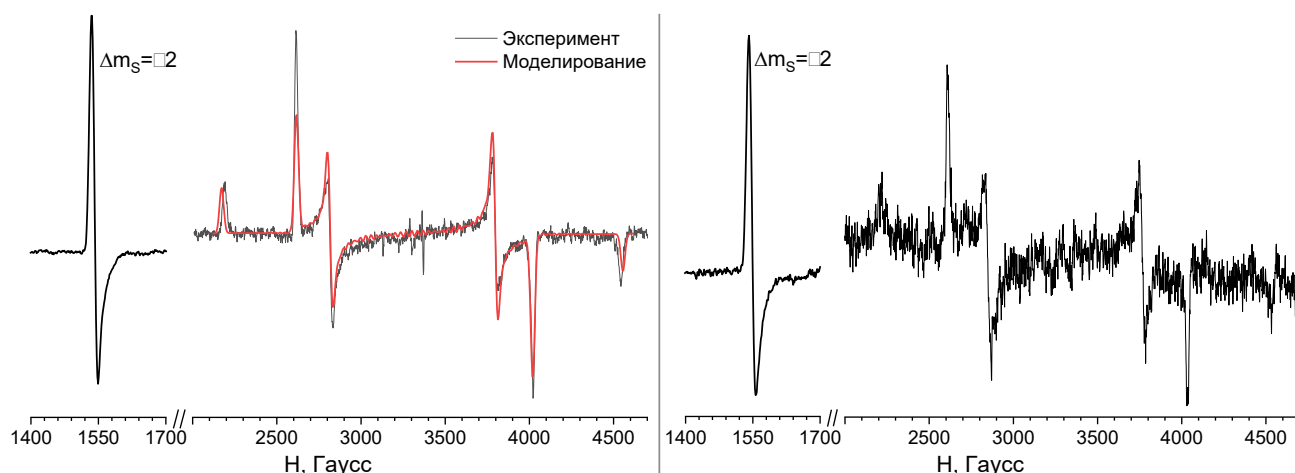


Рисунок 21. ЭПР спектры фотовозбужденной формы **Phz1** (слева) и **Phz2** (справа) (толуол, 100 К, облучение 455 нм).

Стоит отметить, что в литературе отсутствуют сведения о фосфоресценции и изучении триплетов для диарилдигидрофеназинов, поэтому можно утверждать, что такое всестороннее исследование фотофизических свойств сделано нами впервые.

Комбинация результатов электрохимических и фотофизических экспериментов (уравнение 1 [147]) позволила определить потенциалы окисления возбужденных форм **Phz1** и **Phz2** (таблица 1).

$$E_{ox}^*(T1) = E_{ox} - E(T1) \quad (1)$$

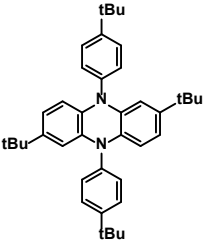
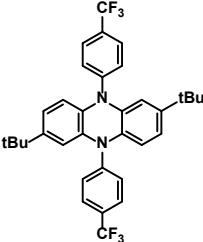
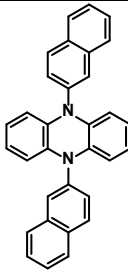
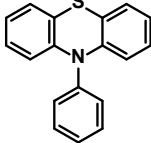
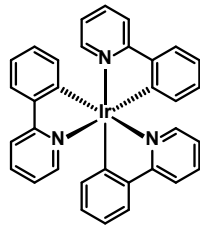
Видно, что они являются очень сильными восстановителями – потенциалы окисления находятся в интервале  $-2,3 \div -2,5$  Вольт.

*Таблица 1. Фотофизические и электрохимические параметры **Phz1** и **Phz2** и их возбужденных форм (значения потенциалов приведены относительно Ag/AgCl, KCl(нас.))*

|                      | <b>Phz1</b> | <b>Phz2</b> |
|----------------------|-------------|-------------|
| E(S1), эВ            | 2.96        | 2.85        |
| E(T1), эВ            | 2.74        | 2.68        |
| $\Delta E_{ST}$ , эВ | 0.22        | 0.11        |
| $E_{ox}$ , В         | 0.24        | 0.37        |
| $E_{ox}^*(S1)$ , В   | -2.72       | -2.48       |
| $E_{ox}^*(T1)$ , В   | -2.50       | -2.31       |

Совокупность приведенных экспериментальных данных позволяет рассматривать диарилдигидрофеназины **Phz1** и **Phz2** в качестве перспективных фотокатализаторов, поскольку они удовлетворяют следующим требованиям: 1) эффективно поглощают видимый свет; 2) образуют долгоживущие возбужденные состояния; 3) образуют устойчивые редокс-формы; 4) являются сильными восстановителями в возбужденном состоянии. Дополнительную надежду на успешное применение наших соединений в качестве фоторедокс-катализаторов дают примеры использования похожих структур в этой роли [87]. Сравнительный анализ характеристик **Phz1** и **Phz2** и известных фотокатализаторов показывает, что наши соединения являются одними из лидеров по потенциалам окисления возбужденных форм и временам жизни триплетов.

Таблица 2. Сравнение характеристик **Phz1** и **Phz2** и известных восстанавливающих фотокатализаторов

|                          |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                    |                                                                                     |                                                                                     |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Фоторедокс-катализатор   |  |  |  |  |  |
|                          | Phz1                                                                              | Phz2                                                                              | NaphthPhz [87]                                                                     | PTH [148]                                                                           | <i>fac</i> -Ir(ppy) <sub>3</sub> [148]                                              |
| E <sub>ox</sub> *(T1), В | -2.5                                                                              | -2.3                                                                              | -1.65                                                                              | -2.05                                                                               | -2.15                                                                               |
| τ, мкс                   | 65                                                                                | 1–10                                                                              | 4                                                                                  | -                                                                                   | 2                                                                                   |

### 3.4. Использование дигидрофеназинов в качестве фотокатализаторов<sup>4</sup>

Настоящий раздел посвящен тестированию диарилдигидрофеназинов **Phz1** и **Phz2** в качестве фотокатализаторов в реакциях обычного и двойного фоторедокс-катализа. В результате разработаны два фотокаталитических процесса: альфа-алкилирование арилкетонов и арилирование ароматических аминов. Сравнение результатов с литературными данными, а также непосредственное экспериментальное сравнение, показали, что наши соединения могут рассматриваться в качестве альтернативы фотокатализаторам на основе металлов.

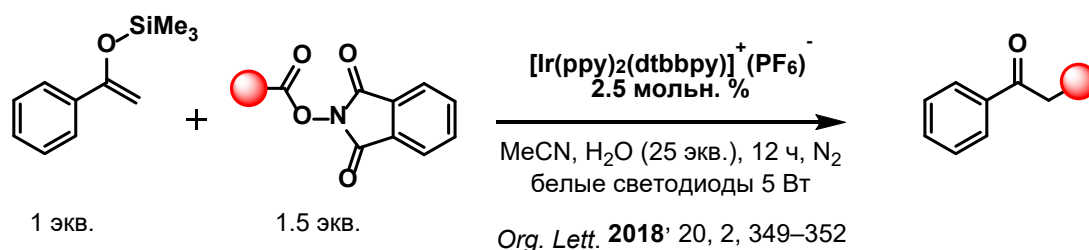
#### 3.4.1. Радикальное алкилирование силиловых эфиров енолов

В разделе 3.3.4 показано, что по ключевым фоторедокс-характеристикам соединения **Phz1** и **Phz2** не уступают катализаторам на основе иридия. В связи с этим мы решили проверить, могут ли наши феназины являться более доступной и экономичной альтернативой этим катализаторам. Для этого из литературных данных была выбрана фоторедокс-реакция, которая ранее была реализована только при использовании металлосодержащих восстанавливающих фотокатализаторов – реакция радикального алкилирования силиловых эфиров енолов арилалкилкетонов [149] (схема 56). По данным этой работы источником алкильных радикалов служат N-ацилоксифталиимиды, при восстановлении которых образуются фталиимидный анион и

<sup>4</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно «Положению о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Dulov D. A., Bogdanov A. V., Dorofeev S. G., Magdesieva T. V. N,N'-diaryldihydrophenazines as a sustainable and cost-effective alternative to precious metal complexes in the photoredox-catalyzed alkylation of aryl alkyl ketones // *Molecules*. — 2023. — Т. 28, № 1. — С. 221–235. JIF = 4.2 (Web of Science). Объем 0,94 п.л. Личный вклад автора 50%; Dulov D. A., Magdesieva T. V. N,N'-diaryldihydrophenazines as visible-light photocatalysts for anilines' arylation using a dual photoredox/Ni(II) cross-coupling strategy // *Journal of Organic Chemistry*. — 2023. — Т. 88, № 17. — С. 12765–12775. JIF = 3.3 (Web of Science). Объем 0,69 п.л. Личный вклад автора 50%.

ацилоксильный радикал; последний распадается на CO<sub>2</sub> и алкильный радикал, который в дальнейшем присоединяется к силиленоляту.

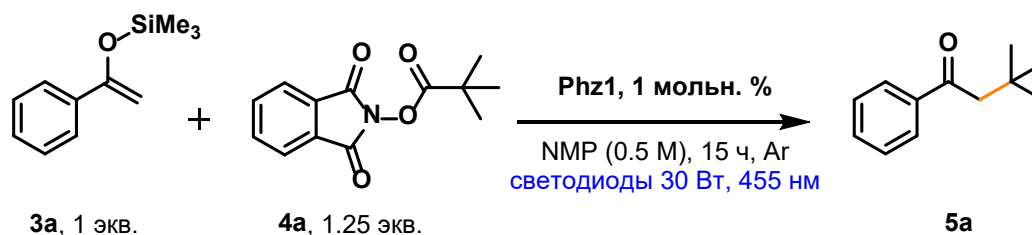
Схема 56



Простая замена иридиевого катализатора на **Phz1** с сохранением остальных условий дала положительный результат. Последующая оптимизация условий реакции для модельных субстратов позволила добиться выхода неопентилфенилкетона 67% при использовании **Phz1** и 96% для **Phz2** (таблица 3). Все эксперименты проводили в самодельном фотореакторе, снабженном двумя светодиодными матрицами мощностью 15 Вт с длиной волны 455 нм (подробнее см. раздел 4.3.1.). Стоит отметить, что реакция демонстрирует высокую эффективность при использовании малых количеств фотокатализатора (1 мольн. %); двукратное увеличение загрузки фотокатализатора повысило выход лишь на 7%. Наиболее высокие выходы наблюдаются при использовании полярных апротонных растворителей; наилучшие результаты получены для реакций в N-метилпирролидоне (NMP). Контрольные опыты показали, что реакция не идет в отсутствие излучения или фотокатализатора. Для проведения реакции также важна инертная атмосфера. Как было показано ранее, наличие кислорода уменьшает время жизни триплетной формы фотокатализатора, поэтому все манипуляции с реакционной смесью проводили в аргоновом боксе.



Таблица 3. Оптимизация условий реакции алкилирования силиловых эфиров енолов

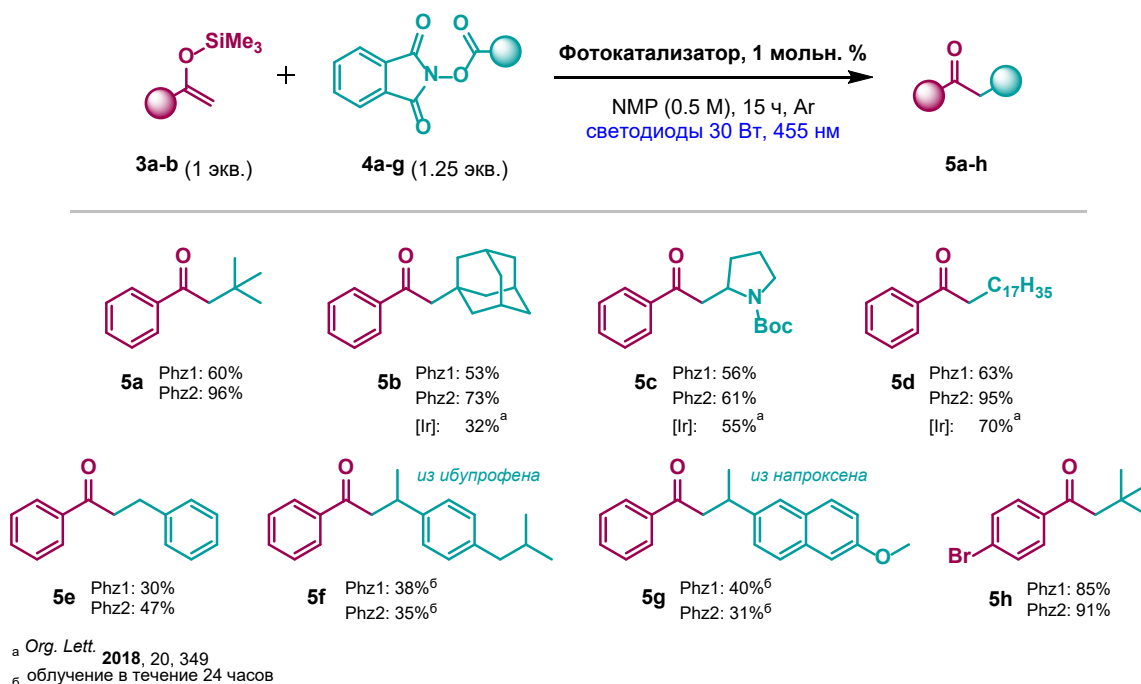


| Отклонение от оптимальных условий | Выход, % <sup>a</sup> | Конверсия 3a, % <sup>a</sup> |
|-----------------------------------|-----------------------|------------------------------|
| —                                 | 60                    | 69                           |
| <b>Phz2 вместо Phz1</b>           | <b>96</b>             | <b>99</b>                    |
| 2 мольн. % Phz1                   | 67                    | 75                           |
| 1 экв. 3a                         | 49                    | 57                           |
| Phz2 вместо Phz1, 1 экв. 3a       | 87                    | 89                           |
| Бензол вместо NMP                 | 4                     | 19                           |
| Толуол вместо NMP                 | 6                     | 14                           |
| ДМФА вместо NMP                   | 35                    | 44                           |
| Ацетонитрил вместо NMP            | 15                    | 31                           |
| ДМСО вместо NMP                   | 24                    | 38                           |
| Без излучения                     | 0                     | 5                            |
| Без фотокатализатора              | 0                     | 4                            |

<sup>a</sup> выход и конверсию определяли по ГХ-ПИД с использованием дуrola в качестве стандарта

Оптимизированная методика была применена для широкого круга субстратов, отличающихся природой алкильного радикала, образующегося в качестве интермедиата (схема 57). Показано, что реакция применима для субстратов, генерирующих первичные, вторичные и третичные радикалы. В случае бензильных производных выходы в реакции были ниже, по-видимому, из-за меньшей активности бензильных радикалов и, как следствие, более высоких активационных барьеров для стадии присоединения.

Схема 57

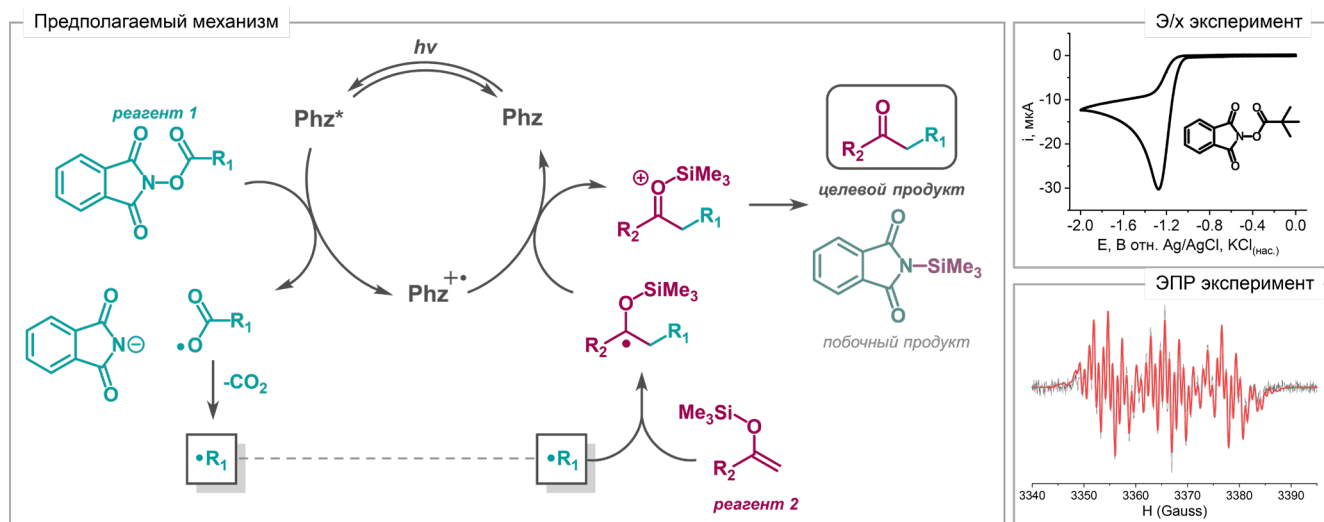


На примере представленной реакции мы сравнили эффективность **Phz1** и **Phz2**. Видно, что в большинстве опытов использование **Phz2** дает бóльшие выходы. Однако в случаях, когда интермедиатом является стабилизированный радикал (схема 57: **5c**, **5f**, **5g**), различие выходов нивелируется. Это может быть связано с тем, что присоединение менее активных радикалов становится скоростьюопределяющим процессом и природа фотокатализатора не играет роли. В случае же активных радикалов скорость лимитируется стадией восстановления N-ацилоксифталимидов, скорость которой, при прочих равных, коррелирует с временем жизни возбужденного состояния фотокатализатора, а по этому показателю **Phz2** лидирует.

Сравнение наших результатов с работой [149] для трех пересекающихся случаев (схема 57: **5b-d**) дает понять, что использованные нами фотокатализаторы как минимум не уступают, а в некоторых случаях и превосходят по эффективности дорогостоящие катализаторы на основе иридия.

Анализ литературных данных в совокупности с нашими данными о свойствах **Phz1** и **Phz2** и проведенными экспериментами позволил предложить следующий механизм реакции (схема 58). На первом этапе происходит восстановление N-ацилоксифталимидов возбужденной триплетной формой фотокатализатора. Образующиеся ацилоксильные радикалы неустойчивы и распадаются на CO<sub>2</sub> и алкильные радикалы, которые затем присоединяются к силиловым эфирам енолов.

Схема 58



Мы провели несколько экспериментов по доказательству механизма.

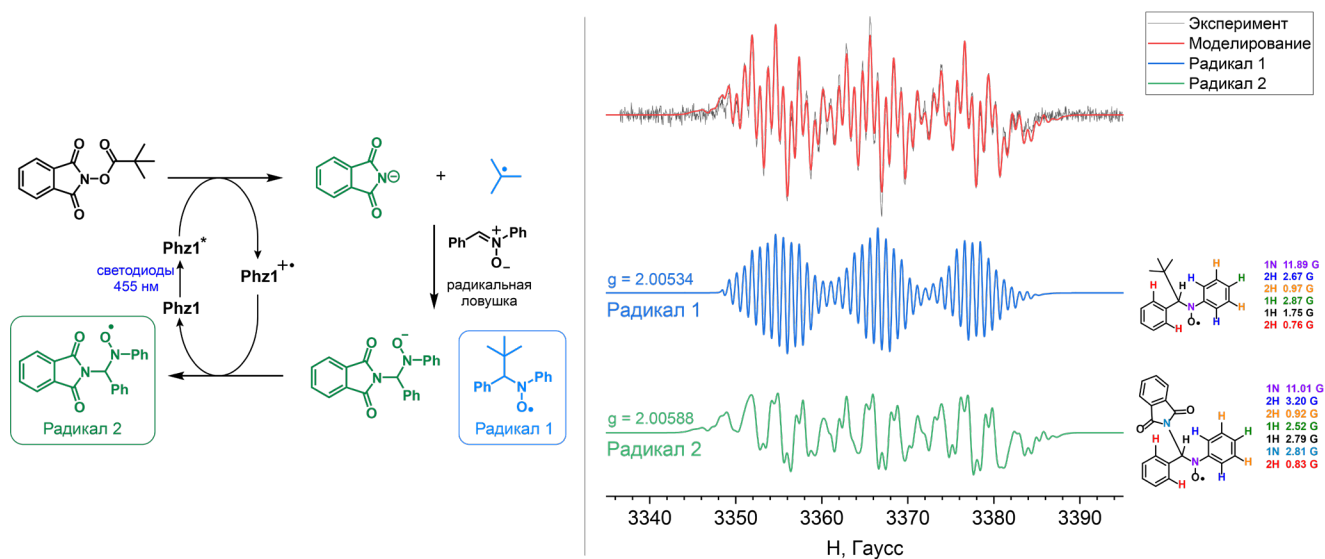
1. Электрохимические эксперименты показали, что процесс восстановления N-ацилоксифталимидов разрешен термодинамически: потенциал пика восстановления **4a** равен  $-1,3$  В отн. Ag/AgCl, KCl<sub>(нас.)</sub>, тогда как потенциал окисления возбужденной формы феназинов примерно равен  $-2,3 \div -2,5$  Вольт.

2. Наличие радикальных интермедиатов было подтверждено ЭПР-экспериментами с использованием радикальной ловушки – дифенилметанимин N-оксида (схема 59). Модельную реакцию смесь, содержащую **4a** и **Phz1**, облучали в фотореакторе, после чего регистрировали ЭПР спектр. Моделирование позволило описать экспериментально наблюдаемый спектр суммой спектров двух отдельных частиц, одной из которых является продукт перехвата *трет*-бутильного радикала нитроном. Это следует из характерного вида спектра (триплет 1:1:1) и значений КСТВ.

3. Образование побочного продукта – N-триметилсилилфталимида – было доказано при помощи ГХ-МС.

Таким образом, проведенные эксперименты, в совокупности с контрольными экспериментами в отсутствие излучения и фотокатализатора, подтверждают предложенный механизм.

Схема 59



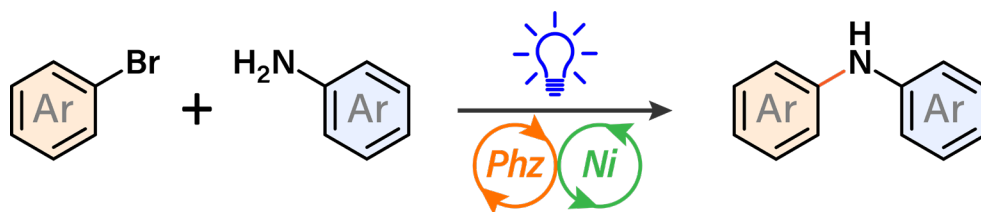
Таким образом, тестирование новых диарилдигидрофеназинов как фотокатализаторов в реакции фотоинициируемого радикального алкилирования силиловых эфиров енолов показало их высокую каталитическую активность. Разработанный метод отличается мягкими условиями и низкими загрузками фотокатализаторов. Сравнение выходов реакций выявило лидера по фоторедокс-активности – **Phz2**, а сравнение с литературными данными для проведенной реакции показало, что наши соединения по каталитической эффективности не уступают комплексам иридия.

### 3.4.2. Арилирование ароматических аминов арилбромидами

Одними из важнейших методов современной органической химии являются реакции металл-катализируемого кросс-сочетания с образованием связи С–С и углерод–элемент. В последнее время активно развиваются новые подходы к созданию связи углерод–элемент, основанные на синергии фоторедокс-катализа и классического металлокомплексного катализа: так называемый «двойной фоторедокс катализ» [150]. Фотоактивация позволяет избежать использования сложных дорогостоящих лигандов и драгоценных металлов; как правило используют соли переходных металлов Ni, Co, Cu и т.д. Однако эти преимущества часто сводит на нет необходимость применения в качестве фотокатализаторов комплексов благородных металлов – иридия и рутения, имеющих очень высокую стоимость. В связи с этим, переход на чисто органические фотокатализаторы без потери эффективности является актуальной задачей.

Мы решили протестировать полученные нами новые диарилдигидрофеназины в фотоактивируемом арилировании ароматических аминов арилгалогенидами (схема 60).

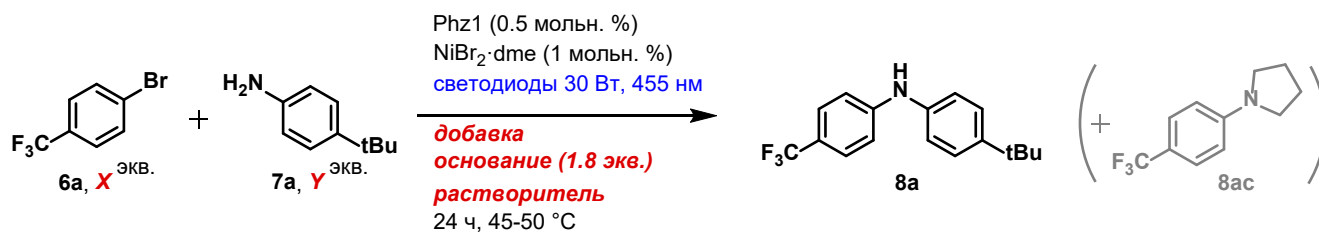
Схема 60



В качестве «отправной точки» была взята одна из пионерских работ Макмиллана в области двойного фоторедокс катализа, в которой используют комплекс иридия  $\text{Ir}[\text{dF}(\text{CF}_3)_2\text{ppy}]_2(\text{dtbbpy})\text{PF}_6$  и  $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$  для арилирования алифатических аминов арилбромидами [151].

В предварительных экспериментах **Phz1** показал хороший результат, и мы перешли к оптимизации условий реакции (таблица 4). На первых этапах к реакционной смеси добавляли пирролидин в количестве 0,1 экв., так как в работе [151] было показано, что для восстановления комплексов  $\text{Ni}(\text{II})$  необходимо наличие фотокатализатора и вторичного амина с  $\alpha$ -атомом водорода. Добавление этого амина влекло за собой образование побочного продукта сочетания **8ас**. Впоследствии мы обнаружили, что добавка пирролидина не нужна при использовании триэтиламина в качестве основания. Мы связываем это с тем, что комбинация «триэтиламин–фотокатализатор» может играть роль восстановителя для комплексов  $\text{Ni}(\text{II})$ . В результате, оптимизация условий позволила добиться количественного выхода **8а**.

Таблица 4. Оптимизация условий реакции двойного фоторедокс-катализа



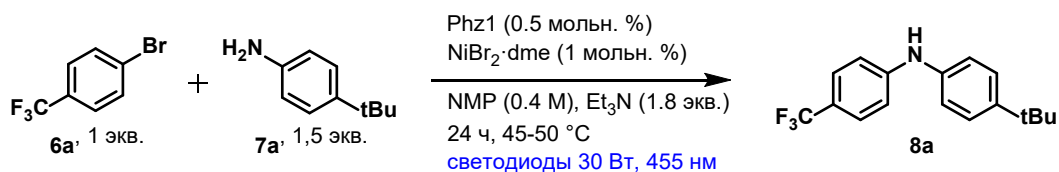
| Опыт | Растворитель | Основание                      | Добавка                                       | X   | Y   | Выход 8a, % <sup>a</sup> | Выход 8ac, % <sup>a</sup> |
|------|--------------|--------------------------------|-----------------------------------------------|-----|-----|--------------------------|---------------------------|
| 1    | ДМА          | DABCO                          | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH, 0,1 экв.  | 1   | 1,5 | 72                       | 3                         |
| 2    | ДМСО         | DABCO                          | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH, 0,1 экв.  | 1   | 1,5 | 45                       | 2                         |
| 3    | ацетонитрил  | DABCO                          | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH, 0,1 экв.  | 1   | 1,5 | 5                        | 0                         |
| 4    | ДМФА         | DABCO                          | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH, 0,1 экв.  | 1   | 1,5 | 28                       | 0                         |
| 5    | NMP          | DABCO                          | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH, 0,1 экв.  | 1   | 1,5 | 86                       | 4                         |
| 6    | PC           | DABCO                          | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH, 0,1 экв.  | 1   | 1,5 | 0                        | 0                         |
| 7    | NMP          | ДБУ                            | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH, 0,1 экв.  | 1   | 1,5 | 10                       | < 2                       |
| 8    | NMP          | 2,6-лутидин                    | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH, 0,1 экв.  | 1   | 1,5 | 4                        | 0                         |
| 9    | NMP          | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH, 0,1 экв.  | 1   | 1,5 | 3                        | 0                         |
| 10   | NMP          | ДМАП                           | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH, 0,1 экв.  | 1   | 1,5 | 17                       | < 2                       |
| 11   | NMP          | Et <sub>3</sub> N              | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH, 0,1 экв.  | 1   | 1,5 | 96                       | 4                         |
| 12   | NMP          | Et <sub>3</sub> N              | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH, 0,05 экв. | 1   | 1,5 | 98                       | 2                         |
| 13   | NMP          | Et <sub>3</sub> N              | без добавок                                   | 1   | 1,5 | > 99                     | -                         |
| 14   | NMP          | Et <sub>3</sub> N              | без добавок                                   | 1,5 | 1   | 90                       | -                         |
| 15   | NMP          | Et <sub>3</sub> N              | без добавок                                   | 1   | 1   | 86                       | -                         |

<sup>a</sup> выход определяли по ГХ-ПИД с использованием дуrola в качестве стандарта

dme = диметоксиэтан, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH = пирролидин

Замена **Phz1** на **Phz2** в оптимальных условиях сохранила высокий выход **8a** (таблица 5). Контрольные опыты показали, что наличие соли никеля, фотокатализатора, облучения и основания являются критическими для реакции: в отсутствии этих компонентов выход в реакции падает практически до нуля.

Таблица 5. Контрольные эксперименты для реакции дуального фоторедокс-катализа



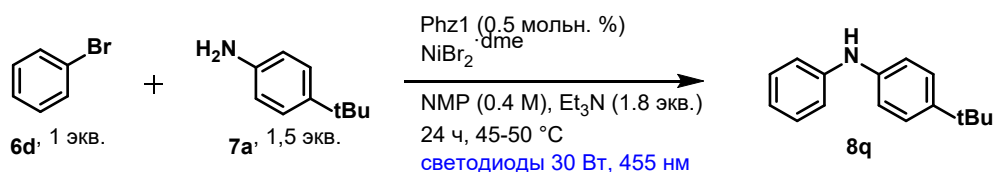
| Опыт            | Отклонение от оптимальных условий                     | Выход 8a, % <sup>a</sup> |
|-----------------|-------------------------------------------------------|--------------------------|
| 13              | —                                                     | > 99                     |
| 16              | Phz2 вместо Phz1                                      | > 99                     |
| 17              | NiCl <sub>2</sub> ·dppp вместо NiBr <sub>2</sub> ·dme | 7                        |
| 18              | без NiBr <sub>2</sub> ·dme                            | 0                        |
| 19              | без Phz1                                              | 0                        |
| 20 <sup>b</sup> | без облучения                                         | < 2                      |
| 21              | без Et <sub>3</sub> N                                 | < 2                      |

<sup>a</sup> выход определяли по ГХ-ПИД с использованием дуrola в качестве стандарта

<sup>b</sup> выдерживали при 50 °C; dppp = 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан

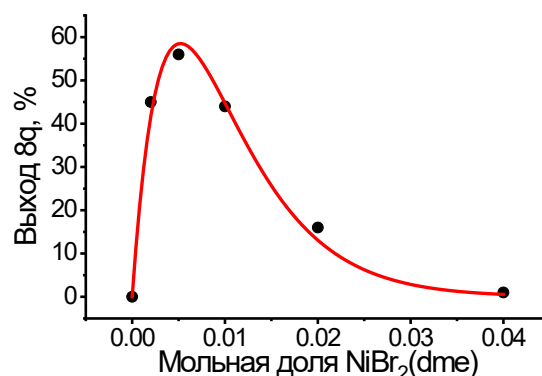
Изучение влияния количества соли никеля на выход в реакции привело к неожиданным результатам. Вместо закономерного увеличения выхода при увеличении мольной доли никеля мы обнаружили, что уже при добавлении 4 мольных процентов NiBr<sub>2</sub>·dme выход **8q** падает практически до нуля. Максимум эффективности наблюдается при добавке 0,5 мольн. %.

Таблица 6. Изучение влияния количества бромида никеля



| Опыт | Количество NiBr <sub>2</sub> ·dme | Выход 8q, % <sup>a</sup> |
|------|-----------------------------------|--------------------------|
| 22   | 0 мольн. %                        | 0                        |
| 23   | 0,2 мольн. %                      | 45                       |
| 24   | 0,5 мольн. %                      | 56                       |
| 25   | 1 мольн. %                        | 44                       |
| 26   | 2 мольн. %                        | 16                       |
| 27   | 4 мольн. %                        | < 2                      |

<sup>a</sup> выход определяли по ГХ-ПИД с использованием дуrola в качестве стандарта



По-видимому, это связано с тем, что комплекс никеля с присутствующими в смеси аминами поглощает свет в той же области, что и фотокатализатор (рисунок 22). В результате, при больших количествах никеля, существенная доля видимого света поглощается комплексами никеля, а не фотокатализатором, что снижает эффективность реакции.

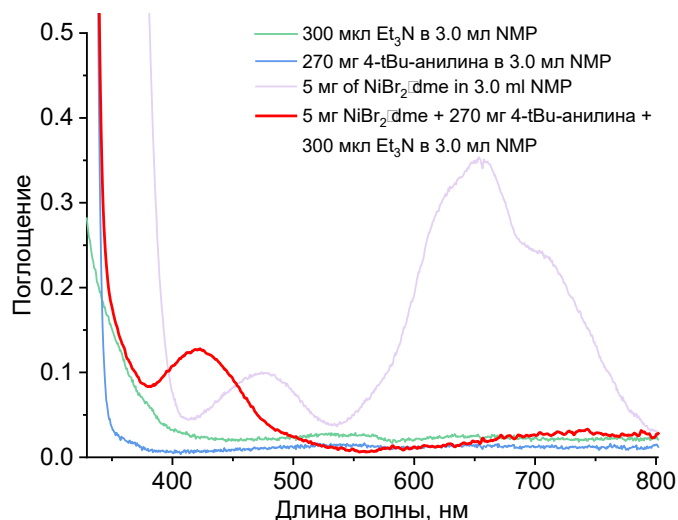


Рисунок 22. Спектры поглощения модельной реакционной смеси без фотокатализатора (красная линия), а также отдельных компонентов: триэтиламин – зеленая линия, 4-трет-бутиланилин – синяя линия,  $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$  – бледно-розовая линия.

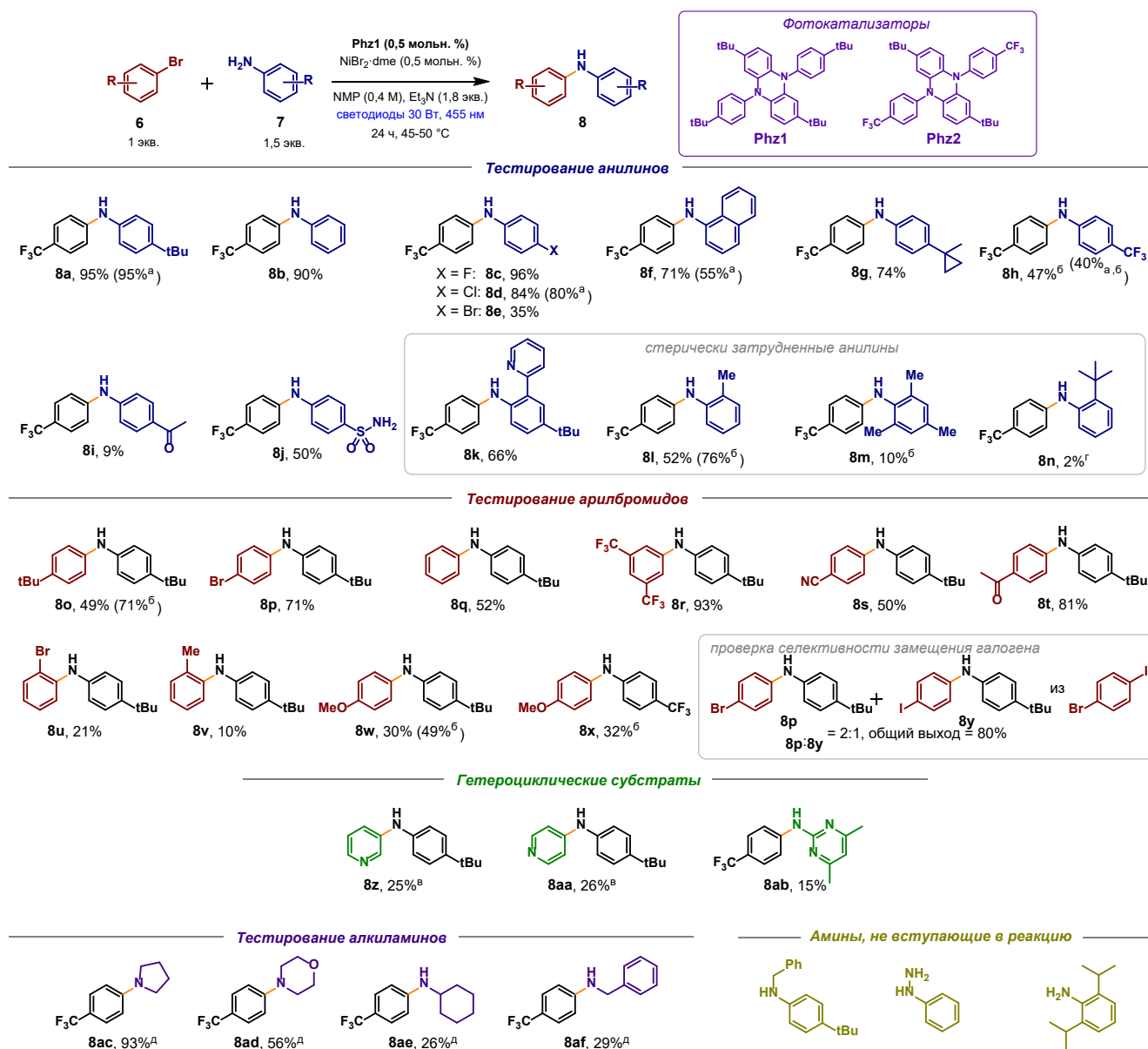
Оптимизированные условия реакции отличаются экспериментальной простотой, мягкими условиями, низкими загрузками фотокатализатора и солей никеля, а также отсутствием необходимости использовать дополнительные лиганды, как это обычно бывает для подобных реакций [152–155].

Реакция была протестирована для широкого круга анилинов и арилбромидов. Представленный метод носит общий характер и применим для субстратов с разными функциональными группами. Видно, что лучшие результаты можно получить при использовании стерически незатрудненных донорных анилинов и акцепторных арилбромидов: в этих случаях выходы достигают количественных. При переходе к анилинам с акцепторными заместителями или арилбромидам с электронодонорными заместителями выходы в реакции уменьшаются. Ограничением метода является использование стерически нагруженных субстратов. Так, например, мезитиламин дает продукт **8m** с выходом 10%. Почти во всех случаях выход в реакции определяется конверсией реагентов: в послереакционной смеси присутствуют только продукт и непрореагировавшие исходные соединения. Увеличение времени реакции позволяет повысить выход (схема 61, примеры **8l**, **8o**, **8w**). Важно подчеркнуть, что разработанный протокол позволяет селективно получать диариламины; ни в одном из представленных случаев в реакционной смеси не было обнаружено триариламина.

Представленный метод арилирования ароматических аминов может быть распространен на первичные и вторичные алифатические амины. Однако в этих случаях необходимо использовать более сильное основание – DABCO – из-за меньшей кислотности этих аминов по сравнению с анилинами.



Схема 61



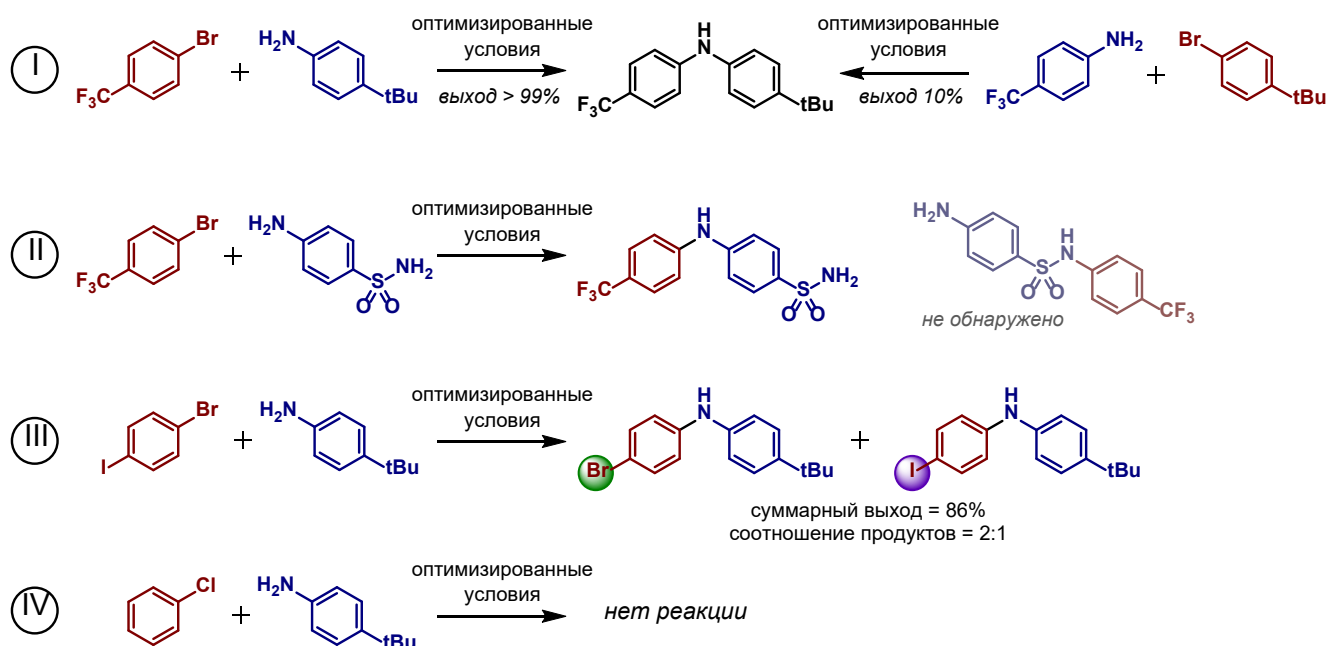
<sup>a</sup> Phz2 вместо Phz1; <sup>b</sup> 48 часов облучения; <sup>b</sup> арилиодид вместо арилбромид; <sup>г</sup> выход по ГХ-ПИД;

<sup>d</sup> DABCO вместо Et<sub>3</sub>N

На схеме 62 представлены некоторые примеры, иллюстрирующие особенности метода. Эксперимент I наглядно показывает различия в эффективности для субстратов с разной электронной структурой: если необходимо синтезировать донорно-акцепторный диариламин, следует использовать комбинацию «донорный анилин + акцепторный арилбромид». Пример II демонстрирует возможность селективного арилирования аминогруппы, связанной с ароматическим кольцом, в сульфаниламиде. По-видимому, решающим фактором является различие в нуклеофильности двух NH<sub>2</sub>-групп. Опыт III демонстрирует, что арилиодиды также вступают в рассматриваемую реакцию, причем более активно, чем арилбромиды, то есть метод

может быть с успехом распространен на арилиодиды. Опыт IV показывает, что арилхлориды в реакцию не вступают.

Схема 62



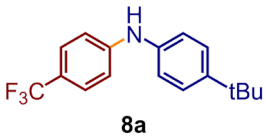
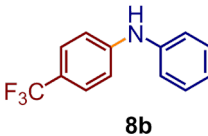
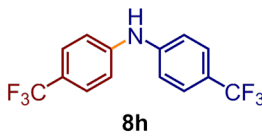
Оптимизированные условия:

Phz1 (0,5 мольн. %), NiBr<sub>2</sub>·dme (0,5 мольн. %), NMP (0,4 M), Et<sub>3</sub>N (1,8 экв.), светодиоды 30 Вт, 455 нм, 24 ч, 45-50 °C

Сравнение фотокаталитической эффективности **Phz1** и **Phz2** проводили в оптимизированных условиях на примере соединений **8a**, **d**, **f**, **h** (схема 61). Оба фотокатализатора демонстрируют схожую эффективность, несмотря на то, что их фотофизические характеристики различаются существенно. Можно предположить, что в этой реакции возбужденная форма фотокатализатора не участвует в скоростьопределяющей стадии.

Интересно было также провести сравнение диарилдигидрофеназинов и катализаторов на основе иридия. Для этого на избранных примерах проводили реакцию в оптимизированных условиях, используя *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> в качестве катализатора. Кроме того, были привлечены литературные данные (таблица 7). Это позволило сделать следующие выводы. Во-первых, предложенный нами метод арирования анилинов с использованием легкодоступных диарилдигидрофеназинов в качестве катализаторов не уступает по эффективности известным литературным протоколам. Во-вторых, иридиевый фотокатализатор в оптимизированных нами условиях показывает лучшую эффективность, чем в ранее известных работах, несмотря на отсутствие лигандов и меньшие загрузки катализатора.

Таблица 7. Сравнение выходов в реакции арилирования анилинов при использовании разных фотокатализаторов

|                                                                                                                | <br><b>8a</b> | <br><b>8b</b> | <br><b>8h</b> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Phz1, NiBr <sub>2</sub> ·dme, Et <sub>3</sub> N, NMP, облучение 24 ч <sup>a</sup>                              | > 99%                                                                                          | 95%                                                                                             | 54%                                                                                              |
| <i>fac</i> -Ir(ppy) <sub>3</sub> , NiBr <sub>2</sub> ·dme, Et <sub>3</sub> N, NMP, облучение 24 ч <sup>a</sup> | > 99%                                                                                          | > 99%                                                                                           | 85%                                                                                              |
| [Ir] 0.02 – 2 %, NiBr <sub>2</sub> ·dme                                                                        | 58% [155]                                                                                      | 63% [155]; 84% [151]                                                                            | 50% [155]                                                                                        |

<sup>a</sup> приведены значения выходов, определенные методом ГХ-ПИД с использованием дурола в качестве внутреннего стандарта

Реакция двойного фоторедокс-катализа была с успехом масштабирована до граммовых количеств на примере продуктов **8a** (загрузка 12 ммоль) и **8o** (загрузка 6 ммоль) (схема 63). Такие загрузки являлись предельно возможными для нашего фотореактора. Реакцию проводили в сосудах большего объема, поэтому время реакции было увеличено до 48 часов.

Схема 63

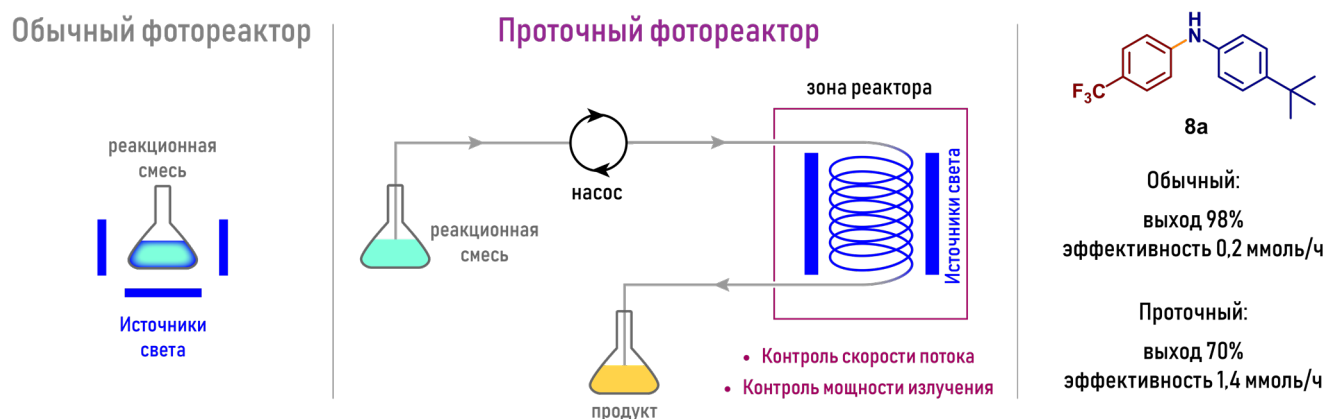


В области масштабирования фотохимических реакций самым эффективным подходом является переход к проточным фотореакторам. В таких системах высокая производительность достигается за счет увеличения соотношения площади реакционной смеси, поглощающей свет, к ее объему по сравнению со стандартными лабораторными фотореакторами (схема 64). Это позволяет существенно уменьшить время реакции и увеличить эффективность в моль/час. Преимуществом также является то, что эффективность фоторедокс-реакций в потоке не зависит от объема реакционной смеси, в отличие от стационарного случая.

Для реализации реакции фоторедокс-аминирования в потоке нами был разработан проточный фотореактор, оснащенный светодиодными источниками общей мощностью 90 Вт с длиной волны 455 нм и проточной кассетой объемом 15 мл (подробнее см. раздел 4.3.2.). Стоит отметить, что переход от стационарного синтеза к проточному – это непростая многофакторная задача, требующая решения в первую очередь технических вопросов.

Тестирование нашей фотореакции в проточном режиме проводили на примере продукта **8a**. Для реакции использовали оптимизированные ранее условия; в качестве фотокатализатора использовали **Phz2** по причине его большей растворимости. В результате серии дальнейших экспериментов по оптимизации условий в потоке были определены следующие параметры реактора для изучаемой реакции: время экспозиции 2.5 часа, скорость потока 100 мкл/мин. Для продукта **8a** удалось достичь выхода 70% и повысить эффективность в 7 раз по сравнению с предельным значением для обычного фотореактора (схема 64). Ранее было показано, что арилиодиды активнее вступают в рассматриваемую реакцию (схема 62, III). Поэтому для увеличения эффективности в проточных условиях мы пытались ввести в реакцию йодбензол. Однако все попытки приводили к почернению реакционной смеси и необратимому загрязнению проточной кассеты.

Схема 64



### 3.4.2.1 Изучение механизма реакции двойного фоторедокс катализа

Для никель-катализируемого C–N сочетания в условиях двойного фоторедокс катализа в литературе описано несколько возможных путей реакции. Их можно свести к трем типам.

1. Фоторедокс процесс Ni(0)/Ni(III) [151]. *Схема 65, а.*

Ключевые стадии: окислительное присоединение комплекса Ni(0) к арилбромиду и восстановительное элиминирование из комплекса Ni(III). Роль фотокатализатора: поддержание каталитического цикла никеля за счет SET-стадий.

2. Темновой процесс Ni(I)/Ni(III) [156]. *Схема 65, б.*

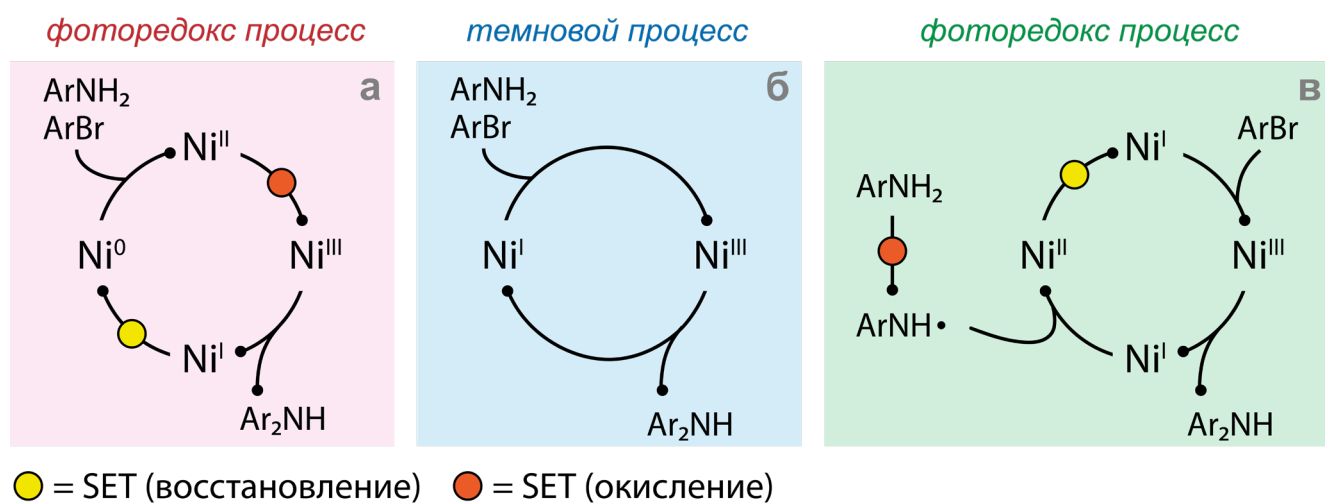
Ключевые стадии: окислительное присоединение комплекса Ni(I) к арилбромиду и восстановительное элиминирование из комплекса Ni(III). Роль фотокатализатора: генерация комплекса Ni(I) из исходной соли Ni(II).

### 3. Фоторедокс процесс Ni(I)/Ni(III) [153,157]. Схема 65, в.

Ключевые стадии: присоединение аминильного радикала к комплексу Ni(I), окислительное присоединение комплекса Ni(I) к арилбромиду и восстановительное элиминирование из комплекса Ni(III). Роль фотокатализатора: окисление амина и восстановление Ni(II)/Ni(I).

Реализация конкретного механизма зависит от совокупности факторов: типа фотокатализатора (окисляющий/восстанавливающий), его фотофизических и редокс-свойств, типа лигандов для никеля и др.

Схема 65



Исследование механизма мы начали с проверки реализации темнового процесса. В таком варианте фотокатализатор работает только в самом начале, генерируя активные формы никеля. После непродолжительного облучения, «запускающего» реакцию, возникает устойчивый каталитический цикл Ni(I)/Ni(III), в котором внешнее излучение уже не играет роли. Проведенный нами эксперимент с переменным освещением реакционной смеси показал, что реакция идет только в присутствии света; в промежутках без облучения увеличения выхода не наблюдается (рисунок 23). Можно заключить, что темновой процесс Ni(I)/Ni(III) не играет существенной роли в изучаемой реакции, и его можно исключить из рассмотрения.

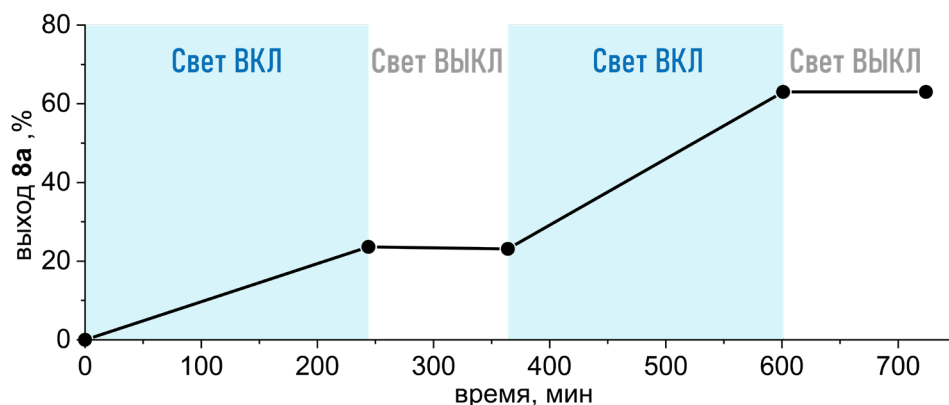


Рисунок 23. Зависимость выхода **8a** от переменного освещения реакционной смеси.

Возможность реализации фоторедокс цикла Ni(I)/Ni(III) зависит от редокс-свойств фотокатализатора. Специфической стадией является окисление амина фотокатализатором. Используемые нами фотокатализаторы **Phz1** и **Phz2** являются сильными восстановителями в возбужденном состоянии, поэтому роль окислителя может играть их окисленная форма. Однако катион-радикалы диарилдигидрофеназинов являются слабыми окислителями ( $E_{\text{ок}}(\text{Phz1}) = 0,24 \text{ В}$  отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}_{(\text{нас.})}$ ). Вольтамперометрическое исследование показало, что потенциал окисления анилина на 700 мВ превосходит потенциал окисления **Phz1**, что делает стадию окисления анилина термодинамически запрещенной (рисунок 24).

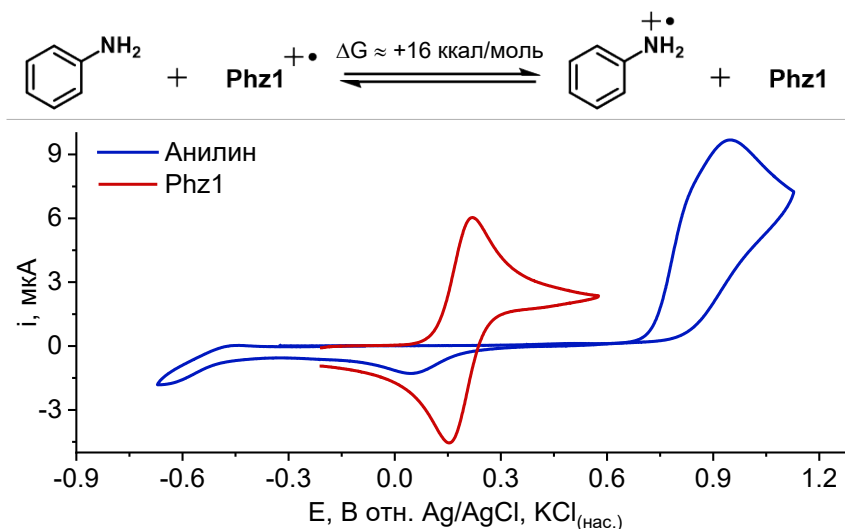


Рисунок 24. Вольтамперограммы **Phz1** и анилина (ТГФ, Pt, 100 мВ/с, 0,2 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ ).

Третий вероятный механизм – фоторедокс процесс Ni(0)/Ni(III) (схема 65, а) – был предложен в работе Макмиллана и Бухвальда [151]. В дальнейшем он был доказан квантово-химически и экспериментально [158,159]. По редокс-характеристикам наши катализаторы **Phz1** и **Phz2** близки к тем, которые использовались в упомянутых работах. Поэтому можно предполагать, что в нашем случае реализуется именно этот механизм.

В ходе экспериментального изучения механизма мы обнаружили необычный эффект. Растворы, содержащие **Phz1** и пара-трифторметилбромбензол (**6a**), приготовленные в аргоновом боксе, при облучении приобретали темно-зеленую окраску, свидетельствующую об образовании катион-радикалов **Phz1**. Это можно объяснить лишь одним образом: образующаяся при облучении возбужденная форма феназина восстанавливала арилбромид, при этом сам фотокатализатор окислялся до катион-радикала. Известно, что анион-радикалы арилбромидов неустойчивы и распадаются на арильный радикал и бромид-ион. Проведенный ЭПР эксперимент подтвердил наше предположение. Смесь, содержащая **Phz1**, **6a** и радикальную ловушку нитрон **9** после облучения светом 455 нм в течение 5 минут дает интенсивный сигнал ЭПР, который можно разложить на два отдельных спектра (рисунок 25). Первый – квинтет 1:2:3:2:1 – соответствует уже известному спектру катион-радикала феназина. Второй спектр – триплет 1:1:1 с константой 11,5 Гс – имеет вид, типичный для нитроксильного радикала. В совокупности с определенными параметрами расщепления и g-фактором можно утверждать, что спектр соответствует аддукту арильного радикала и нитрона **9**.

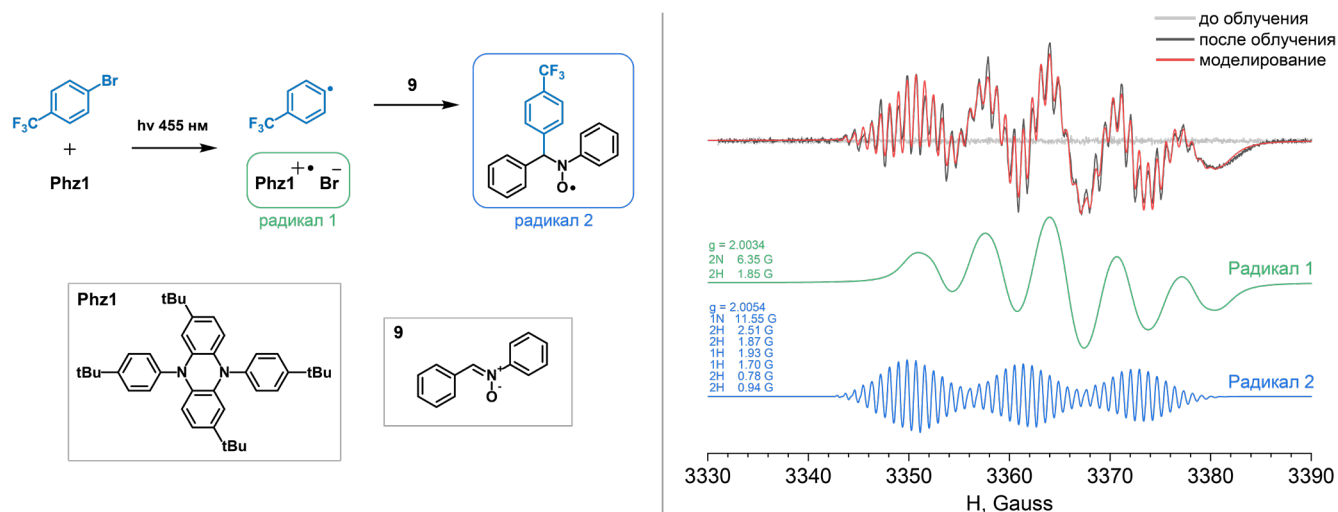
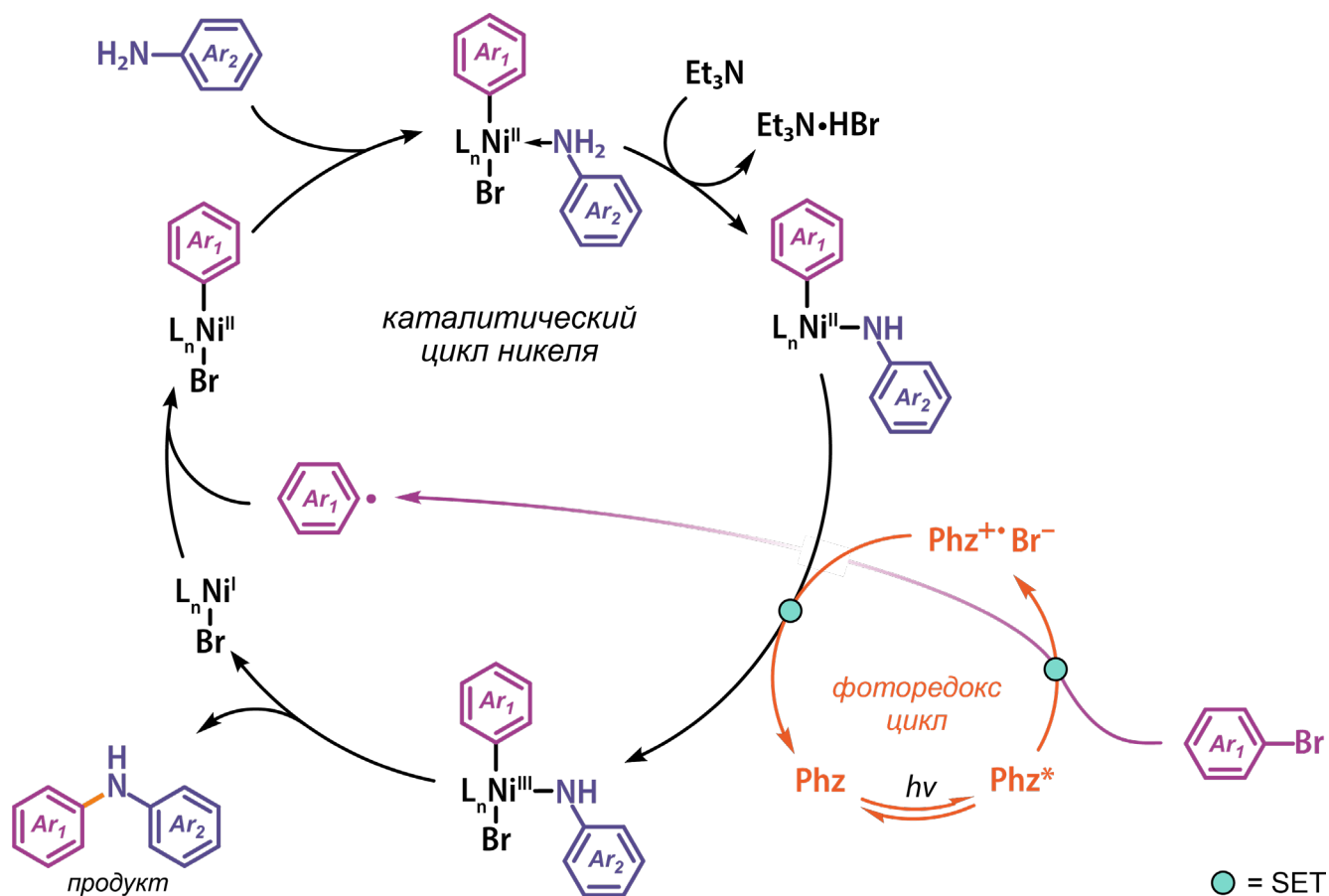


Рисунок 25. Схема эксперимента по улавливанию арильных радикалов (слева); ЭПР спектр смеси **Phz1**, **6a** и **9** до (серая линия) и после (черная линия) облучения светом 455 нм и его моделирование (красная линия) с разложением на отдельные компоненты (зеленая и синяя линии) (справа).

В свете полученных результатов можно предложить альтернативный механизм, отличающийся от фоторедокс процесса Ni(0)/Ni(III) одной ключевой стадией. Вместо восстановления Ni(I) → Ni(0) возбужденной формой фотокатализатора происходит восстановление арилбромидов (схема 66). Образующийся арильный радикал присоединяется к комплексу Ni(I). При этом предлагаемый новый путь не отменяет возможности протекания прежнего – восстановления Ni(I) → Ni(0), однако делает его значительно менее вероятным,

поскольку в условиях реакции концентрация арилбромида превышает общую концентрацию никеля в 200 раз.

Схема 66



Предлагаемый механизм также согласуется с результатом тестирования в реакции хлорбензола в качестве арилирующей компоненты (схема 62, IV), в котором не наблюдали образование целевого диариламина. Известно, что арилхлориды восстанавливаются гораздо труднее арилбромидов [160]. Так, потенциал восстановления хлорбензола ( $E_{red} = -2.75$  В отн.  $Ag/AgCl, KCl_{(нас.)}$ ) свидетельствует о невозможности его восстановления возбужденной формой **Phz1** или **Phz2**. Также стоит отметить, что тот факт, что хлорбензол не вступает в реакцию, косвенно свидетельствует о том, что в реакционной смеси отсутствуют комплексы  $Ni(0)$ , поскольку известно, что  $Ni(0)$  активно присоединяется к арилхлоридам [161].

В результате, нами был разработан удобный и эффективный метод арилирования ароматических анилинов арилбромидами в условиях двойного фоторедокс катализа с использованием **Phz1** и **Phz2** в качестве фотокатализаторов. Метод отличается мягкими условиями, низкими нагрузками солей никеля и отсутствием лигандов. Он позволяет получать диариламины с различными функциональными группами. Ограничением метода является использование стерически нагруженных анилинов и сильно донорных арилбромидов. Сравнение



с литературными данными, полученными для аналогичных субстратов при использовании иридиевых фотокатализаторов, показало, что предложенный нами протокол не только не уступает, но иногда и превосходит по эффективности описанные ранее подходы. Реакция была с успехом масштабирована до граммовых количеств в условиях стационарного фотореактора. Осуществлен переход к проточному фотосинтезу, который повысил эффективность реакции в 7 раз. Эксперименты с привлечением физико-химических методов анализа позволили предложить механизм реакции.

Таким образом, диарилдигидрофеназины **Phz1** и **Phz2**, впервые полученные в настоящей работе, показали себя как эффективные фотокатализаторы в реакциях обычного и двойного фоторедокс катализа. На их основе разработаны два новых фотокаталитических протокола. Анализ литературы, а также прямое экспериментальное сравнение показало, что **Phz1** и **Phz2** по эффективности могут конкурировать с катализаторами на основе драгоценных металлов и, таким образом, могут рассматриваться как более доступные их аналоги.

### 3.5. Устойчивые диарилнитроксильные радикалы<sup>5</sup>

Еще одним направлением окислительной конверсии диариламинов является образование диарилнитроксильных радикалов. Благодаря способности к одноэлектронному окислению и восстановлению, нитроксилы могут представлять потенциальный интерес как основа амбиполярных материалов, если образующиеся в ходе редокс-превращений катионы и анионы окажутся устойчивыми.

Молекулярный дизайн диарилнитроксильных радикалов является предметом исследования нашей научной группы [122,129,133,162–165]. Ранее была выдвинута идея, которая состоит в создании самонастраивающихся систем, способных варьировать влияние донорных и акцепторных арильных фрагментов на функциональную группу в зависимости от ее заряда. Сделать это можно, варьируя степень сопряжения N–O группы с кольцом путем введения объемного заместителя в орто-положение. Описанный подход позволил получить широкую

<sup>5</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно «Положению о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Levitskiy O. A., Dulov D. A., Bogdanov A. V., Grishin Y. K., Nefedov S. E., Magdesieva T. V. Chameleonic behavior of the  $\alpha$ -methylcyclopropyl group and its through-space interactions: a route to stabilization of three redox states in diarylnitroxides // *Chemistry - A European Journal*. — 2020. — Т. 26, № 30. — С. 6793–6804. JIF = 3.9 (Web of Science). Объем 0,75 п.л. Личный вклад автора 40%; Dulov D. A., Levitskiy O. A., Bogdanov A. V., Magdesieva T. V. Redox-amphoteric 4,4'-dicyclopropyldiphenylnitroxyl radical: Unexpectedly high stability // *ChemistrySelect*. — 2021. — Т. 6, № 36. — С. 9653–9656. JIF = 1.9 (Web of Science). Объем 0,25 п.л. Личный вклад автора 50%; Levitskiy O. A., Dulov D. A., Bogdanov A. V., Magdesieva T. V. Carbon- and SO<sub>2</sub>-locked diarylnitroxides: quantum chemical consideration, synthesis and electrochemistry // *European Journal of Organic Chemistry*. — 2019. — Т. 2019, № 36. — С. 6225–6231. JIF = 2.5 (Web of Science). Объем 0,44 п.л. Личный вклад автора 40%.

серию диарилнитроксидов, для которых было показано явление динамической стабилизации противоположно заряженных редокс-форм. В рамках настоящей работы эти исследования были продолжены и расширены. Основной идеей было использование «адаптивных» заместителей, например, метилциклопропильной группы,  $\pi$ -донирующая способность которой меняется в зависимости от ориентации относительно бензольного кольца. Ранее такой заместитель в этом контексте не исследовался.

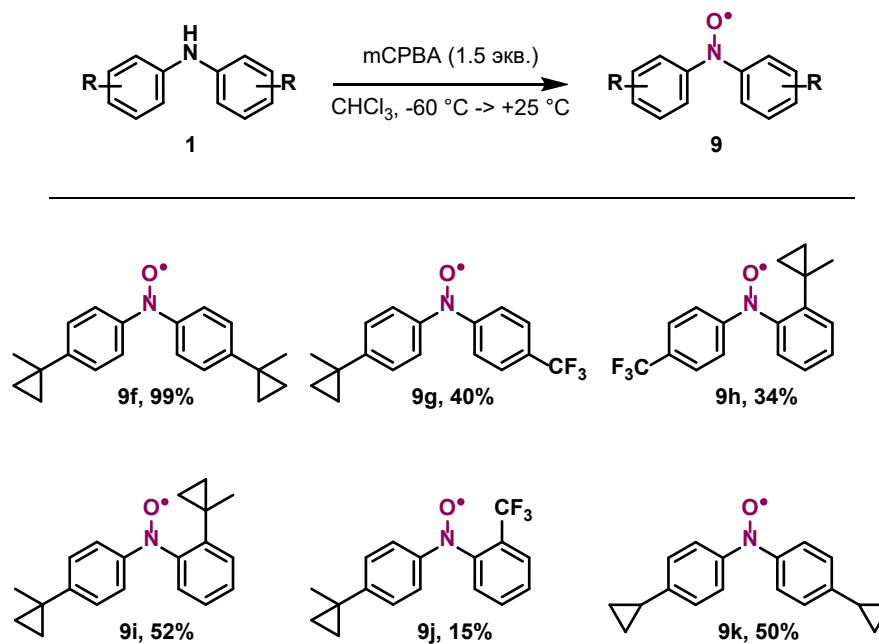
Настоящий раздел посвящен синтезу диарилнитроксильных радикалов с циклопропильными заместителями и исследованию их электрохимического поведения на предмет проявления амбиполярных свойств, а также изучению их стабильности в твердом виде и в растворе. Несмотря на склонность циклопропанов к радикальному и электрофильному раскрытию, введение этого фрагмента в нитроксиды, напротив, способствует их стабилизации как в радикальной форме, так и в катионной и анионной. Показано, что заместители, содержащие трехчленный цикл, проявляют свойства «стереоэлектронных хамелеонов» и способны к  $\sigma \rightarrow \pi^*$  взаимодействию через пространство. Обнаруженные эффекты легли в основу объяснения стабилизирующего влияния этих заместителей. Введение  $\text{SO}_2$ -мостикового заместителя между двумя арильными фрагментами приводит к планаризации структуры и увеличению потенциала окисления до рекордных значений.

### 3.5.1. Синтез диарилнитроксильных радикалов, содержащих циклопропильный фрагмент

Синтез диарилнитроксильных радикалов проводили химическим окислением соответствующих диариламинов. Использовали тот же набор диариламинов, что и для первой части работы. Радикалы, содержащие *трет*-бутильный заместитель, были ранее описаны в публикациях нашей научной группы [129,133]. Поэтому в настоящей работе основной акцент был сделан на 1-метилциклопропил-замещенных радикалах, синтез которых ранее не проводился. Для более полного исследования влияния трехчленного цикла на свойства нитроксидов был также рассмотрен радикал с двумя циклопропильными заместителями (**9k**).

Окисление диариламинов *мета*-хлорнадбензойной кислотой в хлороформе позволило получить серию ранее не описанных диарилнитроксидов **9f** – **9k** с хорошими для этого класса соединений выходами (схема 67). Ни в одном из приведенных на схеме 67 случаев из реакционной смеси не выделяли продуктов раскрытия циклопропанового кольца, что позволило сделать предварительный вывод о хорошей стабильности трехчленного цикла в составе полученных диарилнитроксильных радикалов. Структура и чистота новых соединений была доказана методами HRMS и ЭПР, а в ряде случаев дополнительно с помощью РСА.

Схема 67



Доказательство структуры новых радикалов **9f** – **9k** было получено на основе данных ЭПР спектроскопии. Сверхтонкая структура спектров ЭПР соединений соответствует расщеплению сигнала неспаренного электрона в триплет вследствие взаимодействия с ядром атома азота (рисунок 26). Дополнительное расщепление наблюдается вследствие взаимодействия с ядрами атомов водорода и/или фтора. В каждом случае моделирование экспериментального спектра позволило определить значение  $g$ -фактора и констант сверхтонкого взаимодействия (КСТВ) (таблица 8).

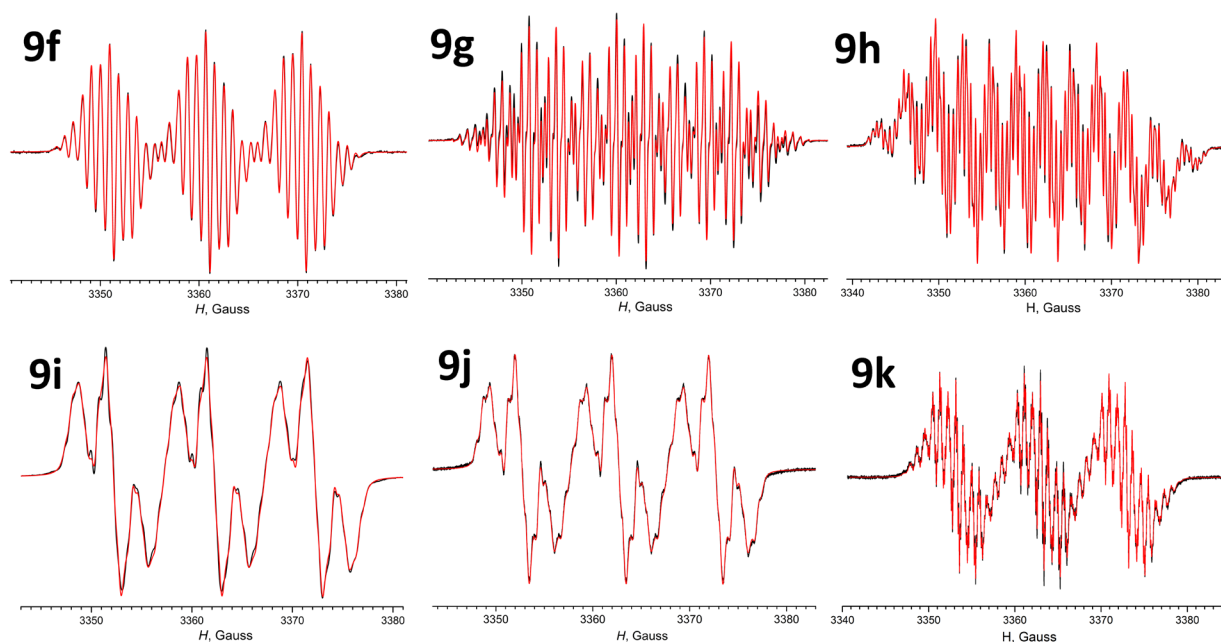
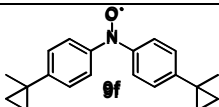
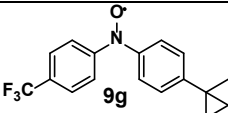
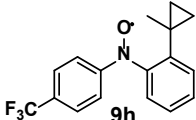
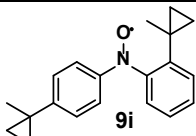
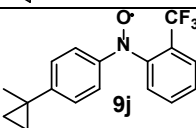
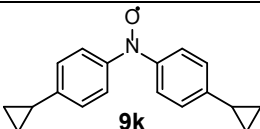


Рисунок 26. Экспериментальные (черная линия) и моделированные (красная линия) ЭПР спектры соединений **9f** – **9k** в толуоле.

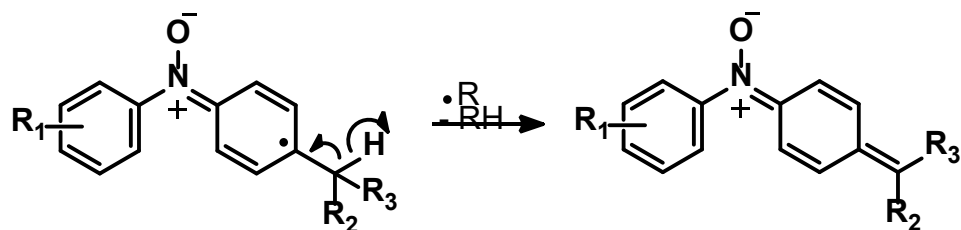
Таблица 8. Константы сверхтонкого взаимодействия и g-факторы

| Радикал                                                                                  | g-фактор | a(N), Гс   | a(H), Гс                                                               | a(F), Гс  |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----------|------------|------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <br>9f  | 2.0058   | 9.74 (1N)  | 1.87 (4H), 0.81 (4H)                                                   | -         |
| <br>9g  | 2.0062   | 9.28 (1N)  | 2.90 (2H), 0.89 (2H),<br>0.81 (2H), 0.74 (2H)                          | 2.84 (3F) |
| <br>9h  | 2.0062   | 9.33 (1N)  | 2.57 (2H), 0.91 (2H),<br>0.65 (1H), 0.58 (1H),<br>0.51 (1H), 0.35 (1H) | 3.69 (3F) |
| <br>9i  | 2.0059   | 10.02 (1N) | 2.58 (2H), 0.87 (2H),<br>0.67 (1H), 0.58 (2H)                          | -         |
| <br>9j  | 2.0061   | 9.99 (1N)  | 2.53 (2H), 0.85 (2H),<br>0.38 (1H)                                     | 0.62 (3F) |
| <br>9k | 2.0058   | 9.82 (1N)  | 1.88 (4H), 0.81 (4H),<br>0.634 (2H), 0.158 (8H)                        | -         |

Значения КСТВ дают информацию о пространственном строении диарилнитроксидов. Так, для радикалов с орто-заместителями наблюдаются большие значения констант на ядрах атома азота по сравнению с пара-замещенными аналогами, что свидетельствует о большей спиновой плотности на атомах азота. Можно заключить, что кольцо, содержащее объемный орто-заместитель, выведено из сопряжения с N-O фрагментом и, таким образом, не участвует в делокализации неспаренного электрона. Таким образом, новые соединения **9h** – **9j** относятся к классу «скрученных» диарилнитроксидов.

Особого внимания заслуживает радикал **9k**, содержащий два циклопропильных заместителя. В обзоре литературы было показано, что при создании устойчивых диарилнитроксидов используют заместители, не содержащие альфа-атомов водорода, поскольку их наличие ведет к побочным радикальным реакциям (схема 68). Эти процессы являются термодинамически выгодными, поскольку радикальный центр, образованный отрывом альфа-атома водорода, входит в сопряжение с нитроксильной группой, и образуется подсистема хиноидного типа.

Схема 68



В рамках настоящей работы мы впервые синтезировали устойчивый нитроксильный радикал, содержащий альфа-атомы водорода в заместителях в арильных фрагментах. Его устойчивость объясняется отсутствием возможности сопряжения радикального центра после отрыва альфа-атома водорода. Выраженная термодинамическая невыгодность этого процесса влечет за собой и кинетические затруднения реакции отрыва альфа-атома водорода. Это подтверждается небольшими значениями КСТВ на этих атомах (таблица 8).

### 3.5.2. Стереoeлектронные эффекты заместителей, содержащих трехчленный цикл

Диарилнитроксильные радикалы, способные существовать в нескольких редокс-формах, являются удобной платформой для изучения электронных эффектов заместителей. Изменение зарядового состояния молекулы ведет к перестройке электронной подсистемы, за которой следует изменение геометрии. В случае «скрученных» диарилнитроксильных радикалов такое изменение геометрии выражается в подстройке диэдральных углов между арильными фрагментами и N–O группой, что приводит к динамической стабилизации системы. Нам же интересно было в этом контексте изучить свойства двух новых заместителей – циклопропильного (CP) и 1-метилциклопропильного (MCP).

Известно, что орбитали  $\sigma$ -связей циклопропанового фрагмента имеют выраженный  $\pi$ -характер. Это позволяет рассматривать циклопропильный заместитель в качестве мезомерного донора, при соответствующей ориентации относительно ароматического кольца. В то же время, вращение вокруг C–C связи не затруднено и циклопропильный заместитель можно выводить из сопряжения поворотом, тем самым выключая мезомерный эффект. Такое поведение характерно для особого класса заместителей – «стереoeлектронных хамелеонов». Кроме того, выраженный  $\pi$ -характер ВЗМО циклопропана намекает на возможность орбитального взаимодействия через пространство с катионным центром, подобно образованию  $\pi$ -комплексов с двойной связью или образованию неклассических карбокатионов. Проверка реализации этих двух эффектов для CP- и MCP-заместителей являлась объектом исследования в рамках текущего раздела.

### 3.5.2.1 Стереoeлектронные хамелеоны

Концепция «стереоэлектронных хамелеонов» была предложена в 2013 году проф. И.В. Алабугиным [166,167]. Идея заключается в том, что одна и та же группа (заместитель) может быть как донором, так и акцептором, в зависимости от ее ориентации относительно сопряженной системы, связанной с реакционным центром. Такой заместитель был бы крайне полезен для стабилизации противоположных зарядовых состояний в окисленной и восстановленной формах нитроксильных радикалов. В связи с этим одной из задач исследования была оценка влияния стереоэлектронных эффектов заместителей на стабилизацию различных редокс-состояний СР- и МСР-замещенных нитроксильных радикалов.

Квантово-химический анализ различных конформаций аниона  $9k^-$  и катиона  $9k^+$ , отличающихся ориентацией циклопропильного заместителя относительно кольца, показал, что для катионной формы существует только один конформер, в котором орбитали  $\sigma$ -связей циклопропана находятся в сопряжении с  $\pi$ -системой кольца (форма А на рисунке 27). В анионе существуют два конформера, причем более устойчивым является форма с другой ориентацией СР-заместителя (форма Б на рисунке 27). При таком расположении орбитали циклопропана не взаимодействуют с орбиталями кольца. Форма А по-прежнему является минимумом на ППЭ для  $9k^-$ , однако она на 0,6 ккал/моль менее выгодна, чем форма Б.

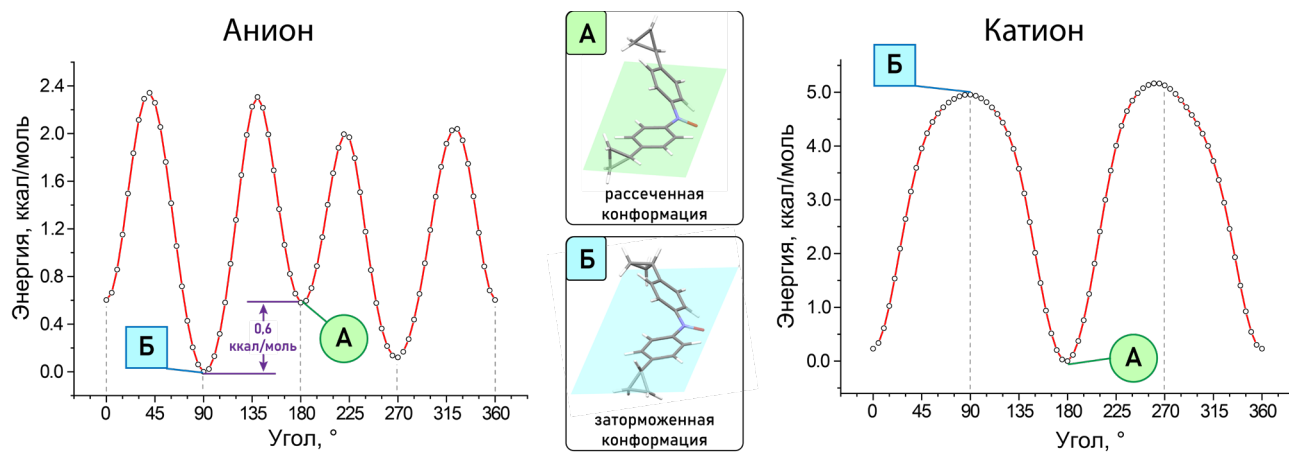
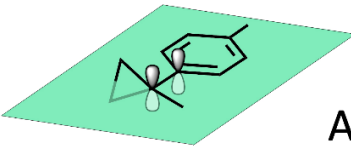
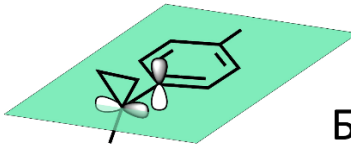


Рисунок 27. Графики зависимости относительной энергии от ориентации циклопропильного заместителя для аниона (слева) и катиона (справа) соединения  $9k$  (RI-MP2/def2-SVP).

Можно заключить, что в катионной форме донирующая способность СР-заместителя «включается», обеспечивая дополнительную стабилизацию этой редокс-формы за счет  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия. При восстановлении это взаимодействие «выключается» за счет поворота заместителя на  $90^\circ$  вокруг связи С–С, поскольку мезомерное донирование оказывает дестабилизирующее действие на аминоксильный анион.

Похожая картина наблюдается и для МСР-заместителя. Для соединения **9f** исследовали относительную устойчивость конформеров для трех редокс-форм (катион, радикал, анион). В восстановленной форме равновесие смещено в сторону конформера **Б**, в котором циклопропил не сопряжен с  $\pi$ -системой кольца. В катионной форме присутствует только конформер **А**, в котором донорный МСР-заместитель участвует в делокализации положительного заряда. Таким образом, согласно расчетам, сопряжение МСР-фрагмента «включается» в катионной форме и «выключается» в анионной.

Таблица 9. Относительные энергии и процентные содержания конформеров различных редокс-состояний нитроксильного радикала **9f** (RI-MP2/def2-SVP)

| Редокс-форма | Ориентация МСР-группы ( <i>para</i> -замещенное кольцо)                                    |                                                                                              |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
|              |  <b>А</b> |  <b>Б</b> |
|              | Е <sub>отн</sub> , ккал/моль<br>(вклад конформера)                                         | Е <sub>отн</sub> , ккал/моль<br>(вклад конформера)                                           |
| Анион        | +1.5 (7%)                                                                                  | 0 (93%)                                                                                      |
| Радикал      | 0 (70%)                                                                                    | +0.5 (30%)                                                                                   |
| Катион       | - (100%)                                                                                   | Нет минимума на ППЭ                                                                          |

В радикальной форме **9f** энергии конформеров близки и в равновесии существуют обе формы. Такая картина, предсказанная теоретически, наблюдается и экспериментально: в кристалле **9i** существует разупорядоченность из-за наличия двух основных форм, отличающихся ориентацией пара-МСР-группы относительно бензольного кольца (рисунок 28).

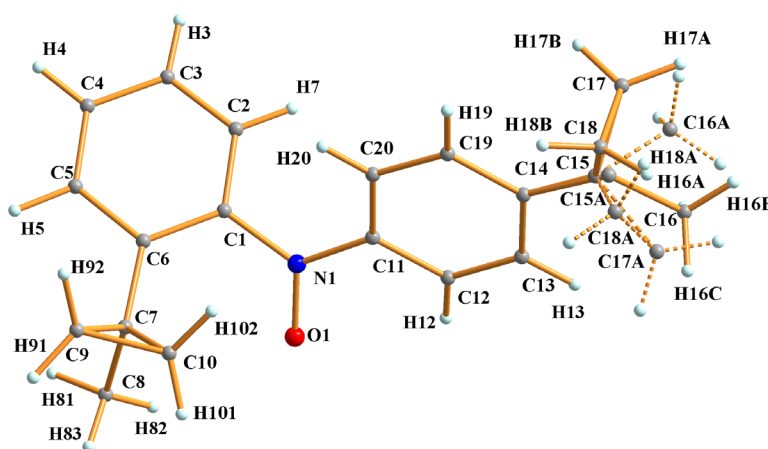


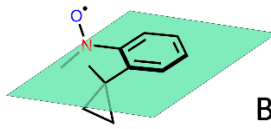
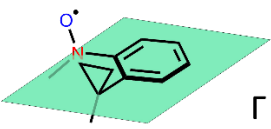
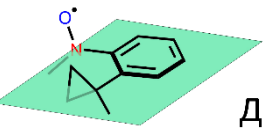
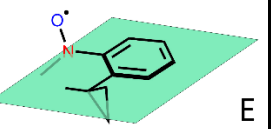
Рисунок 28. Данные РСА для нитроксильного радикала **9i**.

Таким образом, проведенный квантово-химический анализ однозначно свидетельствует о том, что циклопропильный и 1-метилциклопропильный заместители проявляют свойства «стереоэлектронных хамелеонов», переключение состояния которых осуществляется изменением зарядового состояния N–O группы диарилнитроксильных радикалов.

### 3.5.2.2 Взаимодействие через пространство

Проявление эффекта взаимодействия орбиталей через пространство в контексте стабилизации редокс-форм нитроксильных радикалов можно ожидать при сближенном расположении циклопропанового фрагмента и N–O группы. Такая конфигурация наблюдается в орто-МСП-замещенных диарилнитроксилах **9h** и **9i**. Квантово-химическое рассмотрение различных ориентаций орто-МСП-заместителя относительно бензольного кольца позволило выделить четыре конформера (таблица 10). В отличие от пара-МСП-заместителя, решающим фактором, определяющим более выгодную ориентацию, является стерическое отталкивание от соседнего N(Ar)–O фрагмента. Согласно расчетам, во всех редокс-состояниях преобладает один и тот же конформер (**B**).

Таблица 10. Относительные энергии и процентные содержания конформеров различных редокс-состояний нитроксильного радикала **9i** (RI-MP2/def2-SVP)

| Редокс-форма | Ориентация МСП-группы (орто-замещенное кольцо)                                      |                                                                                     |                                                                                      |                                                                                       |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|              |  |  |  |  |
|              | В                                                                                   | Г                                                                                   | Д                                                                                    | Е                                                                                     |
|              | Е <sub>отн</sub> , ккал/моль<br>(вклад конформера)                                  | Е <sub>отн</sub> , ккал/моль<br>(вклад конформера)                                  | Е <sub>отн</sub> , ккал/моль<br>(вклад конформера)                                   | Е <sub>отн</sub> , ккал/моль<br>(вклад конформера)                                    |
| Анион        | <b>0</b> (90%)                                                                      | <b>1.3</b> (10%)                                                                    | <b>2.8</b> (0%)                                                                      | Нет минимума на ППЭ                                                                   |
| Радикал      | <b>0</b> (65%)                                                                      | <b>0.3</b> (35%)                                                                    | <b>3.7</b> (0%)                                                                      |                                                                                       |
| Катион       | <b>0</b> (95%)                                                                      | <b>1.8</b> (5%)                                                                     | <b>5.4</b> (0%)                                                                      |                                                                                       |

Для оценки вклада 1-метилциклопропильного заместителя в стабилизацию зарядовых форм нитроксилов визуализировали локализацию граничных орбиталей этих частиц (рисунок 29). Необходимо было выявить особенности стереоэлектронного поведения трехчленного цикла, поэтому для сравнения были взяты соединения, в которых МСП заместитель заменен на *трет*-бутильный, имеющий схожую пространственную нагрузку.



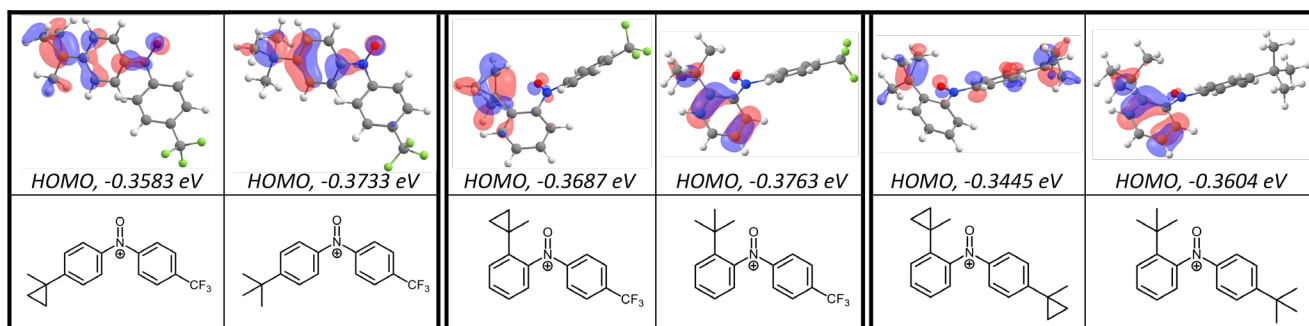


Рисунок 29. Локализация ВЗМО катионных форм соединений **9g**, **9h** и **9i** и их *t*Ви-замещенных аналогов (PBE/def2-SVP).

Видно, что МСР-группа, находясь в *пара*-положении, вносит существенный вклад в стабилизацию оксоаммониевых ионов (ВЗМО катионов **9g**, **9i**), в то время как в *трет*-бутилзамещенных аналогах больший вклад вносят орбитали бензольного кольца. Интересным оказалось то, что в ВЗМО окисленных форм *орто*-МСР-замещенных радикалов также присутствуют орбитали циклопропила (ВЗМО катионов **9h**, **9i**), несмотря на то, что МСР-группа выведена из  $\pi$ -сопряжения из-за стерического отталкивания. Это наводит на мысль о том, что орбитали циклопропильного фрагмента, сближенные с N–O<sup>+</sup>, участвуют в сопряжении через пространство и, таким образом, частично стабилизируют катион.

Для проверки гипотезы о взаимодействии циклопропанового кольца с N–O фрагментом через пространство измеряли расстояния C1–C2 для различных редокс-форм *орто*-МСР-замещенных нитроксилов **9h** и **9i** (рисунок 30).

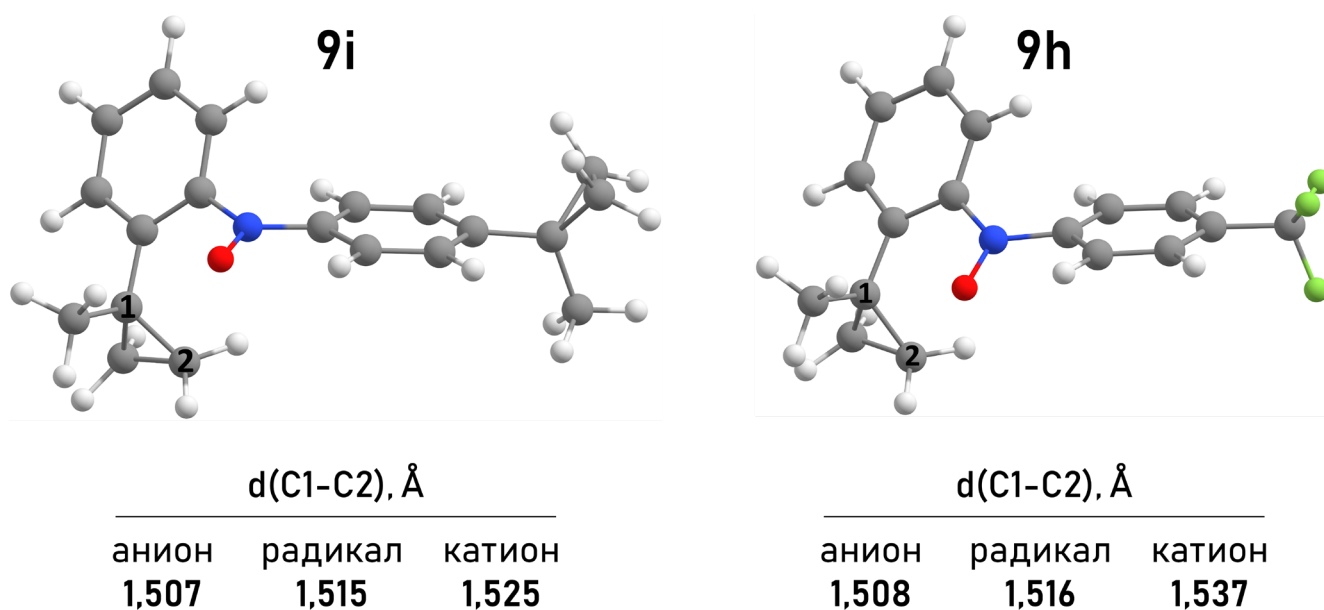


Рисунок 30. Расстояния C1–C2 для различных редокс-форм **9i** (слева) и **9h** (справа) (RI-MP2/def2-SVP).

Видно, что при переходе от анионной формы к катионной увеличивается расстояние между углеродами циклопропанового кольца, которые образуют связь, обращенную к фрагменту N–O. При этом длины других связей в кольце не изменяются. Это говорит о том, что имеет место взаимодействие связывающей орбитали связи C–C кольца ( $\sigma_{C-C}$ ) и антисвязывающей орбитали  $\pi$ -системы связи N–O ( $\pi^*_{N-O}$ ). Это взаимодействие усиливается по мере освобождения  $\pi$ -орбитали связи N–O, то есть имеет частичный характер в радикале и проявляется в полной мере в катионе. Такое взаимодействие можно представить с помощью натуральных орбиталей (рисунок 31).

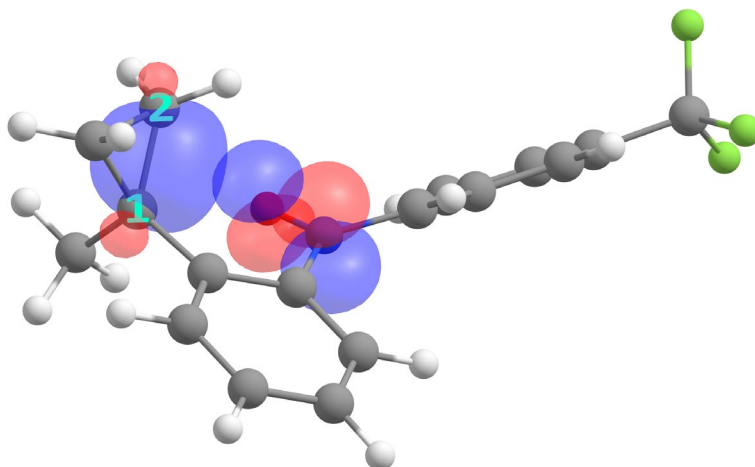


Рисунок 31. Стабилизирующее  $\sigma_{C-C} \rightarrow \pi^*_{N-O}$  взаимодействие в катионе **9h**.

Таким образом, нами были впервые изучены необычные электронные свойства двух заместителей –циклопропильного и 1-метилциклопропильного. Показано, что ориентация этих заместителей относительно бензольного кольца меняется в зависимости от редокс-состояния нитроксильного радикала, что характерно для «стереоэлектронных хамелеонов». Кроме того, *орто*-МСП-заместитель участвует в  $\sigma \rightarrow \pi^*$  взаимодействии с N–O фрагментом через пространство. Оба этих фактора вносят вклад в стабилизацию различных редокс форм диарилнитроксильных радикалов.

### 3.5.3. Электрохимическое исследование диарилнитроксильных радикалов

Возможность практического использования диарилнитроксидов в качестве амбиполярных материалов напрямую зависит от устойчивости их редокс-форм. Проведенное вольтамперометрическое исследование показало, что все радикалы, кроме **9j**, окисляются и восстанавливаются обратимо, даже при небольших скоростях развертки потенциалов (рисунок 32). Это означает, что образующиеся катионы и анионы достаточно устойчивы, и подтверждает способность синтезированных нитроксидов образовывать несколько устойчивых редокс-состояний. Ранее СР- и МСП-заместители не исследовались в контексте амбиполярности, поэтому важно подчеркнуть, что трехчленный цикл оказался устойчивым к редокс-воздействию.

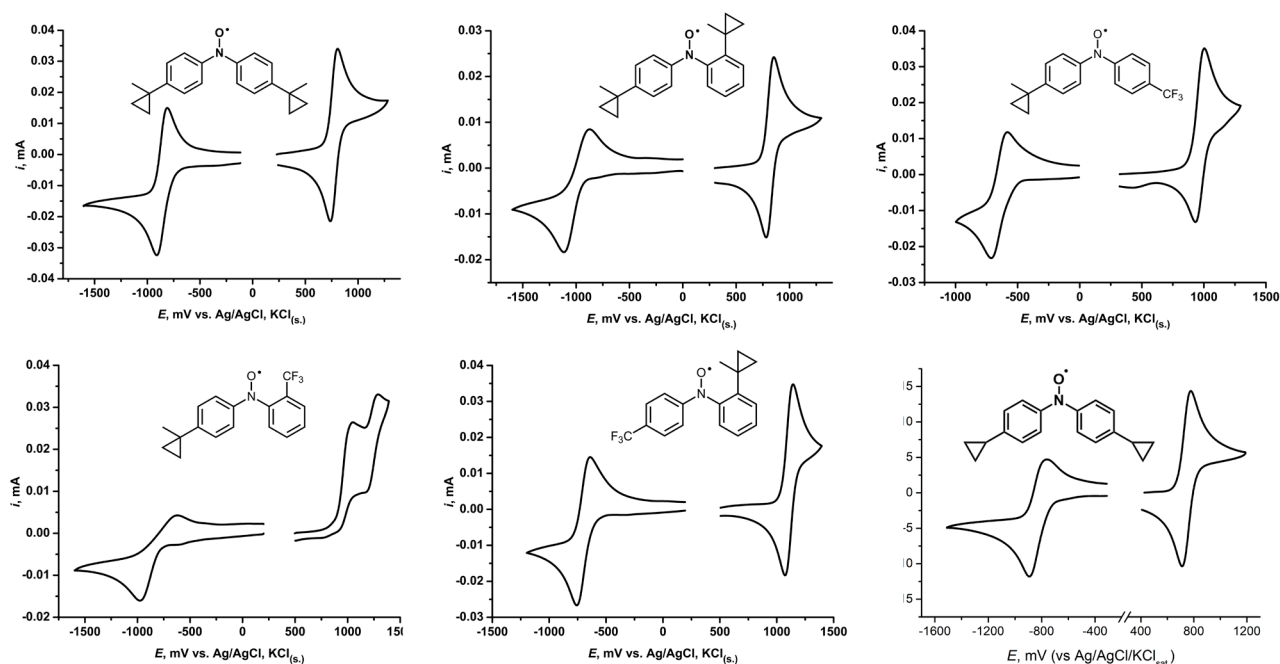


Рисунок 32. Вольтамперограммы для растворов **9f–9k**. (MeCN, 0.05 М Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, Pt, 100 мВ/с, отн. Ag/AgCl, KCl<sub>(нас)</sub>).

Оценку влияния необычных электронных свойств СР- и МСР-заместителей на электрохимическое поведение диарилнитроксидов можно провести по значениям формальных электрохимических потенциалов. В качестве образцов сравнения были взяты нитроксиды с *трет*-бутильными заместителями [133]. Видно, что при замене *para*-tBu на *para*-МСР потенциал окисления уменьшается на 60 мВ; введение *para*-СР уменьшает потенциал на 80 мВ (таблица 11). Такой результат является закономерным, так как СР и МСР являются более сильными донорами за счет +М эффекта. В случае *орто*-МСР-заместителей разница составляет 120-135 мВ, что говорит о дополнительной стабилизации окисленной формы *орто*-МСР-замещённых нитроксидов. Таким образом, предположение, основанное на анализе локализации орбиталей, находит своё экспериментальное подтверждение.

Таблица 11. Формальные потенциалы окисления диарилнитроксидов **9f** – **9k** и их *t*Bu аналогов (Pt, CH<sub>3</sub>CN, отн. Ag/AgCl, KCl<sub>(нас)</sub>)

| Структура            |                 |      |       |       |        |      |      |
|----------------------|-----------------|------|-------|-------|--------|------|------|
| $E^{Ox}_{1/2}$ , мВ  | R = <i>t</i> Bu | 827  | 952   | 1015  | 1079   | 1230 | 743  |
|                      | R = MCP         | 765  | 818   | 960   | 1050*  | 1110 |      |
| $E^{Red}_{1/2}$ , мВ | R = <i>t</i> Bu | -866 | -919  | -451* | -809   | -648 | -797 |
|                      | R = MCP         | -873 | -1000 | -654  | -777** | -690 |      |
| $\Delta E$ , мВ      | R = <i>t</i> Bu | 1674 | 1871  | 1466  | 1888   | 1878 | 1540 |
|                      | R = MCP         | 1638 | 1810  | 1614  | 1827   | 1800 |      |

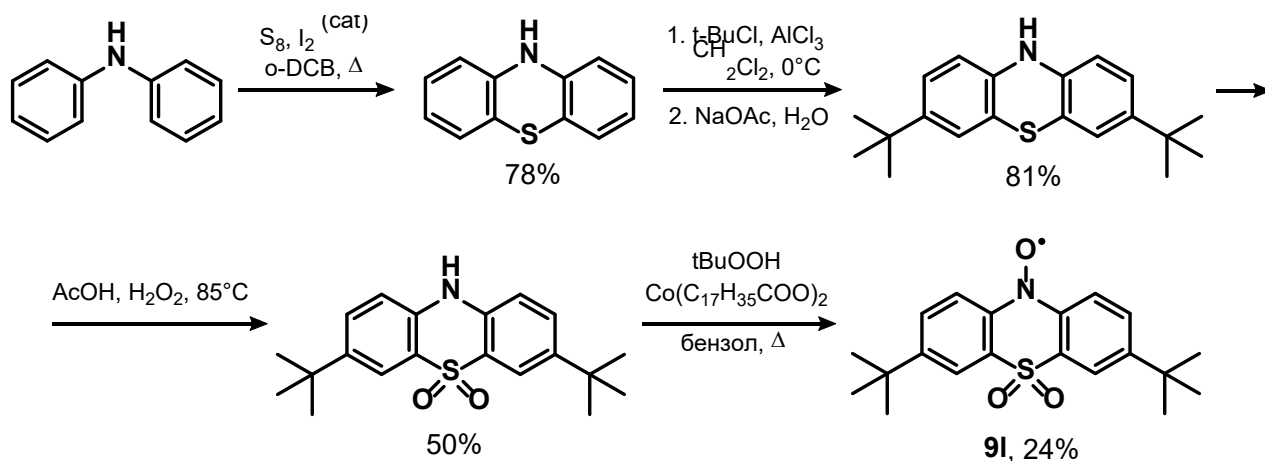
\* необратимый многоэлектронный процесс

\*\* измерено на стеклогуглеродном электроде

#### 3.5.4. Диарилнитроксильный радикал с мостиковой SO<sub>2</sub>-группой

В рамках настоящей работы также был впервые синтезирован планаризованный нитроксильный радикал **9l**, в котором арильные фрагменты связаны SO<sub>2</sub>-группой (схема 69). Введение гетероатомного фрагмента, представляло интерес, так как могло привести к проявлению необычных электрохимических свойств. Следует подчеркнуть, что в литературе описано только два примера диарилнитроксильных радикалов с гетероатомным (Si, Ge) мостиком [168].

Схема 69



Для последней стадии были протестированы разные окислители. Окисление с помощью mCPBA и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaWO<sub>4</sub> не привело к желаемому продукту. Подходящей окислительной системой оказалась *трет*-бутилгидроперекись в присутствии каталитических количеств стеарата кобальта(II).

Доказательство структуры радикала **12** было получено на основании данных ЭПР и РСА (рисунок 33). Небольшое значение константы  $a(N)$  говорит о низкой спиновой плотности на атоме азота и, следовательно, о том, что степень делокализации неспаренного электрона высока (вследствие планаризации молекулы), что согласуется с данными РСА.

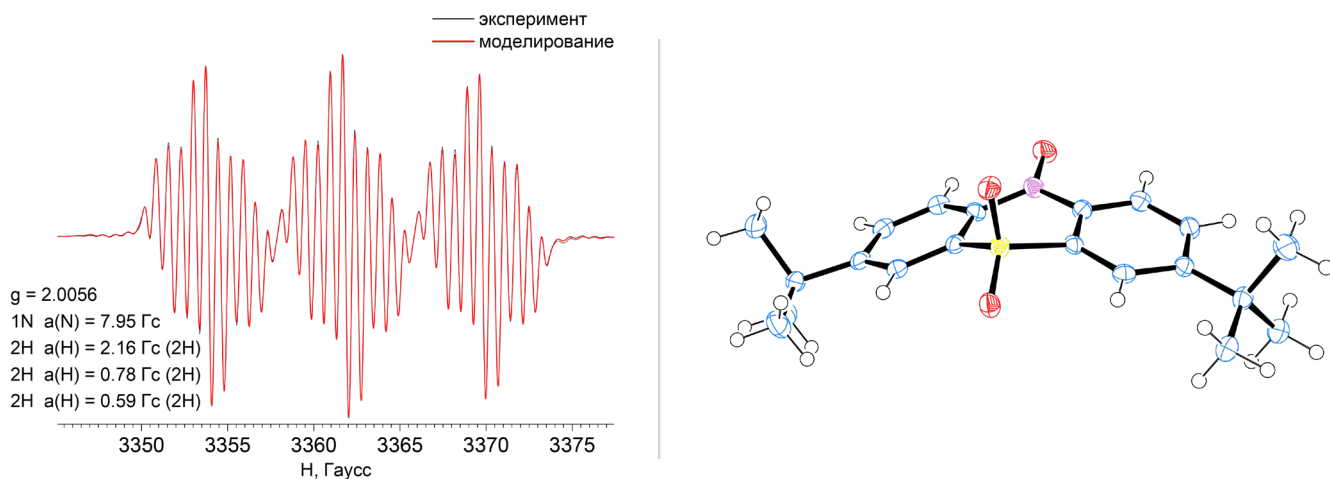


Рисунок 33 ЭПР спектр радикала **9I** в толуоле (слева); данные РСА радикала **9I** (справа).

Введение акцепторной мостиковой группы оказало значительное влияние и на электрохимические свойства. Восстановление радикала **9I** протекает одноэлектронно и обратимо. Формальный потенциал восстановления, сильно смещенный в анодную сторону ( $-0.190$  В отн.  $Ag/AgCl$ ,  $KCl_{(нас)}$ ), не позволяет рассматривать это соединение как потенциального кандидата для использования в качестве анодного редокс-активного материала. Между тем, радикал **9I** обладает наибольшим для этого класса соединений потенциалом окисления ( $1.33$  В отн.  $Ag/AgCl$ ,  $KCl_{(нас)}$ ,  $4.59$  В отн.  $Li^+/Li$ ). Многократное циклирование потенциала показало, что окисленная форма радикала устойчива; побочные электрохимические процессы отсутствуют (рисунок 34). Стандартная константа скорости переноса электрона, оцененная по методу Николсона [169], составляет  $0.022$  см/с, что близко к аналогичному значению для ТЕМПО («рекордсмену» среди органических редокс-активных молекул). Все вышесказанное позволяет рассматривать радикал **9I** в качестве перспективного катодного материала для органических батарей.

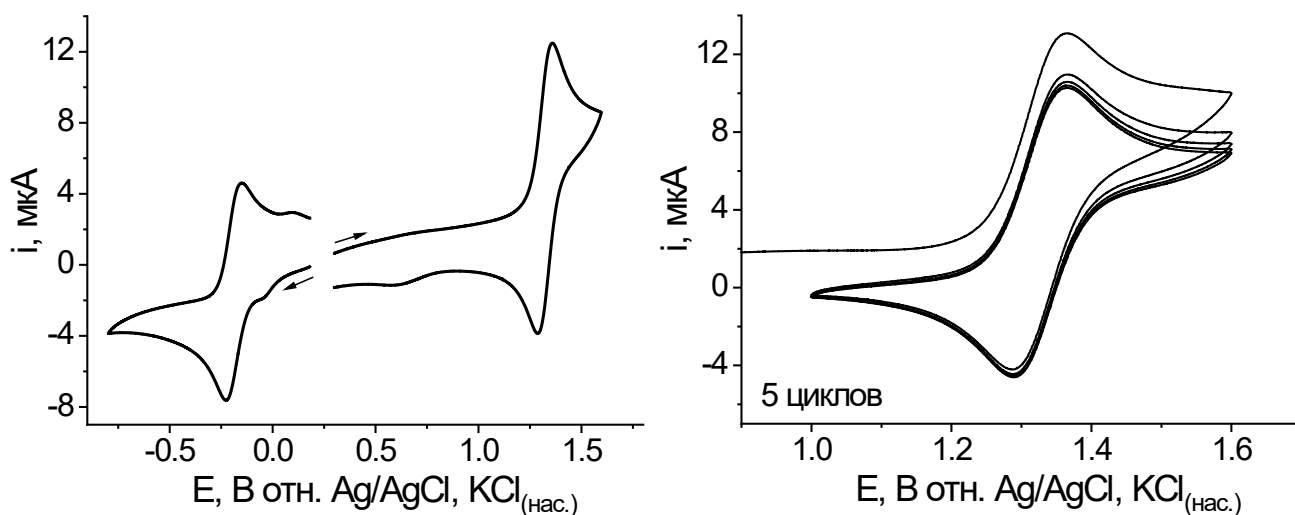


Рисунок 34. Вольтамперограмма для раствора **9I** (MeCN, 0.05 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, Pt, 100 мВ/с, отн. Ag/AgCl, KCl<sub>(нас.)</sub>) (слева); многократное циклирование в анодной области потенциалов (справа).

### 3.5.5. Устойчивость радикалов в растворе

Диарилнитроксильные радикалы являются устойчивыми в твердом виде. Они хранятся без специальных мер предосторожности в течение многих лет. Однако долговременный контакт с растворителем может быть губителен для этих соединений. Реакции гибели связаны с потерей радикальной природы, как правило за счет межмолекулярных взаимодействий и отрыва радикалом атомов водорода. Между тем, устойчивость радикалов в растворе является ключевым фактором, определяющим возможность их использования в проточных батареях.

Для оценки устойчивости новых циклопропил-содержащих нитроксильных радикалов в растворе, была изучена кинетика их термодеструкции в бензоле; сравнение проводили с аналогичным *трет*-бутил-замещенным нитроксидом. Определяли изменение амплитуды сигнала в ЭПР спектре с течением времени; экспериментальные данные приводили к логарифмической анаморфозе и аппроксимировали линейной функцией (рисунок 35). Константу скорости определяли как коэффициент наклона полученной функции. Сохранение линейности логарифмической анаморфозы кинетических кривых говорит о том, что процесс деструкции протекает по одному направлению и имеет первый кинетический порядок по нитроксиду. Подробное изучение механизма гибели радикалов в настоящей работе не проводили.

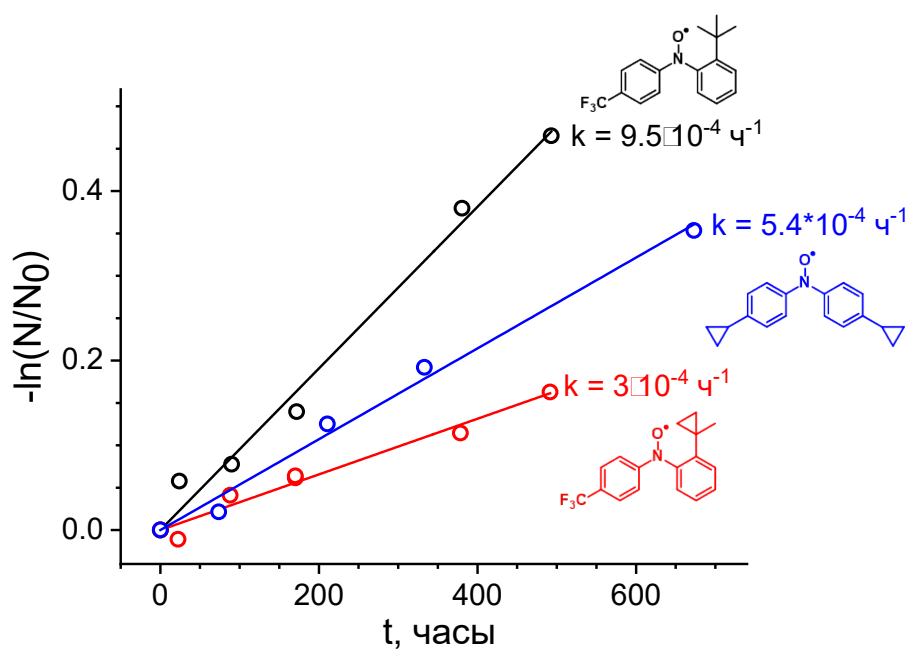
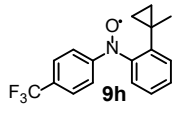
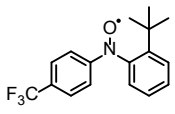
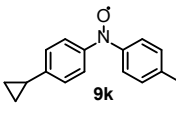
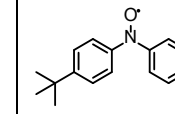
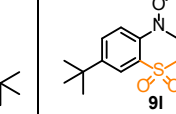


Рисунок 35. Логарифмические анаморфозы кинетических кривых термической гибели диарилнитроксильных радикалов в бензоле при 25 °С.

Таблица 12. Константы скорости термической гибели нитроксильных радикалов в бензоле и период полураспада

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

Как видно из результатов кинетического эксперимента, радикал **9h**, содержащий *орто*-МСР заместитель, более чем в 3 раза устойчивее своего *т*Ву аналога (таблица 12). Это говорит о стабилизирующем влиянии *орто*-МСР группы не только в окисленной, но и в радикальной форме. Интересно, что радикал **9k**, содержащий в *пара*-положении заместители с  $\alpha$ -атомами водорода, оказался также кинетически устойчивым и не склонным к образованию хиноидных структур, что свойственно его аналогам. SO<sub>2</sub>-мостиковый радикал обладает наименьшей устойчивостью из представленных соединений, однако является достаточно стабильным для этого класса соединений.

Для более наглядной демонстрации устойчивости радикалов рассчитывали времена полуреакции термической гибели (таблица 12). Для радикала **9h** оно составляет 2310 часов (> 3 месяцев) и является рекордным для этого класса соединений. Таким образом, все исследованные радикалы обладают высокой кинетической стабильностью, что делает их подходящими для практического использования.

Таким образом, нами были впервые изучены необычные электронные свойства двух заместителей – циклопропильного и 1-метилциклопропильного. Они проявляют свойства «стереоэлектронных хамелеонов» и способны к взаимодействию через пространство. Оба этих эффекта благоприятно сказываются на стабилизации всех трех редокс-форм диарилнитроксильных радикалов и, таким образом, указанные заместители удачно дополняют арсенал инструментов динамической стабилизации.



## 4. Экспериментальная часть

### 4.1. Растворители, реагенты и вспомогательные материалы

*Диметилформамид* (марка HPLC) перемешивали с гидридом кальция, после чего фильтровали и перегоняли в вакууме над  $P_2O_5$ . *N-Метилпирролидон* (осч) перемешивали с гидридом кальция при 60 °С в течение 16 часов, затем перегоняли в вакууме. *Ацетонитрил* (марка HPLC) перегоняли в атмосфере аргона над  $P_2O_5$ . *Гексан* (хч) и *этилацетат* (ч) перегоняли над  $CaCl_2$  с высокой колонкой Вигре (высота 30 см, диаметр 2,5 см), на 10 см заполненной стеклянными шариками диаметром 3 мм. *Диэтиловый эфир* (хч) перегоняли над KOH, используя ту же колонну Вигре. *Хлороформ* (ч) перегоняли над  $P_2O_5$ . *Триэтиламин* перегоняли в атмосфере аргона над  $LiAlH_4$ . *Тетрагидрофуран*, *2-метилтетрагидрофуран*, *толуол*, *диметоксиэтан* абсолютировали кипячением над натрием с бензофеноном в атмосфера аргона до образования устойчивой темно-синей окраски, после чего перегоняли. *Метанол*, *этанол*, *хлористый метилен* (хч) и *гексафторизопропанол* (99 %) использовали без дополнительной очистки.

В работе использовали коммерчески доступные реагенты высокой степени чистоты без дополнительной очистки, если не указано иного.  $n-Bu_4NBF_4$  (Aldrich, чистота >99%), перекристаллизовывали из дистиллированной воды и сушили в вакууме (0,05 Торр) при 130 °С. Ароматические и алифатические амины перегоняли в вакууме перед использованием. N-Гидроксифталимид синтезировали по описанной методике [170].

Для колоночной хроматографии использовали силикагель размером 40-63 мкм (Macherey-Nagel). Аналитическую тонкослойную хроматографию проводили на пластинах с силикагелем F254, которые визуализировали ультрафиолетовым облучением (254 нм или 365 нм) или адсорбцией паров йода.

Для проведения фоторедокс-каталитических реакций с участием солей никеля использовали якоря магнитной мешалки, выдержанные в царской водке в течение 6 часов, промытые водой и этанолом и высушенные при 50 °С.

Для создания инертной атмосферы в синтезах и электрохимических экспериментах, а также для поддержания инертной атмосферы в перчаточном боксе использовали аргон из баллона (99,995 %) без дополнительной очистки.

## 4.2. Приборы и методы

Спектры ЯМР регистрировали на приборах Agilent 400-MR и Bruker Avance 400. Химические сдвиги измерены относительно сигнала остаточного недеиетерированного растворителя ( $\text{CHCl}_3$ : 7,26 м.д. ( $^1\text{H}$  ЯМР), 77,16 м.д. ( $^{13}\text{C}$  ЯМР);  $\text{DMSO-d}_6$ : 2,50 м.д. ( $^1\text{H}$  ЯМР), 39,52 м.д. ( $^{13}\text{C}$  ЯМР)).

Масс-спектры высокого разрешения регистрировали с помощью Sciex TripleTOF 5600+ спектрометра методом электрораспылительной ионизации (ESI) или химической ионизации при атмосферном давлении (APCI). В качестве растворителя использовали ацетонитрил. Измерения проводили в режиме положительных ионов.

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  $0,077 \text{ см}^2$  использовали в качестве рабочего электрода. Вспомогательным электродом была платиновая проволока. В качестве электрода сравнения использовали  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  (0,01 М  $\text{AgNO}_3$ , 0,1 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  в ацетонитриле). Значения потенциалов переводили в шкалу  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}_{(\text{нас.})}$  с помощью коррекции по внутреннему стандарту – ферроцену (Fc). Потенциал  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}_{(\text{нас.})}$  принимали равным 0,475 В. Концентрация фонового электролита в ацетонитриле составляла 0,1 М, в хлористом метиле и тетрагидрофуране – 0,2 М. Кислород из ячейки удаляли продуванием через раствор сухого аргона, насыщенного парами растворителя. Для устранения влияния омического сопротивления между электродом сравнения и рабочим электродом использовали аппаратную компенсацию сопротивления. Значение этого сопротивления измеряли с помощью спектроскопии электрохимического импеданса.

Препаративные электрохимические эксперименты проводили с помощью потенциостата-гальваностата Biologic BP-300 и потенциостата-гальваностата AutoLab PGSTAT100N. Эксперименты проводили в двух режимах: потенциостатическом, при котором фиксировали значение потенциала рабочего электрода, или гальваностатическом, при котором фиксировали значение тока, протекающего через рабочий электрод.

Электронные спектры поглощения регистрировали на приборе AvaSpec-ULS2048L с дейтериевой и галогеновой лампой в диапазоне длин волн 180 – 1100 нм. В качестве детектора выступала ПЗС-матрица с разрешением 2048 пикселей.

Спектры флуоресценции регистрировали на приборе HORIBA FluoroMax Plus (TCSPC). В качестве детектора использовали фотоэлектронный умножитель. В зависимости от

интенсивности флуоресценции использовали пропускную способность от 2 до 10 нм. Время накопления в каждой точке спектра составляло 0,1 секунды.

Температуру плавления (mp) определяли в открытых капиллярах; приведенные значения не исправлены.

Газовые хроматограммы регистрировали на приборе Хроматэк Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором. Время анализа 20-60 мин. Температура испарителя 300 °С. Газ-носитель – гелий (99,995 %). Объем пробы 1 мкл. Температурный режим колонки: 4 минуты при 70 °С, линейный нагрев до 300 °С к 13 минуте, последующее выдерживание при 300°С.

Газовые хроматограммы с масс-селективным детектированием регистрировали на приборе Agilent 8890 + Agilent 5977B Inert Plus MSD Turbo EI Bundle. Метод ионизации – электронная ионизация с энергией электронов 70 эВ. Температура испарителя 300 °С. Газ-носитель – гелий (99,9999 %). Объем пробы 1 мкл. Температурный режим колонки: 4 минуты при 70 °С, линейный нагрев до 300 °С к 13 минуте, последующее выдерживание при 300 °С.

Спектры ЭПР регистрировали на приборах X-band ESR Bruker EMX-plus и ADANI Spinscan X. Растворы для исследования деаэрировали с помощью процедуры заморозка-вакуумирование-разморозка или готовили в сухом боксе с атмосферой аргона. Мощность микроволнового излучения составляла 1 мВт. Моделирование ЭПР спектров проводили в программном пакете orthos [171].

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

### 4.3. Фотореакторы

#### 4.3.1. Стационарный фотореактор

Фотохимические реакции для малых количеств веществ проводили в самодельном фотореакторе общей мощностью 30 Вт. Он состоит из акриловых панелей с зеркальным покрытием, обращенным вовнутрь. Источником излучения являются две светодиодные матрицы 94×50 мм, каждая из которых имеет мощность 15 Вт и состоит из 80 отдельных светодиодов с длиной волны 455 нм (рисунок 38). Тепло, выделяемое при работе светодиодов, рассеивается на радиаторах, снабженных вентиляторами. Верхняя часть фотореактора представляет собой

прозрачную красную акриловую панель с двумя вентиляторами, один из которых нагнетает воздух внутрь фотореактора, а второй выбрасывает. Верхняя часть снабжена сменным держателем для виал разного объема (4, 8 или 20 мл). Реакционные смеси перемешиваются магнитной мешалкой, помещенной под фотореактор.

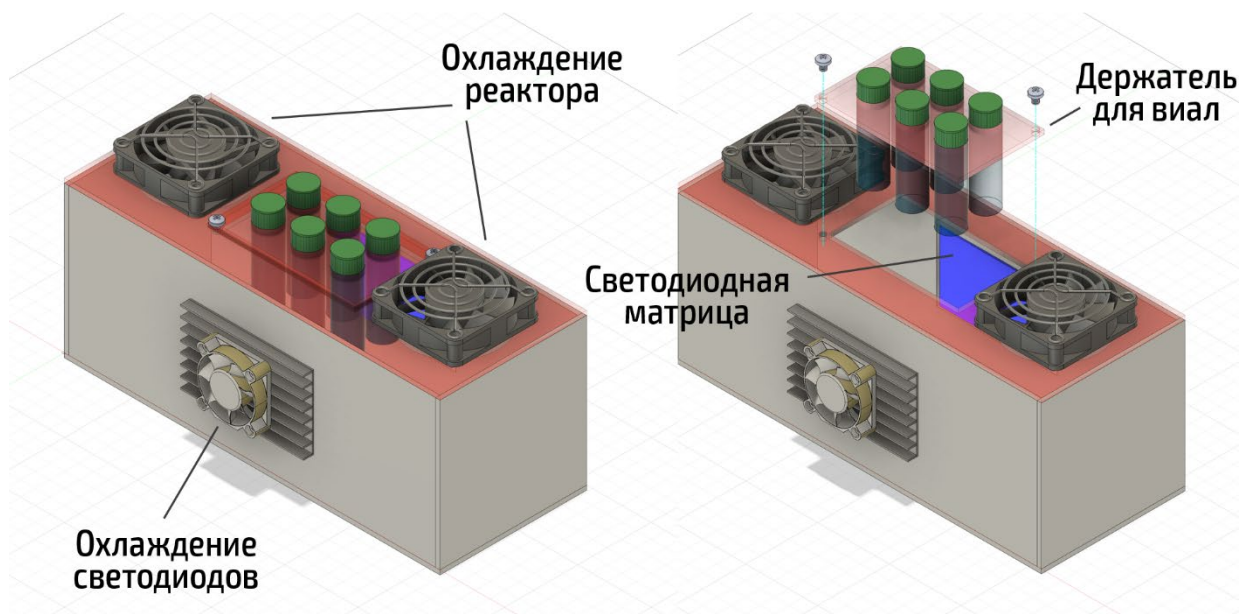


Рисунок 36. 3D модель фотореактора.



Рисунок 37. Фотореактор в работе (слева). Полная экспериментальная установка, состоящая из источника постоянного тока, управляющего блока, фотореактора и магнитной мешалки (справа).

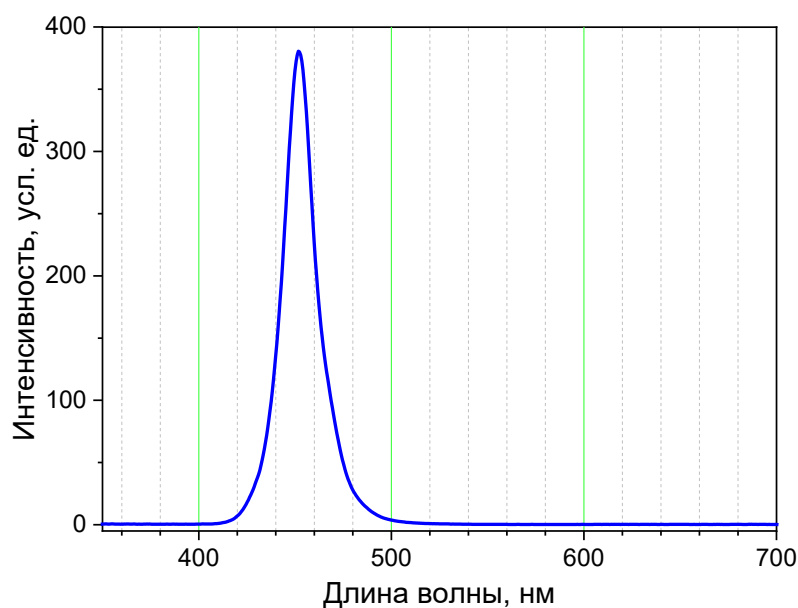


Рисунок 38. Спектр испускания светодиодов, используемых в фотореакторах.

#### 4.3.2. Проточный фотореактор

Фотохимические реакции в потоке проводили в самодельном проточном фотореакторе общей мощностью 90 Вт. Главным рабочим органом является массив из шести светодиодных матриц, составленных в шестиугольник (рисунок 39, слева). Светодиодные матрицы используются такие же, как и для стационарного фотореактора. Внутри массива светодиодов помещается кассета из фторопластовых прозрачных трубок (внутренний диаметр 2 мм), общим объемом 15 мл (рисунок 39, по центру). В ходе работы фотореактора через эту кассету прокачивается реакционная смесь при помощи перистальтического насоса. Управление фотореактором осуществляли через программу на персональном компьютере [172].

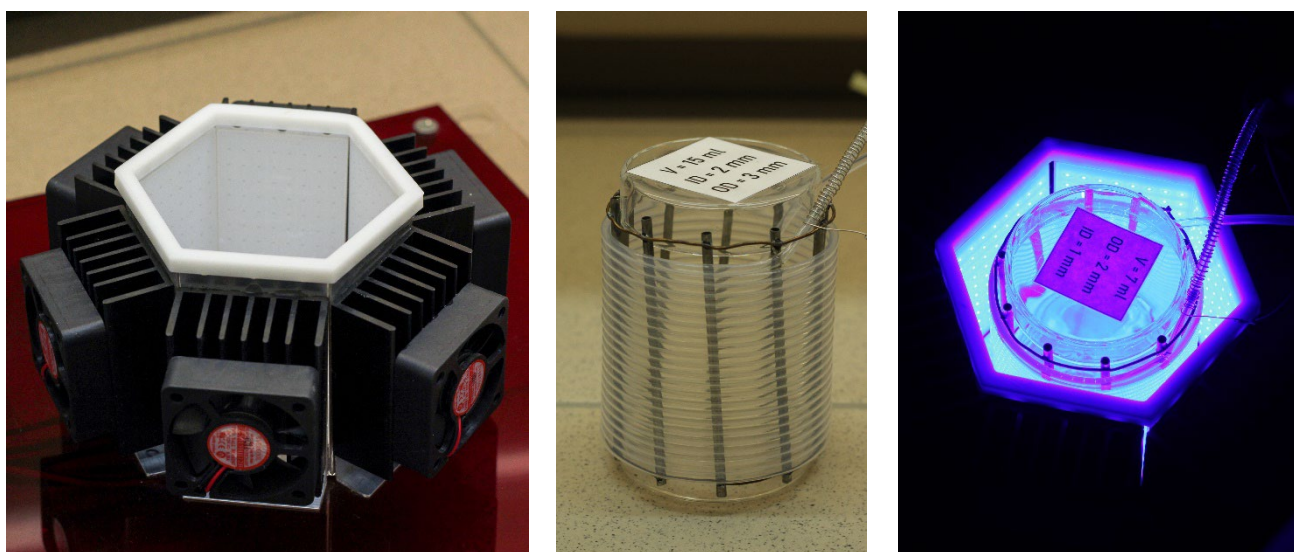


Рисунок 39. Массив светодиодов проточного реактора (слева), кассета проточного фотореактора (по центру), проточный фотореактор в работе (справа).

#### 4.4. Фотофизические и ЭПР эксперименты

##### 4.4.1. Эксперимент по регистрации ЭПР спектра фотовозбужденных триплетов

ЭПР спектр фотовозбужденных триплетов регистрировали на приборе X-band ESR Bruker EMX-plus для растворов **Phz1** и **Phz2** в толуоле с оптической плотностью  $A_{405\text{ нм}} = 0,5$  (длина оптического пути 10 мм). Растворы помещали в кварцевую ампулу, снабженную креплением для источника света и кварцевым окном сверху для пропускания излучения (рисунок). Ампулу помещали в резонатор и охлаждали до 100 К потоком азота. Спектр регистрировали при непрерывном облучении лазером с длиной волны 405 нм. Дополнительно регистрировали спектр с выключенным источником света при тех же параметрах регистрации. При обработке темновой спектр вычитали из основного для компенсации неоднородностей резонатора.

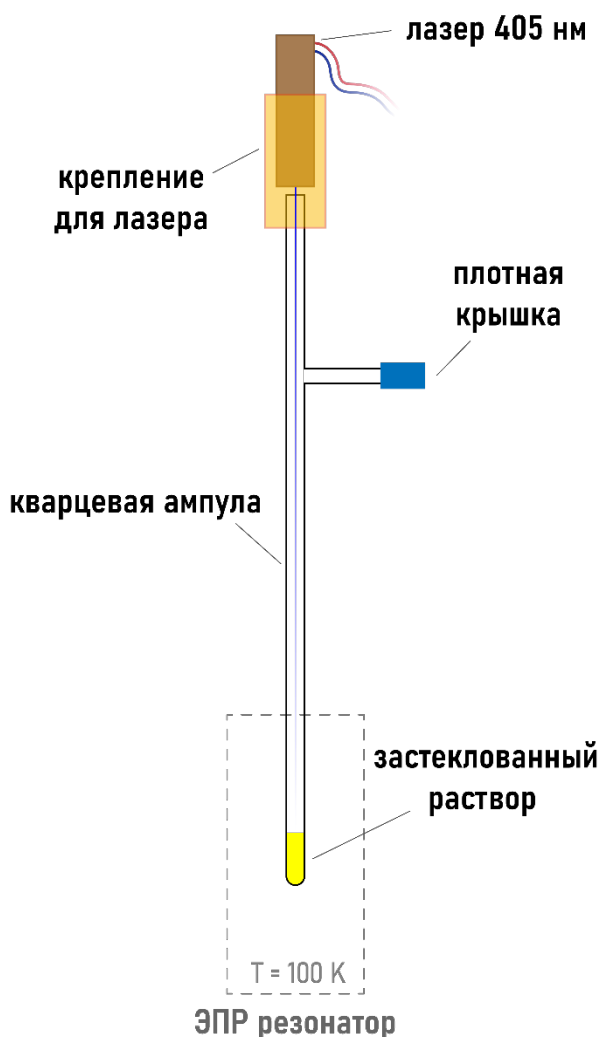


Рисунок 40. Кварцевая ампула для регистрации ЭПР спектров фотовозбужденных частиц.



#### *4.4.2. ЭПР-эксперимент по перехвату алкильных радикалов*

В аргоновом боксе в вialsе 4 мл готовили смесь, содержащую 1 мг **Phz1**, 10 мг нитрона ((Z)-дифенилметанимин N-оксид), 10 мг 4 N-(пивалоилокси)фталимида **4a** и 500 мкл NMP. 10 мкл этой смеси помещали в запаянный с одной стороны стеклянный капилляр, который затем герметизировали воском. Регистрировали спектр ЭПР смеси. В исходной смеси радикалов не обнаружено. Далее смесь облучали в фотореакторе (455 нм) в течение 2 минут и снова регистрировали спектр.

#### *4.4.3. ЭПР-эксперимент по перехвату арильных радикалов*

В аргоновом боксе в вialsе 4 мл готовили смесь, содержащую 0,5 мг **Phz1**, 5 мг нитрона ((Z)-дифенилметанимин N-оксид), 2,5 мг 4-трифторметилбромбензола **6a** и 500 мкл бензола. 100 мкл этой смеси помещали в ЭПР-ампулу и выносили из бокса. Регистрировали спектр ЭПР смеси. В исходной смеси радикалов не обнаружено. Далее смесь облучали в фотореакторе (455 нм) в течение 5 минут и снова регистрировали спектр.

#### *4.4.4. Эксперимент по измерению времени люминесценции*

Характерное время люминесценции определяли для дегазированных растворов изучаемых соединений в толуоле на приборе HORIBA FluoroMax Plus. Использовали встроенную процедуру “lifetime decay”. Для построения кинетической кривой регистрировали зависимость интенсивности люминесценции на длине волны максимума флуоресценции от времени после облучения импульсом ксеноновой лампы. Искомое время люминесценции определяли с помощью аппроксимации кинетической кривой. Аппроксимирующая функция состояла из двух экспонент: первая отвечала за затухание импульса лампы и имела фиксированный временной параметр, а вторая отвечала за спад интенсивности люминесценции.

#### *4.4.5. Эксперимент по измерению времени низкотемпературной фосфоресценции*

Спектры и характерное время низкотемпературной фосфоресценции измеряли для растворов **Phz1** и **Phz2** в толуоле и 2-метилтетрагидрофуране с оптической плотностью  $A_{380\text{ нм}} = 0,5$  (длина оптического пути 10 мм). Использовали самодельную установку, состоящую из: 1) детектора AvaSpec-ULS2048L; 2) кварцевого сосуда Дьюара, закрепленного в кюветном отделении; 3) светодиода 380 нм, подключенного к источнику постоянного напряжения через транзисторный ключ; 4) персонального компьютера (рисунок 41). Управление установкой осуществляли через программу на персональном компьютере [173].

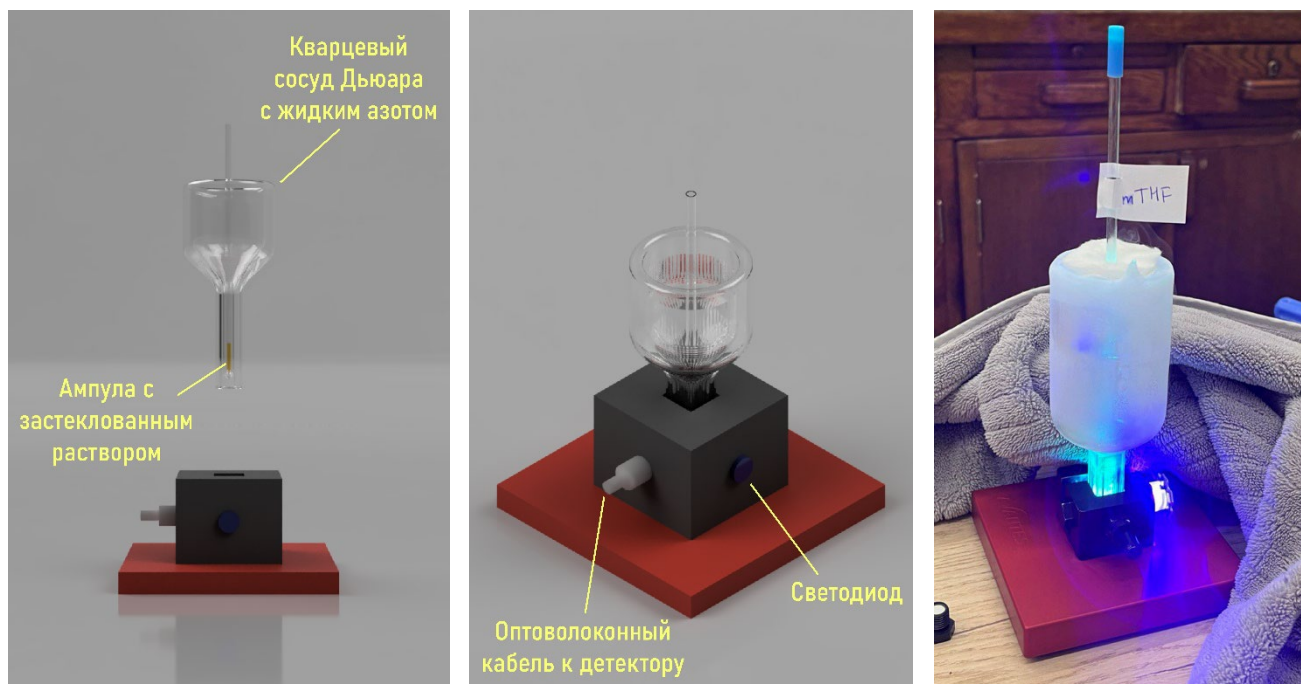


Рисунок 41. Установка для измерения спектров и характерного времени низкотемпературной флуоресценции.

Эксперимент проводили по следующей схеме (рисунок 42). Раствор исследуемого соединения в кварцевой ампуле замораживали в жидком азоте и помещали в кварцевый сосуд Дьюара. Образец облучали светодиоидом в течение 2 секунд, и после небольшой задержки регистрировали спектр испускания в диапазоне 300 – 800 нм с накоплением 0,5 секунд. Процедуру повторяли для значений времени задержки от 0 до 4 секунд с шагом 0,2 секунды. В результате получали 20 спектров. Дополнительно регистрировали спектр с выключенным источником света при тех же параметрах регистрации и вычитали его из каждого спектра излучения. После интегрирования спектров получали зависимость интегральной интенсивности от времени задержки, из которой находили искомое время флуоресценции аппроксимированием экспонентой.

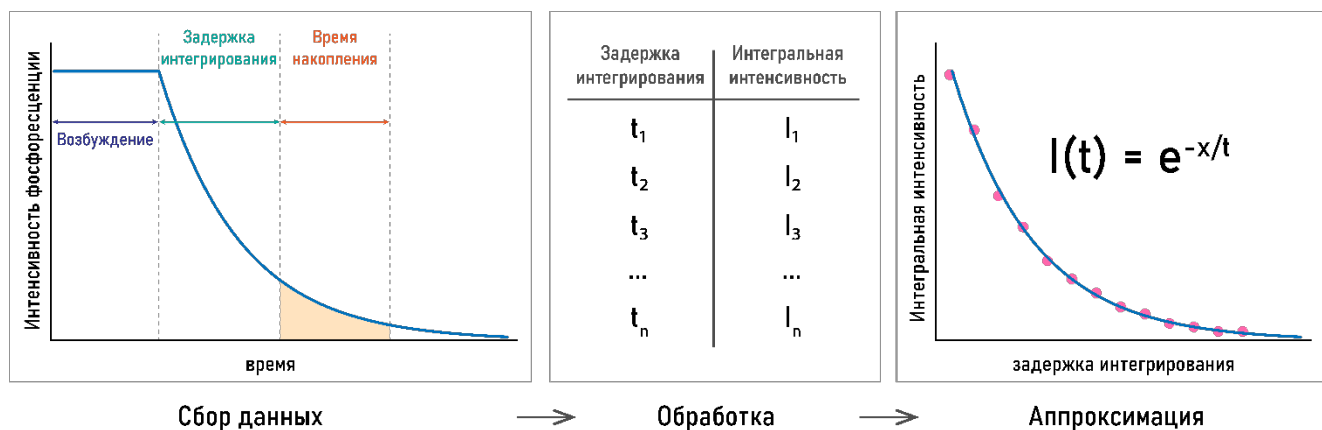


Рисунок 42. Схема эксперимента по измерению характерного времени флуоресценции.



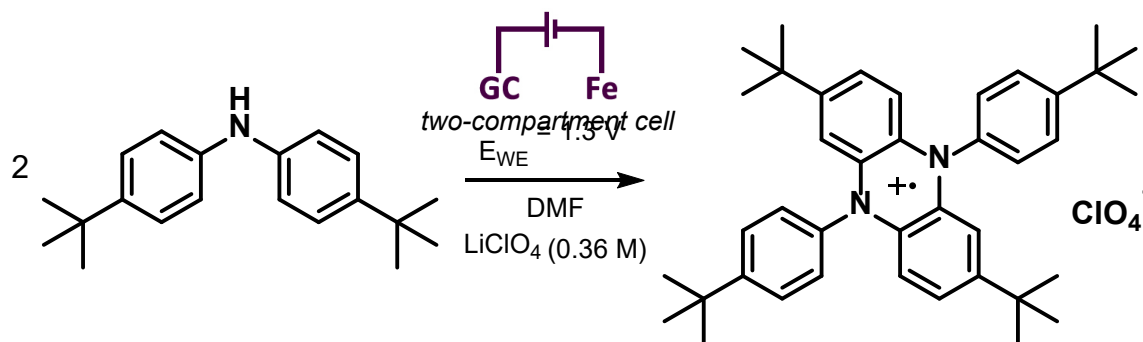
#### 4.5. Квантово-химические расчеты

Квантово-химические расчеты проводили с использованием метода теории функционала плотности (DFT) в программном пакете Orca [174,175]. В расчетах использовали негибридный обменно-корреляционный функционал PBE [176], базисный набор *cc-pVDZ* и дисперсионную поправку D3(BJ) [177] или композитный метод PBEh-3c [178], включающий поправки gCP и D3BJ. Для учета сольватации использовали модель SMD [179]. 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/Бор для энергии и среднеквадратического градиента соответственно. Для расчёта термодинамических функций использовали приближение квази-жесткого ротатора-гармонического осциллятора [180].

Анализ электронных плотностей и волновых функций проводили в программном пакете Multiwfn [181]. В качестве входных данных использовали молекулярные орбитали, рассчитанные методом теории функционала плотности Кона-Шэма. Для анализа натуральных орбиталей использовали пакет JANPA [182,183]. Для визуализации результатов квантово-химических расчетов использовали программу Chemcraft.

#### 4.6. Электрохимическое окисление диариламинов

##### 4.6.1. Электролиз 4,4'-ди-*трет*-бутилдифениламина

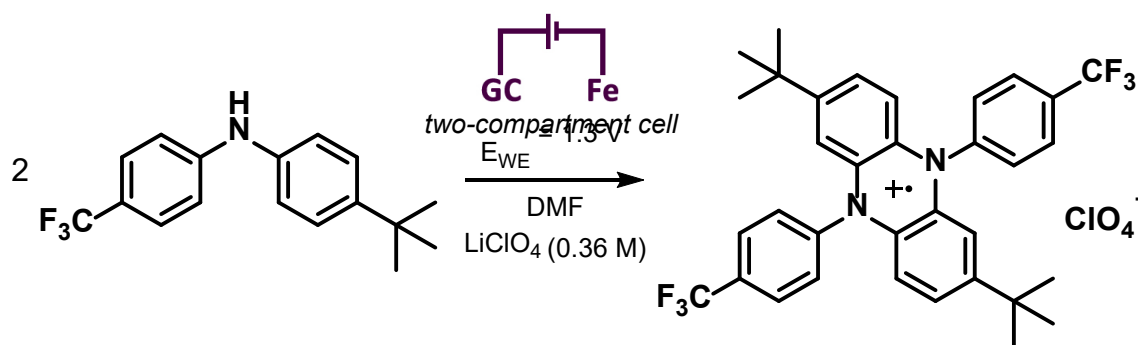


В электрохимическую ячейку с разделённым электродным пространством помещали раствор 100 мг (0.36 ммоль) 4,4'-ди-*трет*-бутилдифениламина и 380 мг (3.57 ммоль) перхлората лития в 10 мл диметилформамида. Электролиз вели в потенциостатическом режиме при потенциале 1.3 В отн. Ag/AgCl, KCl<sub>(нас.)</sub>. В процессе электролиза наблюдали изменение окраски от бесцветной до интенсивной темно-зеленой. Через раствор пропускали количество электричества, равное 65 Кулон (1.9 эквивалента электронов). После окончания электролиза содержимое ячейки переносили в делительную воронку и разбавляли водой (20 мл). Целевое вещество экстрагировали толуолом ( $3 \times 15$  мл). Экстракт промывали водой и сушили над

безводным сульфатом натрия, растворитель упаривали на роторном испарителе. Твердый остаток выдерживали в вакууме масляного насоса (0.05 Торр) в течение двух часов. Полученное темно-зеленое вещество растворяли в хлороформе и выделяли целевое вещество методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент — этилацетат/гексан 2:1). Собирали темно-зеленую фракцию с  $R_f = 0.3 - 0.4$ . Получено 60 мг (67% от теории в пересчёте на пропущенное количество электричества) темно-зеленого кристаллического вещества. Монокристаллы получали диффузионным осаждением из раствора в хлороформе пентаном.

**ЭПР** (раствор в толуоле):  $a(N) = 6.47$  (2N),  $a(H) = 1.92$  (2H);  $g = 2.00318$ . **ESI-(+)MS**:  $m/z = 558.3989$  ( $M^+$ , 558.3969 рассчитано для  $C_{40}H_{50}N_2^+$ ). **PCA**:  $C_{40.86}H_{50.86}Cl_{3.59}N_2O_4$ , трикл.,  $P^{-1}$ ,  $a = 12.5699(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.4820(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 26.6771(15) \text{ \AA}$ ,  $V = 4286.3 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ .

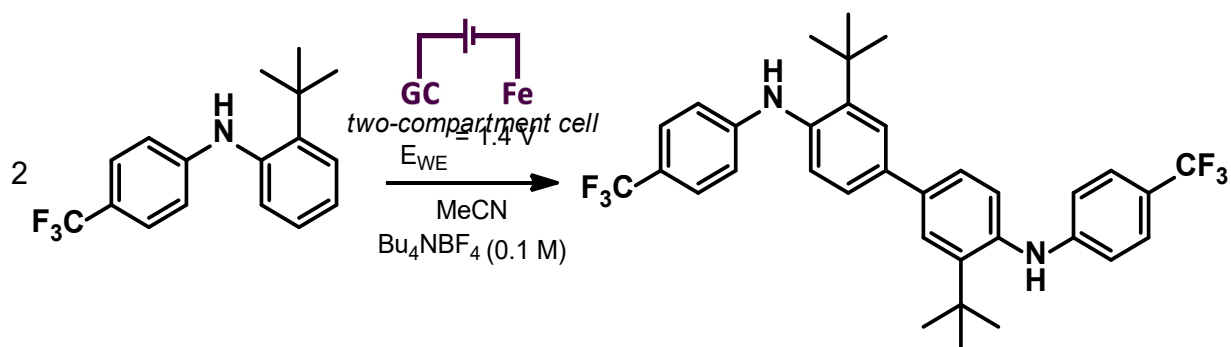
#### 4.6.2. Электролиз 4-трифторметил-4'-трет-бутилдифениламина



В электрохимическую ячейку с разделённым электродным пространством помещали раствор 102 мг (0.35 ммоль) 4-трифторметил-4'-трет-бутилдифениламина и 361 мг (3.4 ммоль) перхлората лития в 10 мл диметилформаида. Электролиз вели в потенциостатическом режиме при потенциале 1.3 В отн. Ag/AgCl,  $KCl_{(нас.)}$ . В процессе электролиза наблюдали изменение окраски от бесцветной до интенсивной темно-зеленой. Через раствор пропускали количество электричества, равное 82.5 Кулон (2.5 эквивалента электронов). После окончания электролиза содержимое ячейки переносили в делительную воронку и разбавляли водой (20 мл). Целевое вещество экстрагировали тремя порциями этилацетата по 15 мл. Экстракт сушили над безводным сульфатом натрия, растворитель упаривали на роторном испарителе, остаток выдерживали в вакууме масляного насоса (0.05 Торр) в течение двух часов. Полученное коричневое вещество растворяли в элюенте и выделяли целевое вещество методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент — этилацетат/гексан 3:1). Собирали фракцию зеленого цвета с  $R_f = 0.3 - 0.4$ . При упаривании получено 70 мг (59% от теории) кристаллов, коричневых в проходящем свете и темно-зеленых в отраженном.

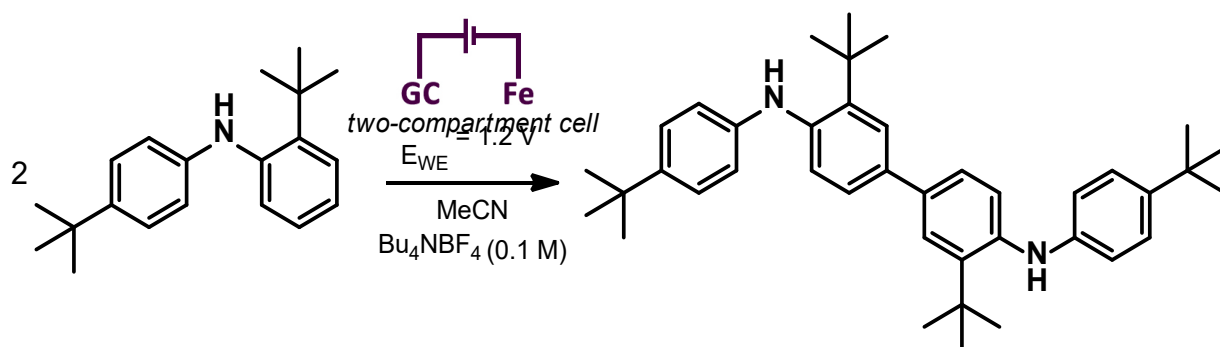
**ЭПР** (раствор в толуоле):  $a(N) = 6.40$  (2N);  $a(H) = 1.96$  (2H);  $g = 2.00309$ . **ESI-(+)MS**:  $m/z = 582.2466$  ( $M^+$ , 582.2464 рассчитано для  $C_{34}H_{32}F_6N_2^+$ ).

## 4.6.3. Электролиз 4-трифторметил-2'-трет-бутилдифениламина



В электрохимическую ячейку с разделённым электродным пространством помещали раствор 460 мг (1.4 ммоль) тетрафторбората тетра-*n*-бутиламмония в 14 мл ацетонитрила. В пространство рабочего электрода помещали 100 мг (0.34 ммоль) 4-трифторметил-2'-трет-бутилдифениламина, в пространство противоелектрода – 0.19 мл нитробензола. Электролиз вели в потенциостатическом режиме при потенциале 1.4 В. В процессе электролиза наблюдали изменение окраски от бесцветной до интенсивной темно-фиолетовой. Через раствор пропускали количество электричества, равное 82.3 Кл (2.5 эквивалента электронов). Затем изменяли потенциал рабочего электрода на -0.8 В и пропускали дополнительно 3 Кл. При этом цвет раствора изменялся на бурый. После окончания электролиза содержимое ячейки переносили в делительную воронку и разбавляли раствором гидрокарбоната натрия (20 мл). Целевое вещество экстрагировали тремя порциями эфира по 15 мл. Экстракт сушили над безводным сульфатом натрия, растворитель упаривали на роторном испарителе, остаток выдерживали в вакууме масляного насоса (0.05 Торр). Полученное вязкое масло растворяли в хлористом метиле и пропускали через слой силикагеля на стеклянном фильтре для очистки от фонового электролита. Фильтрат упаривали на роторном испарителе, остаток выдерживали в вакууме масляного насоса (0.05 Торр) при нагревании для удаления следов нитробензола. Полученное коричневое масло растворяли в элюенте и выделяли целевое вещество методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент — толуол/гексан 1:6). Фракции, содержащие целевое вещество объединяли, растворитель упаривали. Получали 28 мг исходного амина в виде оранжевого кристаллического вещества. Целевое вещество получено в виде бледно-желтого кристаллического вещества в количестве 32 мг. В расчёте на прореагировавшее количество амина выход составил 45%.

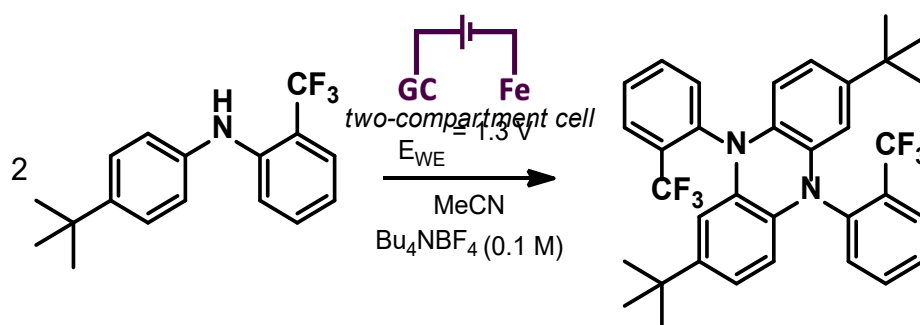
<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 7.68 (д, 2H, <sup>4</sup>J = 2.1 Гц), 7.48–7.42 (м, 6H), 7.34 (д, 2H, <sup>3</sup>J = 8.1 Гц), 6.83–6.79 (м, 4H), 5.65 (с, 2H), 1.48 (с, 18H). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 30.8, 35.29, 114.33, 120.46 (кв, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 32.8 Гц), 124.94 (кв, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 271 Гц), 125.82, 126.33, 126.86 (кв, <sup>3</sup>J<sub>C-F</sub> = 3.7 Гц), 128.37, 138.35, 138.79, 145.63, 149.23. <sup>19</sup>F ЯМР (CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: -61.22. ESI-(+)MS: *m/z* = 583.2544 ([M-H]<sup>+</sup>, 583.2542 рассчитано для C<sub>34</sub>H<sub>33</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>).

4.6.4. Электролиз 2,4'-ди-*трет*-бутилдифениламина

В электрохимическую ячейку с разделённым электродным пространством помещали раствор 460 мг (1.4 ммоль) тетрафторбората тетра-*n*-бутиламмония в 14 мл ацетонитрила. В пространство рабочего электрода помещали 64 мг (0.23 ммоль) 2,4'-ди-*трет*-бутилдифениламина, в пространство противоэлектрода – 0.1 мл четырёххлористого углерода. Электролиз вели в потенциостатическом режиме при потенциале 1.2 В. В процессе электролиза наблюдали изменение окраски от бесцветной до интенсивной зелёно-коричневой. Через раствор пропускали количество электричества, равное 46 Кл (2 эквивалента электронов). Затем изменяли потенциал рабочего электрода на -0.74 В и пропускали дополнительно 6 Кл. При этом раствор почти обесцветился. После окончания электролиза содержимое ячейки переносили в делительную воронку и разбавляли раствором гидрокарбоната натрия (20 мл). Целевое вещество экстрагировали диэтиловым эфиром (3 x 15 мл). Экстракт сушили над безводным сульфатом натрия, растворитель упаривали на роторном испарителе, остаток выдерживали в вакууме масляного насоса (0.05 Торр). Полученное вязкое масло растворяли в хлористом метиле и пропускали через слой силикагеля на стеклянном фильтре для очистки от фонового электролита. Фильтрат упаривали на роторном испарителе, остаток (коричневое масло) растворяли в элюенте и выделяли целевое вещество методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент — толуол/гексан 1:3). Фракции, содержащие целевое вещество ( $R_f = 0.3$ ) объединяли, растворитель упаривали. Целевое вещество получено в виде белого кристаллического вещества в количестве 19 мг. Выход составил 45%.

**$^1\text{H}$  ЯМР** (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.59 (с, 2H), 7.37–7.30 (м, 4H), 7.27–7.22 (м, 4H), 6.87–6.82 (м, 4H), 5.42 (с, 2H), 1.48 (с, 18H), 1.30 (с, 18H). **ESI-(+)MS**:  $m/z = 559.4053$  ( $[\text{M}-\text{H}]^+$ , 559.4047 рассчитано для  $\text{C}_{40}\text{H}_{51}\text{N}_2^+$ ).

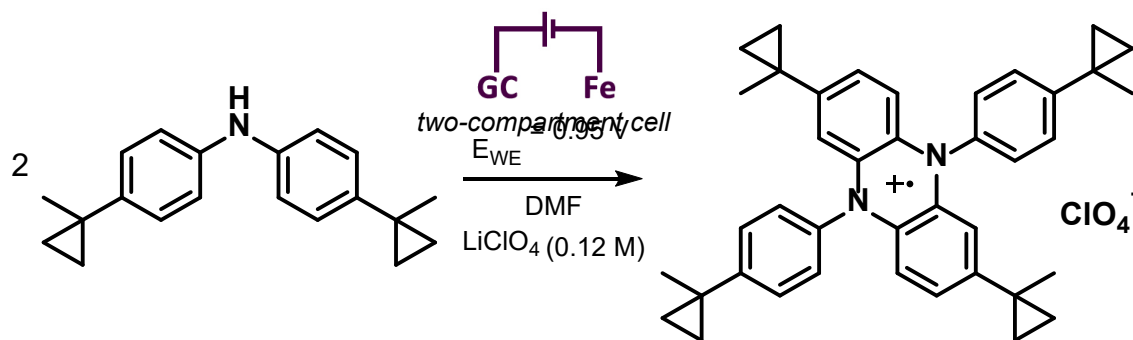
4.6.5. Электролиз 4-*трет*-бутил-2'-трифторметилдифениламина



В электрохимическую ячейку с разделённым электродным пространством помещали раствор 460 мг (1.4 ммоль) тетрафторбората тетра-*n*-бутиламмония в 14 мл ацетонитрила. В пространство рабочего электрода помещали 53 мг (0.18 ммоль) 4-*tert*-бутил-2'-трифторметилдифениламина, в пространство противоелектрода – 0.1 мл нитробензола. Электролиз вели в потенциостатическом режиме при потенциале 1.3 В. В процессе электролиза наблюдали изменение окраски от бесцветной до интенсивной тёмно-синей. Через раствор пропускали количество электричества, равное 44 Кл (2.5 эквивалента электронов). Затем изменяли потенциал рабочего электрода на -0.8 В и пропускали дополнительно 21 Кл (1.2 эквивалента электронов). При этом раствор почти обесцветился. После окончания электролиза содержимое ячейки переносили в делительную воронку и разбавляли раствором гидрокарбоната натрия (20 мл). Целевое вещество экстрагировали диэтиловым эфиром (3 x 15 мл). Экстракт сушили над безводным сульфатом натрия, растворитель упаривали на роторном испарителе, остаток выдерживали в вакууме масляного насоса (0.05 Торр). Полученное вязкое масло растворяли в хлористом метиле и пропускали через слой силикагеля на стеклянном фильтре для очистки от фонового электролита. Фильтрат упаривали на роторном испарителе, остаток (коричневое масло) растворяли в элюенте и выделяли целевое вещество методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент — толуол/гексан 1:4). Фракции, содержащие целевое вещество ( $R_f = 0.5$ ) объединяли, растворитель упаривали. Целевое вещество в количестве 11 мг. Выход составил 20%.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.85 (д, 2H,  $^4J = 2.2$  Гц), 7.63 (дд, 2H,  $^3J = 7.6$  Гц,  $^4J = 1.9$  Гц), 7.28 – 7.42 (м, 6H), 7.18 (дд, 2H,  $^3J = 8.5$  Гц,  $^4J = 2.2$  Гц), 6.82 (д, 2H,  $^3J = 8.5$  Гц), 1.39 (с, 18H).  $^{19}\text{F}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: -57.93. ESI-(+)MS:  $m/z = 582.2471$  ( $\text{M}^+$ , 582.2464 рассчитано для  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{N}_2^+$ ).

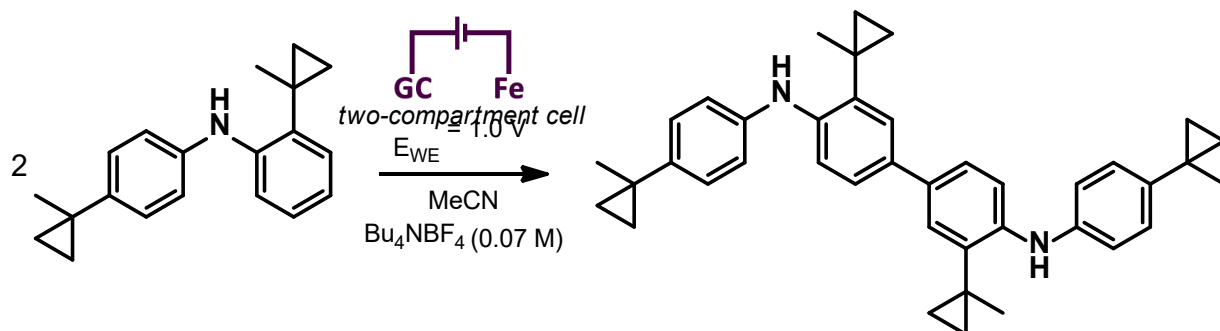
## 4.6.6. Электролиз 4,4'-бис(1-метилциклопропил)дифениламина



В электрохимическую ячейку с разделённым электродным пространством помещали раствор 155 мг (1.4 ммоль) перхлората лития в 12 мл диметилформамида. В пространство рабочего электрода помещали 30 мг (0.11 ммоль) 4,4'-бис(1-метилциклопропил)дифениламина, в пространство противоиэлектрода — 0.1 мл тетрахлоруглерода. Электролиз вели в потенциостатическом режиме при потенциале 0.95 В. В процессе электролиза наблюдали изменение окраски от бесцветной до интенсивной темно-фиолетовой. Через раствор пропускали количество электричества, равное 29.3 Кулон (2.5 эквивалента электронов). После окончания электролиза растворитель из реакционной смеси упарили в вакууме масляного насоса (0.05 Торр). Остаток растворяли в хлороформе и выделяли целевое вещество методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент — этилацетат). Собирали фракцию черного цвета с  $R_f = 0.3 - 0.4$ , растворитель упаривали на роторном испарителе. Получали 12 мг темного вещества. Очищали от примеси перхлората лития перерастворением в хлороформе (перхлорат лития нерастворим в хлороформе). При этом получали 7 мг коричнево-фиолетового вещества. Выход 23%.

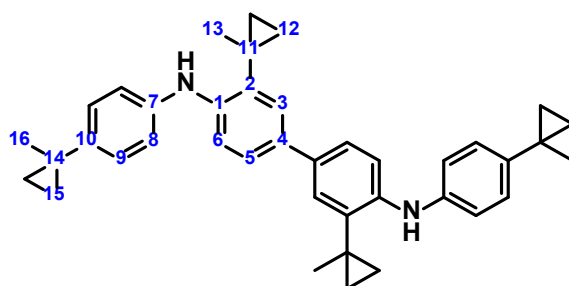
ЭПР (раствор в толуоле):  $a(\text{N}) = 6.40$  (2N);  $a(\text{H}) = 2.00$  (2H);  $g = 2.00317$ . ESI-(+)MS:  $m/z = 550.3355$  ( $\text{M}^+$ , 550.3343 рассчитано для  $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{N}_2^+$ ).

## 4.6.7. Электролиз 2,4'-бис(1-метилциклопропил)дифениламина



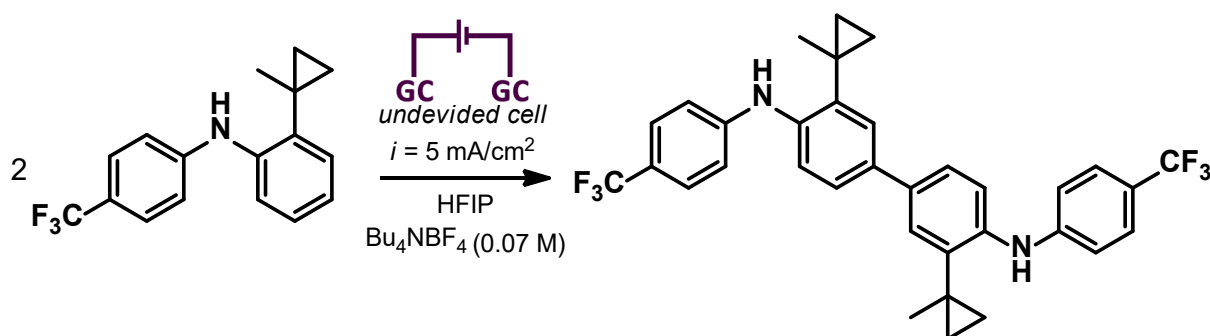
В электрохимическую ячейку с разделённым электродным пространством помещали раствор 350 мг тетрафторбората тетра-*n*-бутиламмония в 13 мл ацетонитрила. В пространство

рабочего электрода помещали 70 мг (0.25 ммоль) 2,4'-бис(1-метилциклопропил)дифениламина, в пространство противоелектрода – 0.19 мл нитробензола. Электролиз вели в потенциостатическом режиме при потенциале 1.0 В. Через раствор пропускали количество электричества, равное 48.8 Кл (2 эквивалента электронов). Затем изменяли потенциал рабочего электрода на 0 В и пропускали дополнительно 12.2 Кл (0.5 эквивалента электронов). После окончания электролиза содержимое ячейки переносили в делительную воронку и разбавляли раствором гидрокарбоната натрия (20 мл). Целевое вещество экстрагировали тремя порциями этилацетата по 15 мл. Экстракт сушили над безводным сульфатом натрия, растворитель упаривали на роторном испарителе, остаток выдерживали в вакууме масляного насоса (0.05 Торр) при нагревании для удаления следов нитробензола. Полученное коричневое масло растворяли в элюенте и выделяли целевое вещество методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент — хлористый метилен/гексан 1:6). Фракции, содержащие целевое вещество объединяли, растворитель упаривали. Получали 3.5 мг исходного амина в виде бесцветного масла. Целевое вещество получено в виде белого кристаллического вещества в количестве 28 мг. В расчёте на прореагировавшее количество амина выход составил 37%.

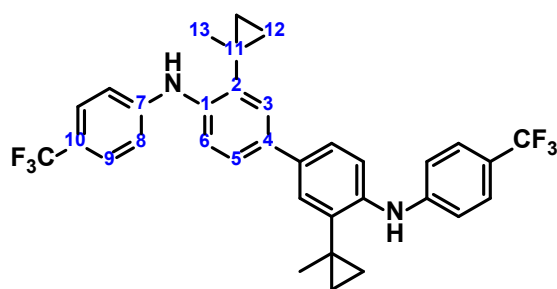


**$^1\text{H}$  ЯМР** (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.47 (д,  $^4J = 2.2$  Гц, 2H (H3)), 7.31 (дд,  $^3J = 8.4$ ,  $^4J = 2.2$  Гц, 2H (H5)), 7.26 (д,  $^3J = 8.4$  Гц, 2H (H6)), 7.24 – 7.19 (м, 4H (H9)), 7.14 – 7.09 (м, 4H (H8)), 6.19 (с, 2H (NH)), 1.42 (с, 6H (H16)), 1.38 (с, 6H (H13)), 0.91 – 0.88 (м, 4H (H12)), 0.87 – 0.84 (м, 4H (H15)), 0.83 – 0.79 (м, 4H (H12)), 0.73 – 0.70 (м, 4H (H15)).  **$^{13}\text{C}$  ЯМР** ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 141.44 (C1), 140.71 (C7), 140.37 (C8), 132.97 (C2), 132.95 (C4), 128.57 (C3), 127.90 (C9), 125.31 (C5), 119.32 (C8), 115.55 (C6), 26.19 (C16), 24.99 (C13), 19.49 (C14), 18.67 (C11), 15.49 (C15), 13.60 (C12). **ESI-(+)MS**:  $m/z = 552.3511$  ( $\text{M}^+$ , 552.3499 рассчитано для  $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{N}_2^+$ ).

## 4.6.8. Электролиз 4-трифторметил-2'-(1-метилциклопропил)дифениламина



В электрохимическую ячейку с неразделённым электродным пространством помещали раствор 100 мг (0.34 ммоль) 4-трифторметил-2'-(1-метилциклопропил)дифениламина и 114 мг (0.35 ммоль) тетрафторбората тетра-*n*-бутиламмония в 5 мл гексафторизопропанола. Электролиз проводили в гальваностатическом режиме при следующих параметрах: сила тока 10 мА, площадь рабочего электрода 2 см<sup>2</sup>. Через раствор пропускали количество электричества, равное 33.7 Кулон (1 эквивалент электронов). После окончания электролиза растворитель упаривали на роторном испарителе. Остаток сонифицировали со смесью гексан-толуол 5:1. Полученный раствор фильтровали через шприцевой фильтр в колбу и упаривали. Остаток растворяли в элюенте и выделяли целевое вещество методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент — толуол/гексан 1:4). Получали 19 мг исходного амина в виде бесцветного масла. Целевое вещество получено в виде масла в количестве 41 мг. В расчёте на прореагировавшее количество амина выход составил 51%.



<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 7.55 (д, <sup>4</sup>J = 1.7 Гц, 2H (H3)), 7.54 – 7.50 (м, 4H (H9)), 7.44 – 7.38 (м, 4H (H5, H6)), 7.20 – 7.15 (м, 4H (H8)), 6.39 (с, 2H (NH)), 1.35 (с, 6H (H13)), 0.92 – 0.87 (м, 4H (H12)), 0.87 – 0.81 (м, 4H (H12)). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 146.63 (C7), 139.28 (C1), 135.67 (C2), 134.77 (C4), 128.76 (C3), 126.74 (кв, <sup>3</sup>J<sub>C-F</sub> = 3.8 Гц, C8), 125.35 (C5), 121.81 (кв, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 32.7 Гц, C6), 115.89 (C8), 25.06 (C13), 18.73 (C11), 13.35 (C12). <sup>19</sup>F ЯМР (CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: -61.46. ESI-(+)MS: *m/z* = 580.2292 (M<sup>+</sup>, 580.2308 рассчитано для C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>).



#### 4.7. Парный электросинтез галогенированных диариламинов и диарилбензидинов

##### 4.7.1. Парный электролиз в присутствии $\text{CCl}_4$

###### *Гальваностатический электролиз диариламинов (Общая методика А).*

Раствор диариламина **1** (0.18 ммоль) и  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  (150 мг, 0.45 ммоль) в 5 мл ацетонитрила помещали в неразделенную электрохимическую ячейку и продували аргоном в течение 10 минут. Добавляли 100 мкл  $\text{CCl}_4$  (1.08 ммоль, 6 экв.) и проводили гальваностатический электролиз ( $j = 5 \text{ mA/cm}^2$ ), пропуская количество электричества, равное 52,1 Кл (3 эквивалента электронов). По окончании растворитель упаривали при пониженном давлении и очищали продукт методом колоночной хроматографии на силикагеле.

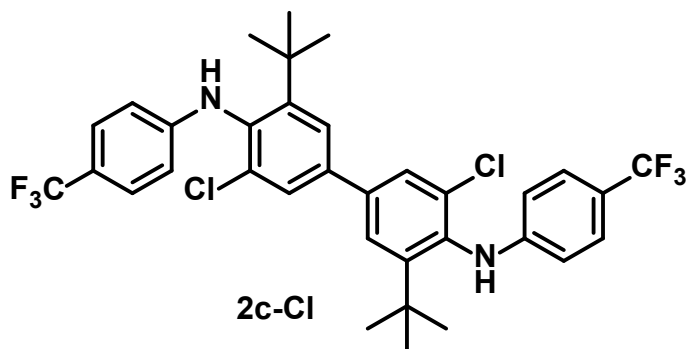
###### *Потенциостатический электролиз диариламинов (Общая методика Б).*

Раствор диариламина **1** (0.18 ммоль) и  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  (150 мг, 0.45 ммоль) в 5 мл ацетонитрила помещали в неразделенную электрохимическую ячейку, снабженную электродом сравнения. Систему продували аргоном в течение 10 минут, затем добавляли 100 мкл  $\text{CCl}_4$  (1.08 ммоль, 6 экв.). Перед электролизом применяли аппаратную коррекцию некомпенсированного сопротивления, измеренного с помощью спектроскопии электрохимического импеданса. Выставляли значение потенциала рабочего электрода так, чтобы начальное значение плотности тока составляло  $5 \text{ mA/cm}^2$ . Электролиз проводили до тех пор, пока значение плотности тока не упало до  $0,5 \text{ mA/cm}^2$ . Растворитель упаривали при пониженном давлении и очищали продукт методом колоночной хроматографии на силикагеле.

###### *Гальваностатический электролиз диарилбензидинов (Общая методика В).*

Раствор диарилбензидина **2** (0.04 ммоль) и  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  (150 мг, 0.45 ммоль) в 5 мл ацетонитрила помещали в неразделенную электрохимическую ячейку и продували аргоном в течение 10 минут. Добавляли 25 мкл  $\text{CCl}_4$  (0.26 ммоль, 6 экв.) и проводили гальваностатический электролиз ( $j = 5 \text{ mA/cm}^2$ ), пропуская количество электричества, равное 15,4 Кл (4 эквивалента электронов). По окончании растворитель упаривали при пониженном давлении и очищали продукт методом колоночной хроматографии на силикагеле.

*N,N'*-бис(4-трифторметилфенил)-3,3'-ди-трет-бутил-5,5'-дихлорбензидин (**2c-Cl**)



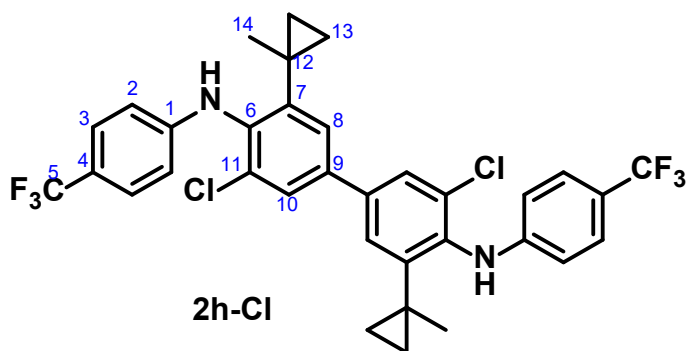
По общей методике А из **1c** получено 27,2 мг (48%) **2c-Cl** в виде светло-желтого твердого вещества.  $R_f = 0.2$ , гексан/ДХМ 5:1.

По общей методике Б из **1c** получено 29,5 мг (52%) **2c-Cl** в виде светло-желтого твердого вещества.  $R_f = 0.2$ , гексан/ДХМ 7:1.

По общей методике В из **2c** получено 19,5 мг (63%) **2c-Cl** в виде светло-желтого твердого вещества.  $R_f = 0.2$ , гексан/этилацетат 10:1.

**$^1\text{H}$  ЯМР** (400 МГц, DMSO- $d_6$ , 70 °C)  $\delta$ , м.д.: 7.93 (уш. с, 2H, NH), 7.80 (д,  $^4J = 2.1$  Гц, 2H), 7.70 (д,  $^4J = 2.1$  Гц, 2H), 7.43 – 7.39 (м, 4H), 6.60 – 6.53 (м, 4H), 1.41 (с, 18H).  **$^{13}\text{C}$  ЯМР** (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ , м.д.: 152.11 (2C), 151.10 (2C (квад.,  $^5J_{\text{C-F}} = 0.8$  Гц), 138.57 (2C), 136.81 (2C), 135.62 (2C), 126.73 (2CH), 126.34 (квад.,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.7$  Гц, 4CH), 125.24 (квад.,  $^1J_{\text{C-F}} = 270.2$  Гц, 2C), 124.96 (2CH), 116.57 (квад.,  $^2J_{\text{C-F}} = 31.9$  Гц, 2C), 112.7 (уш. с, 4CH), 36.03 (2C), 30.71 (6CH<sub>3</sub>).  **$^{19}\text{F}$  ЯМР** (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ , м.д.: -59.06. **ESI-HRMS**:  $m/z = 652.1857$  ( $\text{M}^+$ , 652.1841 рассчитано для  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}^{35}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_2^+$ ). **PCA**:  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_2$  ( $M = 653.51$ ), монокл.,  $P2_1/n$  при 106 К,  $a = 9.4851(4)$ ,  $b = 28.6043(12)$ ,  $c = 11.6959(6)$  Å,  $\beta = 109.117(2)^\circ$ ,  $V = 2998.3(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , ( $Z' = 1$ ),  $d_c = 1.448$  г см<sup>-3</sup>,  $R_1 = 0.0753$ . CCDC number: 2179171.

*N,N'*-бис(4-трифторметилфенил)-3,3'-бис(1-метилциклопропил)-5,5'-дихлорбензидин (**2h-Cl**)



По общей методике А из **1h** получено 25.6 мг (45%) **2h-Cl** в виде белого твердого вещества.  $R_f = 0.3$ , гексан/этилацетат 12:1.

По общей методике Б из **1h** получено 44,2 мг (78%) **2h-Cl** в виде светло-желтого твердого вещества.  $R_f = 0.3$ , гексан/толуол 2:1.

По общей методике В из **2h** получено 25,4 мг (91%) **2h-Cl** в виде белого твердого вещества.  $R_f = 0.3$ , гексан/толуол 2:1.

**<sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ , м.д.: 7.57 (д,  $^4J = 2.2$  Гц, 2H (H10)), 7.51 (д,  $^4J = 2.2$  Гц, 2H (H8)), 7.49 – 7.46 (м, 4H (H3)), 6.76 – 6.73 (м, 4H (H2)), 6.10 (уш. с, 2H (NH)), 1.24 (с, 6H (H14)), 0.85 – 0.84 (м, 4H (H13)), 0.83 – 0.81 (м, 4H (H13)). **<sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ , м.д.: 8.08 (уш. с, 2H), 7.84 (д,  $^4J = 2.2$  Гц, 2H), 7.69 (д,  $^4J = 2.2$  Гц, 2H), 6.66 – 6.60 (м, 4H), 7.24 – 7.20 (м, 4H), 1.23 (с, 6H), 0.82 – 0.78 (м, 4H (H-15)), 0.66 – 0.62 (м, 4H). **<sup>13</sup>C ЯМР** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ , м.д.: 147.66 (квад.,  $^5J_{C-F} = 0.8$  Гц, 2C (C1)), 143.96 (2C (C7)), 137.55 (2C (C6)), 137.10 (2C (C9)), 131.76 (2C (C11)), 127.69 (2C (C8)), 127.33 (2C (C10)), 126.60 (квад.,  $^3J_{C-F} = 3.7$  Гц, 4C (C3)), 124.84 (д,  $^1J_{C-F} = 270.8$  Гц, 2C (C5)), 121.70 (квад.,  $^2J_{C-F} = 32.6$  Гц, (2C (C4)), 114.87 (4C (C2)), 25.77 (2C (C14)), 20.09 (2C (C12)), 13.71 (4C (C13)). **<sup>13</sup>C ЯМР** (DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ , м.д.: 149.83, 147.17, 137.77, 136.58, 133.82, 128.33, 126.61, 126.26 (квад.,  $^3J_{C-F} = 3.9$  Гц), 125.19 (квад.,  $^1J_{C-F} = 270.0$  Гц), 116.92 (квад.,  $^2J_{C-F} = 31.5$  Гц), 112.66, 25.85, 19.99, 13.46. **<sup>19</sup>F ЯМР** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ , м.д.: -61.32. **ESI-HRMS**:  $m/z = 647.1450$  ([M-H]<sup>+</sup>, 647.1450 рассчитано для C<sub>34</sub>H<sub>27</sub><sup>35</sup>Cl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>).

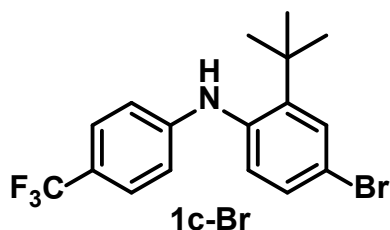
**РСА**: C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (M = 649.48), моноклин., P2<sub>1</sub>/n, a = 9.5661(14), b = 13.9135(15), c = 11.9237(14) Å,  $\beta = 109.502(10)$ , V = 1496.0(3) Å<sup>3</sup>, Z = 2, d<sub>c</sub> = 1.442 г см<sup>-3</sup>, R<sub>1</sub> = 0.0735. CCDC number: 2175898.

#### 4.7.2. Парный электролиз в присутствии CBr<sub>4</sub>

*Гальваностатический электролиз диариламинов (Общая методика Г).*

Раствор диариламина **1** (0.18 ммоль), CBr<sub>4</sub> (340 мг, 1.08 ммоль, 6 экв) и Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> (150 мг, 0.45 ммоль) в 5 мл ацетонитрила помещали в неразделенную электрохимическую ячейку и продували аргоном в течение 10 минут. Проводили гальваностатический электролиз ( $j = 5$  мА/см<sup>2</sup>), пропуская количество электричества, равное 34,7 Кл (2 эквивалента электронов). По окончании растворитель упаривали при пониженном давлении и очищали продукт методом колоночной хроматографии на силикагеле.

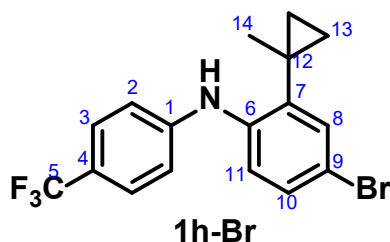
2-трет-бутил-4-бром-4'-трифторметилдифениламин (**1c-Br**)



По общей методике Г из **1c** получено 37 мг (55%) **1c-Br** в виде белого твердого вещества.  $R_f = 0.1$ , гексан.

**$^1\text{H}$  ЯМР** (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.57 (д,  $^4J = 2.3$  Гц, 1H), 7.45 – 7.40 (м, 2H), 7.34 (дд,  $^3J = 8.4$ ,  $^4J = 2.3$  Гц, 1H), 7.13 (д,  $^3J = 8.4$  Гц, 1H), 6.76 – 6.72 (м, 2H), 5.50 (уш. с, 1H), 1.40 (с, 9H).  **$^{13}\text{C}$  ЯМР** ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 148.89 (C), 147.78 (C), 138.79 (C), 130.82 (CH), 130.36 (CH), 129.63 (CH), 126.90 (квад.,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.8$  Гц, 2CH) 124.84 (квад.,  $^1J_{\text{C-F}} = 270.6$  Гц, C), 120.85 (квад.,  $^2J_{\text{C-F}} = 32.5$  Гц, C), 119.10 (C), 114.40 (2CH), 35.30 (C), 30.54 (3CH<sub>3</sub>). **ESI-HRMS**:  $m/z = 372.0569$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 372.0569 рассчитано для  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}^{79}\text{BrF}_3\text{N}^+$ ).

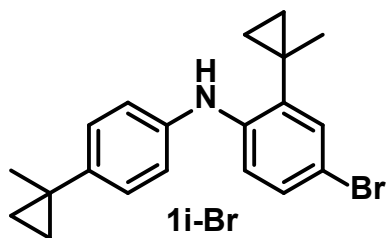
2-(1-метилциклопропил)-4-бром-4'-трифторметилдифениламин (**1h-Br**)



По общей методике Г из **1h** получено 57,2 мг (88%) **1h-Br** в виде белого твердого вещества.  $R_f = 0.4$ , гексан/ДХМ 10:1.

**$^1\text{H}$  ЯМР** (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.53 – 7.49 (м, 2H (H3)), 7.45 (д,  $^4J = 2.4$  Гц, 1H (H8)), 7.28 (дд,  $^3J = 8.6$ ,  $^4J = 2.4$  Гц, 1H (H10)), 7.19 (д,  $^3J = 8.6$  Гц, 1H (H11)), 7.13 – 7.09 (м, 2H (H2)), 6.26 (уш. с, 1H (NH)), 1.29 (с, 3H (H14)), 0.83 – 0.80 (м, 4H (H13)).  **$^{13}\text{C}$  ЯМР** ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 146.31 (C1), 139.78 (C6), 137.54 (C7), 133.57 (C8), 130.25 (C10), 126.96 (квад.,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.8$  Гц, 2C (C3)), 124.64 (квад.,  $^1J_{\text{C-F}} = 270.8$  Гц, C5), 122.55 (квад.,  $^2J_{\text{C-F}} = 32.8$  Гц, C4), 119.80 (C11), 116.43 (2C (C2)), 114.25 (C9), 24.81 (C14), 18.66 (C12), 13.48 (2C (C13)). **ESI-HRMS**:  $m/z = 369.0325$  ( $\text{M}^+$ , 369.0334 рассчитано для  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}^{79}\text{BrF}_3\text{N}^+$ ).

2,4'-бис(1-метилциклопропил)-4-бромдифениламин (**1i-Br**)



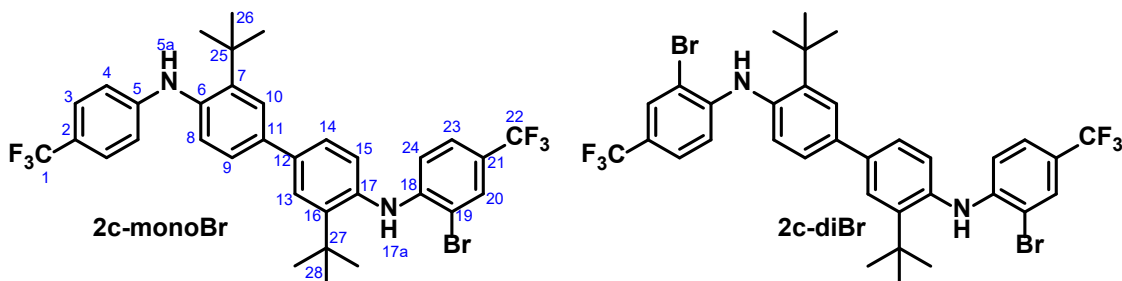
По общей методике Г из **1i** получено 41,4 мг (67%) **1i-Br** в виде белого твердого вещества.  $R_f = 0.1$ , гексан.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.38 (д,  $^4J = 2.4$  Гц, 1H), 7.24 – 7.20 (м, 2H), 7.19 (дд,  $^3J = 8.7$ ,  $^4J = 2.4$  Гц, 1H), 7.10 – 7.05 (м, 2H), 7.06 (д,  $^3J = 8.7$  Гц, 1H), 6.11 (уш. с, 1H), 1.42 (с, 3H), 1.33 (с, 3H), 0.88 – 0.82 (м, 4H), 0.82 – 0.77 (м, 2H), 0.75 – 0.70 (м, 2H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 142.20 (C), 141.23 (C), 139.95 (C), 134.53 (C), 133.08 (CH), 130.01 (CH), 127.96 (2CH), 120.07 (2CH), 116.35 (C), 111.16 (C), 26.10 ( $\text{CH}_3$ ), 24.49 ( $\text{CH}_3$ ), 19.49 (C), 18.39 (C), 15.53 (2 $\text{CH}_2$ ), 13.57 (2 $\text{CH}_2$ ). ESI-HRMS:  $m/z = 356.1016$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 356.1008 рассчитано для  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}^{79}\text{BrN}^+$ ).

Гальваностатический электролиз диарилбензидинов (Общая методика Д).

Раствор диарилбензидина **2** (0.04 ммоль),  $\text{CBr}_4$  (80 мг, 0.24 ммоль, 6 экв) и  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  (150 мг, 0.45 ммоль) в 5 мл ацетонитрила помещали в неразделенную электрохимическую ячейку и продували аргоном в течение 10 минут. Проводили гальваностатический электролиз ( $j = 5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ), пропуская количество электричества, равное 15,4 Кл (4 эквивалента электронов). По окончании растворитель упаривали при пониженном давлении и очищали продукт методом колоночной хроматографии на силикагеле.

*N*-(2-бром-4-трифторметилфенил)-*N'*-(4-трифторметилфенил)-3,3'-ди-трет-бутилбензидин (**2c-monoBr**) и *N,N'*-бис(2-бром-4-трифторметилфенил)-3,3'-ди-трет-бутилбензидин (**2c-diBr**)

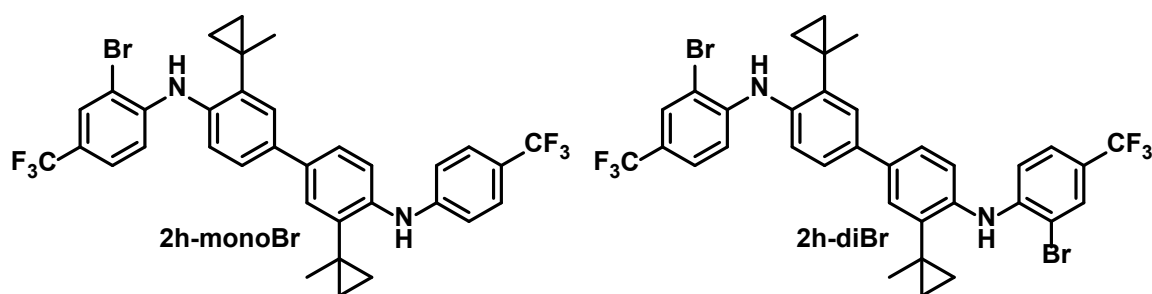


По общей методике Д из **2c** получено 8,4 мг (30%) **2c-monoBr** в виде желтого твердого вещества ( $R_f = 0.1$ , гексан/ДХМ 15:1) и 20,4 мг (64%) **2c-diBr** в виде коричневого твердого вещества ( $R_f = 0.3$ , гексан/ДХМ 15:1).

Данные для **2c-monoBr**:  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.77 (д,  $^4J = 2.0$  Гц, 1H (H20)), 7.70 (д,  $^4J = 2.1$  Гц, 1H (H13)), 7.68 (д,  $^4J = 2.2$  Гц, 1H (H10)), 7.49 – 7.43 (м, 4H (H14, H3, H9)), 7.35 (д,  $^3J = 8.2$  Гц, 1H (H8)), 7.33 (дд,  $^3J = 8.7$ ,  $^4J = 2.0$  Гц, 1H (H23)), 7.31 (д,  $^3J = 8.1$  Гц, 1H (H15)), 6.83 – 6.80 (м, 2H (H4)), 6.79 (д,  $J = 8.7$  Гц, 1H (H24)), 6.35 (уш. с, 1H (H17a)), 5.65 (уш. с, 1H (H5a)), 1.47 (с, 9H (H26)), 1.47 (с, 9H (H28)).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 149.15 (C5), 146.43 (C18), 146.30 (C16), 145.60 (C7), 139.13 (C12), 138.96 (C6), 138.17 (C11), 137.54 (C17), 130.02 (квад.,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.6$  Гц (C20)), 128.78 (C15), 128.30 (C8), 126.87 (квад.,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.7$  Гц (2C (C3))), 126.54 (C13), 126.38 (C10), 125.88 – 125.86 (C9, C14), 125.72 (квад.,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.6$  Гц (C23)), 124.93 (д,  $^1J_{\text{C-F}} = 270.5$  Гц (C1)), 124.04 (квад.,  $^1J_{\text{C-F}} = 270.9$  Гц (C22)), 120.78 (квад.,  $^2J_{\text{C-F}} = 33.3$  Гц (C21)), 120.55 (квад.,  $^2J_{\text{C-F}} = 32.7$  Гц (C2)), 114.38 (2C (C4)), 113.02 (C24), 109.40 (C19), 35.30 (C25, C27), 30.82 (3C (C26)), 30.81 (3C (C28)).  $^{19}\text{F}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: -61.23, -61.29. **ESI-HRMS**:  $m/z = 663.1639$  ( $[\text{M-H}]^+$ , 663.1648 рассчитано для  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}^{79}\text{BrF}_6\text{N}_2^+$ ).

Данные для **2c-diBr**:  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.78 (д,  $^4J = 2.0$  Гц, 2H), 7.71 (д,  $^4J = 2.1$  Гц, 2H), 7.48 (дд,  $^3J = 8.1$ ,  $^4J = 2.1$  Гц, 2H), 7.34 (дд,  $^3J = 8.7$ ,  $^4J = 2.0$  Гц, 2H), 7.32 (д,  $^3J = 8.2$  Гц, 2H), 6.80 (д,  $^3J = 8.7$  Гц, 2H), 6.36 (уш. с, 2H), 1.47 (с, 18H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 146.36 (2C), 146.30 (2C), 138.95 (2C), 137.70 (2C), 130.04 (квад.,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.8$  Гц, (2CH), 128.75 (2CH)), 126.59 (2CH), 125.93 (2CH), 125.73 (квад.,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.6$  Гц, 2CH), 124.02 (квад.,  $^1J_{\text{C-F}} = 270.8$  Гц, 2C), 120.82 (квад.,  $^2J_{\text{C-F}} = 33.5$  Гц, 2C), 113.02 (2CH), 109.43 (2C), 35.29 (2C), 30.80 (4CH<sub>3</sub>).  $^{19}\text{F}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: -61.26. **ESI-HRMS**:  $m/z = 741.0734$  ( $[\text{M-H}]^+$ , 741.0732 рассчитано для  $\text{C}_{34}\text{H}_{31}^{79}\text{Br}_2\text{F}_6\text{N}_2^+$ ).

*N*-(2-бром-4-трифторметилфенил)-*N'*-(4-трифторметилфенил)-3,3'-бис(1-метилциклопропил)бензидин (**2h-monoBr**) и *N,N'*-бис(2-бром-4-трифторметилфенил)-3,3'-бис(1-метилциклопропил)бензидин (**2h-diBr**)

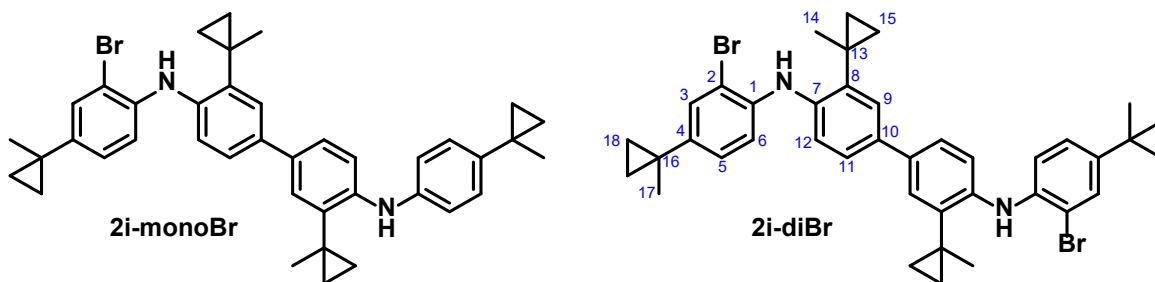


По общей методике Д из **2h** получено 7,4 мг (21%) **2h-monoBr** в виде желтого твердого вещества ( $R_f = 0.2$ , гексан/ДХМ 10:1) и 5,3 мг (16%) **2h-diBr** в виде желтого твердого вещества ( $R_f = 0.4$ , гексан/ДХМ 10:1).

Данные для **2h-monoBr**:  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.82 (д,  $^4J = 1.9$  Гц, 1H), 7.57 (д,  $^4J = 2.1$  Гц, 1H), 7.55 (д,  $^4J = 2.0$  Гц, 1H), 7.54 – 7.50 (м, 2H), 7.46 – 7.43 (м, 1H), 7.43 – 7.37 (м, 5H), 7.20 – 7.16 (м, 2H), 7.01 (уш. с, 1H), 6.40 (уш. с, 1H), 1.35 (с, 3H), 1.34 (с, 3H), 0.94 – 0.83 (м, 8H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 146.71 (C), 144.36 (C), 139.69 (C), 138.32 (C), 137.51 (C), 136.19 (C), 135.79 (C), 134.69 (C), 130.36 (квад.,  $^3J_{\text{C-F}} = 4.2$  Гц, CH), 129.09 (CH), 129.02 (CH), 126.93 (квад.,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.7$  Гц, 2CH), 125.70 (квад.,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.7$  Гц, CH), 125.63 (CH), 125.52 (CH), 124.73 (квад.,  $^1J_{\text{C-F}} = 270.6$  Гц, C), 123.91 (квад.,  $^1J_{\text{C-F}} = 271.1$  Гц, C), 122.11 (квад.,  $^2J_{\text{C-F}} = 32.6$  Гц, C), 121.90 (квад.,  $^2J_{\text{C-F}} = 33.4$  Гц, C), 120.18 (CH), 118.72 (CH), 116.19 (2CH), 113.42 (CH), 111.05 (C), 25.25, 25.22, 19.04, 18.90, 13.76, 13.54. **ESI-HRMS**:  $m/z = 657.1338$  ( $[\text{M-H}]^+$ , 657.1335 рассчитано для  $\text{C}_{34}\text{H}_{28}^{79}\text{BrF}_6\text{N}_2^+$ ).

Данные для **2h-diBr**:  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.82 (д,  $^4J = 1.6$  Гц, 2H), 7.58 (д,  $^4J = 2.1$  Гц, 2H), 7.47 – 7.37 (м, 8H), 7.02 (уш. с, 2H), 1.34 (с, 6H), 0.94 – 0.90 (м, 4H), 0.90 – 0.87 (м, 4H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 144.29 (C), 138.54 (C), 137.47 (C), 135.94 (C), 130.38 (квад.,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.7$  Гц, CH), 129.18 (CH), 125.70 (квад.,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.8$  Гц, CH), 125.62 (CH), 123.89 (квад.,  $^1J_{\text{C-F}} = 271.3$  Гц, C), 122.35 (квад.,  $^2J_{\text{C-F}} = 38.2$  Гц, C), 120.06 (CH), 113.51 (CH), 111.14 (C), 25.23 (2CH<sub>3</sub>), 19.03 (2C), 13.77 (4CH<sub>2</sub>).  $^{19}\text{F}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: -61.49. **ESI-HRMS**:  $m/z = 735.0436$  ( $[\text{M-H}]^+$ , 735.0440 рассчитано для  $\text{C}_{34}\text{H}_{27}^{79}\text{Br}_2\text{F}_6\text{N}_2^+$ ).

*N*-(2-бром-4-(1-метилциклопропил)фенил)-*N'*-(4-(1-метилциклопропил)фенил)-3,3'-бис(1-метилциклопропил)бензидин (**2i-monoBr**) и *N,N'*-бис(2-бром-4-(1-метилциклопропил)фенил)-3,3'-бис(1-метилциклопропил)бензидин (**2i-diBr**)



По общей методике Д из **2i** получено 2,7 мг (11%) **2i-monoBr** в виде коричневого твердого вещества ( $R_f = 0.3$ , гексан/ДХМ 10:1) и 5,1 мг (19%) **2i-diBr** в виде коричневого твердого вещества ( $R_f = 0.6$ , гексан/ДХМ 10:1).

Данные для **2i-monoBr**:  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.49 (д,  $^4J = 2.0$  Гц, 1H), 7.48 (д,  $^4J = 2.1$  Гц, 1H), 7.47 (д,  $^4J = 2.2$  Гц, 1H), 7.36 – 7.33 (м, 2H), 7.31 (дд,  $^3J = 8.6$ ,  $^4J = 2.2$  Гц, 1H), 7.30 (д,  $^3J = 8.3$  Гц, 1H), 7.26 (д,  $^3J = 8.4$  Гц, 1H), 7.23 – 7.19 (м, 2H), 7.13 – 7.09 (м, 2H), 7.10 (дд,  $^3J = 8.4$ ,  $^4J = 2.1$  Гц, 1H), 6.66 (уш. с, 1H), 6.19 (уш. с, 1H), 1.41 (с, 3H), 1.39 (с, 3H), 1.37 (с, 3H), 1.36

(с, 3H), 0.94 – 0.91 (м, 2H), 0.90 – 0.88 (м, 2H), 0.86 – 0.82 (м, 6H), 0.82 – 0.80 (м, 2H), 0.72 – 0.69 (м, 4H). **ESI-HRMS**:  $m/z = 630.2601$  ( $M^+$ , 630.2604 рассчитано для  $C_{40}H_{43}^{79}BrN_2^{+}$ ).

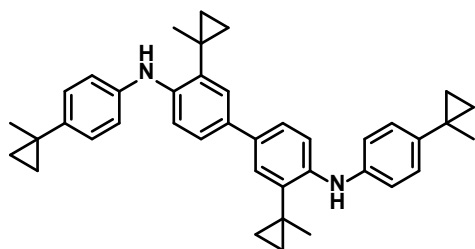
Данные для **2i-diBr**:  **$^1H$  ЯМР** (400 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.51 (д,  $^4J = 2.1$  Гц, 2H (H9)), 7.48 (д,  $^4J = 2.1$  Гц, 2H (H3)), 7.37 – 7.34 (м, 4H (H6, H11)), 7.31 (д,  $^3J = 8.4$  Гц, 2H (H12)), 7.11 (дд,  $^3J = 8.5$ ,  $^4J = 2.1$  Гц, 2H (H5)), 6.67 (уш. с, 2H (NH)), 1.39 (с, 6H (H17)), 1.37 (с, 6H (H14)), 0.94 – 0.92 (м, 4H (H15)), 0.86 – 0.82 (м, 8H (H15, H18)), 0.72 – 0.70 (м, 4H (H18)).  **$^{13}C$  ЯМР** ( $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 140.66 (2C (C4)), 140.11 (2C (C7)), 138.52 (2C(C1)), 134.74 (C8), 133.98 (C10), 131.71 (2C(C3)), 128.79 (2C(C9)), 126.80 (2C (C5)), 125.32 (2C(C11)), 116.82 (2C (C6)), 116.74 (2C (C12)), 113.33 (2C (C2)), 26.09 (2C (C17)), 25.01 (2C (C14)), 19.41 (2C (C16)), 18.84 (2C (C13)), 15.42 (4C (C18)), 13.76 (4C (C15)). **ESI-HRMS**:  $m/z = 708.1704$  ( $M^+$ , 708.1709 рассчитано для  $C_{40}H_{42}^{79}Br_2N_2^{+}$ ).

#### 4.8. Окисление диариламинов химическими окислителями

##### 4.8.1. Синтез *N,N'*-диарилбензидинов

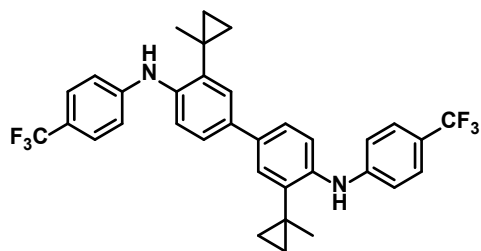
**Общая методика E.** К раствору 0,17 ммоль (1 экв.) диариламина в 5 мл MeCN добавляли 1,5–4,5 экв. безводного хлорида железа(III). Смесь перемешивали при 40 °С, затем разбавляли водой и экстрагировали хлороформом. Органическую фазу сушили над безводным сульфатом натрия, растворитель упаривали на ротаторном испарителе. Твердый остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле.

##### Соединение **2i**

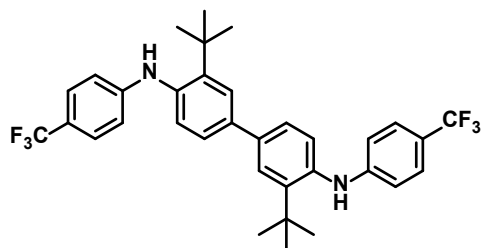


Синтез проводили по *общей методике E*. Использовали 42 мг (0,26 ммоль, 1,5 экв.)  $FeCl_3$ . Реакционную смесь выдерживали 1 час. Продукт **2i** получен в виде белого твердого вещества. Выход 28%.  $R_f = 0.1$ , гексан/ДХМ 4:1. Спектральные данные совпадают с ранее полученными (раздел 4.6.7.).

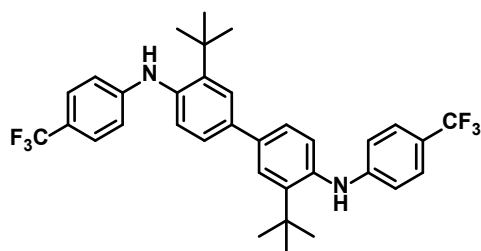


Соединение **2h**

Синтез проводили по *общей методике E*. Использовали 42 мг (0,26 ммоль, 1,5 экв.)  $\text{FeCl}_3$ . Реакционную смесь выдерживали 1 час. Продукт **2h** получен в виде оранжевого твердого вещества. Выход 31%.  $R_f = 0.3$ , гексан/толуол 4:1. Спектральные данные совпадают с ранее полученными (раздел 4.6.8.).

Соединение **2c**

Синтез проводили по *общей методике E*. Использовали 126 мг (0,78 ммоль, 4,5 экв.)  $\text{FeCl}_3$ . Реакционную смесь выдерживали 24 часа. Продукт **2c** получен в виде оранжевого твердого вещества. Выход 64%.  $R_f = 0.2$ , гексан/толуол 3:1. Спектральные данные совпадают с ранее полученными (раздел 4.6.3.).

Соединение **2d**

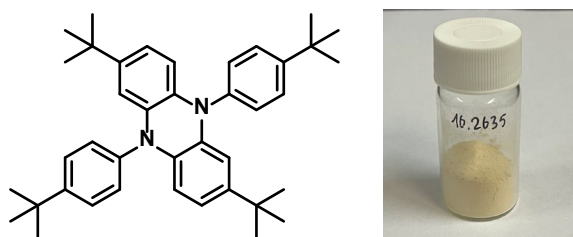
Синтез проводили по *общей методике E*. Использовали 42 мг (0,26 ммоль, 1,5 экв.)  $\text{FeCl}_3$ . Реакционную смесь выдерживали 24 часа. Продукт **2d** получен в виде белого твердого вещества. Выход 23%.  $R_f = 0.3$ , гексан/толуол 3:1. Спектральные данные совпадают с ранее полученными (раздел 4.6.4.).

4.8.1. Синтез *N,N'*-диарилдигидрофеназинов

**Общая методика Ж.** Раствор диариламина в ТГФ (1 экв., 0,1 М) помещали в делительную воронку. Добавляли тонко измельченный порошок нитрата аммония церия (2,5 экв.); смесь

интенсивно встряхивали в течение 30 секунд и добавляли равные объемы воды и этилацетата. После встряхивания и расслоения удаляли нижний (бесцветный) слой; полученный темно-зеленый раствор промывали водой. Затем добавляли водный раствор гексацианоферрата(II) калия (2 экв., 0,1 М) и полученную смесь встряхивали до исчезновения темно-зеленого цвета. Коричневато-оранжевый органический слой высушивали над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и удаляли растворитель при пониженном давлении. Остаток перекристаллизовывали из бензола, получая продукт в виде порошка.

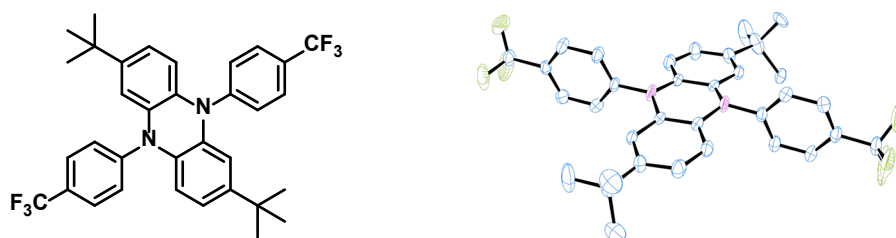
### Соединение *Phz1*



По *общей методике Ж* продукт **2a** получен в виде белого с желтым оттенком порошка. Выход 80% после перекристаллизации.

**$^1\text{H}$  ЯМР** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7.37 – 7.31 (м, 4H), 6.33 (дд,  $^3J = 8.1$ ,  $^4J = 1.8$  Гц, 1H), 6.14 (д,  $^4J = 1.8$  Гц, 1H), 5.94 (д,  $^3J = 8.1$  Гц, 1H), 1.20 (с, 9H), 1.07 (с, 9H).  **$^{13}\text{C}$  ЯМР** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  150.90, 143.80, 138.74, 137.12, 135.22, 131.19, 127.85 (детектировали по HSQC; накладывается на сигнал растворителя), 117.48, 113.01, 110.65, 34.69, 33.96, 31.41, 31.29. **HRMS (APCI-TOF)**:  $m/z = 559.4043$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 559.4047 рассчитано для  $\text{C}_{40}\text{H}_{51}\text{N}_2^+$ ) **MS (EI)**  $m/z$  (%): 559.4 (44), **558.4 (100, M)**, 543.4 (10), 279.2 (25), 271.6 (18), 264.1 (39), 250.1 (25).

### Соединение *Phz2*



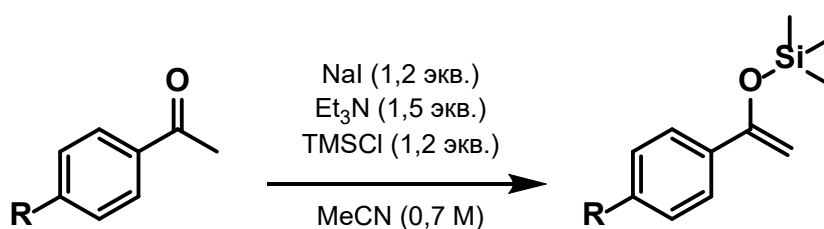
По модифицированной *общей методике Ж* (к раствору диариламина в ТГФ добавляли 1 экв.  $\text{HCl}$  перед добавлением нитрата аммония церия) продукт **2b** получен в виде желтого порошка. Выход 30% после перекристаллизации. Монокристаллы получали медленным упариванием насыщенного раствора в этилацетате.

**$^1\text{H}$  ЯМР** (ТГФ- $d_8$ ):  $\delta$  7.94 – 7.90 (м, 4H), 7.61 – 7.55 (м, 4H), 6.52 (дд,  $^3J = 8.3$ ,  $^4J = 2.1$  Гц, 2H), 6.06 (д,  $^4J = 2.1$  Гц, 2H), 5.92 (д,  $^3J = 8.3$  Гц, 2H), 1.05 (с, 18H).  **$^{13}\text{C}$  ЯМР** (THF- $d_8$ ):  $\delta$  146.66,

145.75, 136.97, 135.07, 131.02, 129.90 (кв,  $^2J_{C-F} = 32.4$  Гц), 129.00 (кв,  $^3J_{C-F} = 3.6$  Гц), 125.46 (кв,  $^1J_{C-F} = 271.8$  Гц), 119.18, 115.58, 113.35, 34.73, 31.54.  $^{19}F$  ЯМР (THF-d<sub>8</sub>):  $\delta$  -59.45. HRMS (ESI):  $m/z$  = 583.2538 ([M+H]<sup>+</sup>, 583.2542 рассчитано для C<sub>34</sub>H<sub>33</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>) MS (EI)  $m/z$  (%): 583.3 (37), **582.3 (100, M)**, 567.3 (23), 437.2 (12), 407.2 (18), 391.1 (23), 377.1 (14), 351.1 (13), 291.1 (18), 283.6 (17), 276.1 (58), 262.1 (29), 248.1 (63), 145 (14).

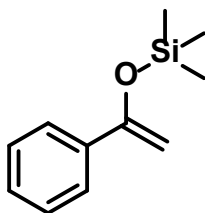
#### 4.9. Радикальное алкилирование силиловых эфиров енолов в условиях обычного фоторедокс катализа

##### 4.9.1. Синтез силиловых эфиров енолов



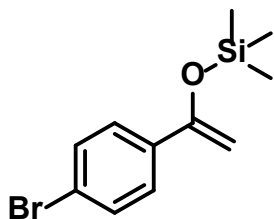
**Общая методика 3.** В аргоновом боксе в вials помещали свежеперегнанный кетон (1 экв.), сухой йодид натрия (1,2 экв.) и ацетонитрил (0,7 M). К раствору при перемешивании добавляли триэтиламин (1,5 экв) и хлортриметилсилан (1,2 экв). Смесь перемешивали ночь при комнатной температуре. Вне аргонного бокса смесь выливали в воду и добавляли гексан. Продукт экстрагировали гексаном дважды, объединенные фракции сушили над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель упаривали на роторном испарителе, остаток перегоняли в вакууме. Продукт, полученный после перегонки, хранили в аргоновом боксе.

##### Триметил((1-фенилвинил)окси)силан (**3a**)



По общей методике 3 продукт **3a** получен в виде бесцветной жидкости. Выход 79%. Чистоту контролировали методом ГХ-ПВД (> 98%).

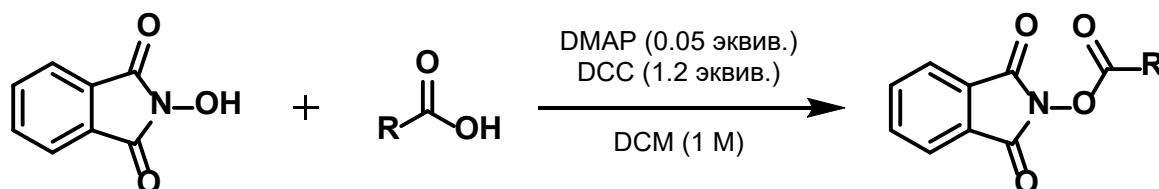
$^1H$  ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ , м.д.: 0.34 (с, 9H), 4.50 (д,  $^2J = 1.6$  Гц, 1H), 4.99 (д,  $^2J = 1.6$  Гц, 1H), 7.33-7.40 (м, 3H), 7.66-7.68 (м, 3H).

Триметил((1-(4-бромфенил)винил)окси)силан(**3b**)

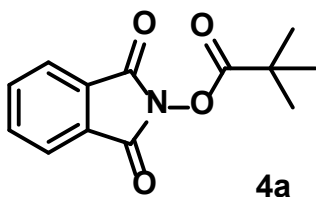
По общей методике 3 продукт **3b** получен в виде бесцветной жидкости. Выход 84%. Чистоту контролировали методом ГХ-ПИД (> 98%).

**<sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ , м.д.: 7.47 – 7.42 (м, 4H), 4.90 (д, <sup>2</sup>J = 1.9 Гц, 1H), 4.44 (д, <sup>2</sup>J = 1.9 Гц, 1H), 0.27 (с, 9H).

## 4.9.2. Синтез N-ацилоксифталиимидов



**Общая методика II.** К раствору N-гидроксифталимида (1 экв.), карбоновой кислоты (1,2 экв.) и N,N-диметиламинопиридина в дихлорметане (1 M) по каплям добавляли раствор дициклогексилкарбодиимида в дихлорметане (1,2 экв., 1 M). Смесь перемешивали 24 часа при комнатной температуре. Выпавший белый осадок фильтровали на стеклянном пористом фильтре, фильтрат упаривали на роторном испарителе, остаток хроматографировали на силикагеле.

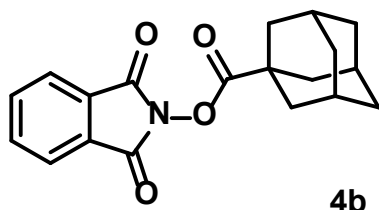
N-(пивалоилокси)фталиимид (**4a**)

Синтез проводили в атмосфере аргона. В двугорлую колбу, вносили N-гидроксифталиимид (10,4 ммоль) и раствор пивалоилхлорида (9,5 ммоль) в дихлорметане (50 мл). К смеси при перемешивании по каплям добавляли триэтиламин (10,4 ммоль). Полученную прозрачную оранжевую смесь оставляли на 2 дня. Растворитель упаривали на роторном испарителе, остаток кипятили с диэтиловым эфиром (40 мл), фильтровали через стеклянный пористый фильтр. Фильтрат упаривали, растворяли в элюенте и фильтровали через слой

силикагеля (диаметр 35 мм, высота 30 мм, элюент – гексан/этилацетат 5:1). После упаривания фильтрата получали 2,23 г (95%) продукта **4a** в виде белого твердого вещества.

**<sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 7.91 – 7.85 (м, 2H), 7.81 – 7.76 (м, 2H), 1.43 (с, 9H).

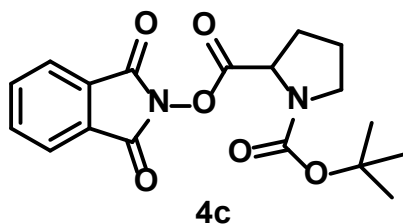
*N*-(адамантан-1-карбонилокси)фталиимид (**4b**)



По общей методике *II* продукт **4b** получен из адамантанкарбоновой кислоты в виде белого твердого вещества. Выход 74%. R<sub>f</sub> = 0.3, гексан/ДХМ 1:1.

**<sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 7.90 – 7.84 (м, 2H), 7.80 – 7.74 (м, 2H), 2.16 – 2.12 (м, 6H), 2.12 – 2.08 (м, 3H), 1.80 – 1.76 (м, 6H).

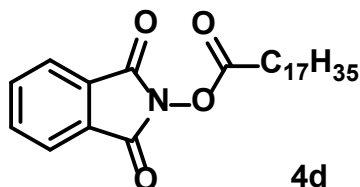
*N*-(*N*-(трет-бутилоксикарбонил)пирролидин-2-карбонилокси)фталиимид (**4c**)



По общей методике *II* продукт **4c** получен из Вос-защищенного L-пролина в виде белого твердого вещества. Выход 90%. R<sub>f</sub> = 0.3, гексан/ДХМ 1:1.

**<sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>, два ротамера) δ, м.д.: 7.90 – 7.84 (м, 2H), 7.81 – 7.76 (м, 2H), 4.72 – 4.57 (м, 1H), 3.66 – 3.57 (м, 1H), 3.52 – 3.43 (м, 1H), 2.48 – 2.30 (м, 2H), 2.11 – 1.94 (м, 2H), 1.52 – 1.46 (м, 9H).

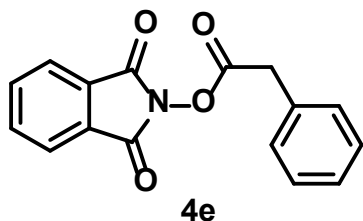
*N*-(стеарилокси)фталиимид (**4d**)



По общей методике *II* продукт **4d** получен из стеариновой кислоты в виде белого твердого вещества. Выход 85% после перекристаллизации из гексана.

**<sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 7.91 – 7.86 (м, 2H), 7.81 – 7.76 (м, 2H), 2.66 (t, J = 7.5 Гц, 2H), 1.83 – 1.73 (м, 2H), 1.48 – 1.19 (м, 28H), 0.91 – 0.84 (м, 3H).

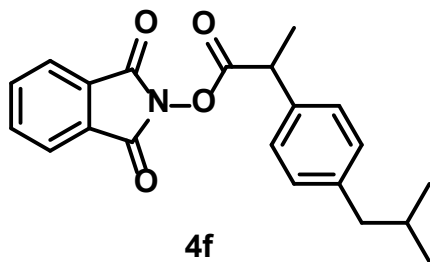
*N*-(2-(фенил)ацетилокси)фталимид (**4e**)



По общей методике II продукт **4e** получен из фенилуксусной кислоты в виде желтоватого твердого вещества. Выход 82%. R<sub>f</sub> = 0.3, гексан/ДХМ 1:1.

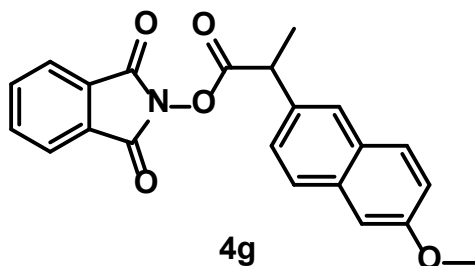
**<sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 7.91 – 7.86 (м, 2H), 7.81 – 7.76 (м, 2H), 7.40 – 7.30 (м, 5H), 4.00 (с, 2H).

*N*-(2-(4-изобутилфенил)пропионилокси)фталимид (**4f**)



По общей методике II продукт **4f** получен из ибупрофена в виде бесцветного масла. Выход 99%. R<sub>f</sub> = 0.3, гексан/ДХМ 1:1.

**<sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 7.89 – 7.83 (м, 2H), 7.80 – 7.75 (м, 2H), 7.34 – 7.28 (м, 2H), 7.19 – 7.14 (м, 2H), 4.10 (квад., J = 7.2 Гц, 1H), 2.47 (д, J = 7.2 Гц, 2H), 1.87 (м, 1H), 1.66 (д, J = 7.2 Гц, 3H), 0.91 (д, J = 6.6 Гц, 6H). **<sup>13</sup>C ЯМР** (CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 171.08, 161.99, 141.40, 135.71, 134.83, 129.74, 129.11, 127.39, 124.03, 45.21, 42.73, 30.28, 22.54, 19.16. **HRMS (APCI-TOF)**: m/z = 352.1542 ([M+H]<sup>+</sup>, 352.1543 рассчитано для C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>4</sub><sup>+</sup>).

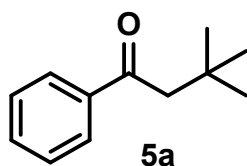
*N*-(2-(6-метоксинафтил)пропионилокси)фталиимид (**4g**)

По *общей методике И* продукт **4g** получен из напроксена в виде бесцветного масла. Выход 70%.  $R_f = 0.2$ , гексан/ДХМ 1:1.

**$^1\text{H}$  ЯМР** (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.85 – 7.71 (м, 7H), 7.49 (дд,  $3J = 8.5$ ,  $4J = 1.9$  Гц, 1H), 7.19 – 7.12 (м, 2H), 4.27 (квад.,  $3J = 7.1$  Гц, 1H), 3.91 (с, 3H), 1.75 (д,  $3J = 7.1$  Гц, 3H).  **$^{13}\text{C}$  ЯМР** ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 171.04, 161.98, 158.03, 134.82, 134.13, 133.58, 129.56, 129.08, 129.07, 127.67, 126.49, 126.03, 124.02, 119.31, 105.81, 55.46, 43.08, 19.15. **HRMS (APCI-TOF)**:  $m/z = 376.1180$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 376.1179 рассчитано для  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{NO}_5^+$ ).

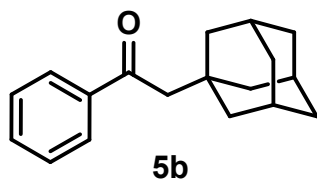
## 4.9.3. Фоторедокс алкилирование силиловых эфиров енолов

**Общая методика К.** В аргоновом боксе в вials объемом 4 мл помещали силиловый эфир енола **3** (0.25 ммоль, 1 экв.), N-ацилоксифталиимид **4** (0.31 ммоль, 1.25 экв.), фотокатализатор **Phz1** или **Phz2** ( $2.5 \cdot 10^{-3}$  ммоль, 1 мольн.%) и 0,5 мл N-метилпирролидона. Смесь перемешивали в течение 5 минут, затем вials плотно закручивали крышкой с септой перемещали в фотореактор. После 15 часов облучения при перемешивании смесь выливали в 7 мл воды и экстрагировали эфиром (3 x 4 мл). Объединенные органические фракции сушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель упаривали на роторном испарителе, остаток хроматографировали на силикагеле.

 $\alpha$ -(Трет-бутил)ацетофенон (**5a**)

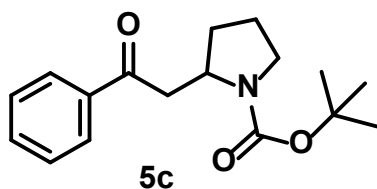
По *общей методике К* продукт **5a** получен из **3a** и **4a** в виде бесцветного масла. Выход/фотокатализатор: 60%/Phz1, 96%/Phz2.  $R_f = 0.2$ , гексан/ДХМ 2:1.

**$^1\text{H}$  ЯМР** (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.98 – 7.88 (м, 2H), 7.57 – 7.50 (м, 1H), 7.49 – 7.39 (м, 2H), 2.86 (с, 2H), 1.07 (с, 9H).

*$\alpha$ -(1-Адамантил)ацетофенон (**5b**)*

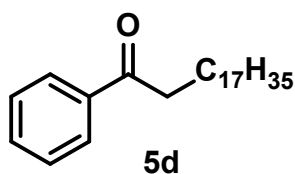
По общей методике *K* продукт **5b** получен из **3a** и **4b** в виде бесцветного масла. Выход/фотокатализатор: 53%/Phz1, 73%/Phz2.  $R_f = 0.2$ , гексан/ДХМ 2:1.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.97 – 7.92 (м, 2H), 7.57 – 7.51 (м, 1H), 7.47 – 7.41 (м, 2H), 2.72 (с, 2H), 1.97 – 1.91 (м, 3H), 1.71 – 1.58 (м, 12H).

 *$\alpha$ -(*N*-(третбутилоксикарбонил)-2-пирролидинил)ацетофенон (**5c**)*

По общей методике *K* продукт **5c** получен из **3a** и **4c** в виде бесцветного масла. Выход/фотокатализатор: 56%/Phz1, 61%/Phz2.  $R_f = 0.3$ , гексан/этилацетат 15:1.

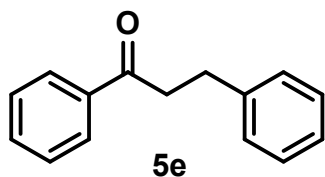
$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 8.07 – 7.92 (м, 2H), 7.61 – 7.50 (м, 1H), 7.49 – 7.39 (м, 2H), 4.36 – 4.28 (м, 1H), 3.82 – 3.45 (м, 1H), 3.44 – 3.24 (м, 2H), 2.92 – 2.74 (м, 1H), 2.13 – 1.97 (м, 1H), 1.92 – 1.68 (м, 3H), 1.50 – 1.40 (м, 9H).

*1-Фенилнадеканон-1 (**5d**)*

По общей методике *K* продукт **5d** получен из **3a** и **4d** в виде белого твердого вещества. Выход/фотокатализатор: 63%/Phz1, 95%/Phz2.  $R_f = 0.3$ , гексан/ДХМ 3:1.

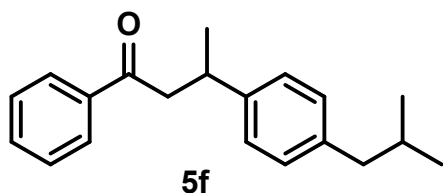
$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.99 – 7.93 (м, 2H), 7.58 – 7.52 (м, 1H), 7.48 – 7.42 (м, 2H), 2.99 – 2.92 (м, 2H), 1.78 – 1.68 (м, 2H), 1.42 – 1.19 (м, 30H), 0.91 – 0.85 (м, 3H).



*1,3-Дифенилпропанон-1 (5e)*

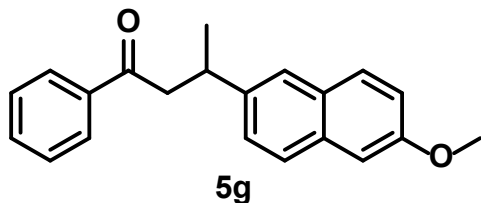
По *общей методике К* продукт **5e** получен из **3a** и **4e** в виде бесцветного масла. Выход/фотокатализатор: 30%/Phz1, 47%/Phz2.  $R_f = 0.2$ , гексан/ДХМ 2:1.

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ , м.д.: 8.00 – 7.95 (м, 2H), 7.60 – 7.54 (м, 1H), 7.50 – 7.44 (м, 2H), 7.35 – 7.19 (м, 5H), 3.35 – 3.29 (м, 2H), 3.12 – 3.06 (м, 2H).

 *$\alpha$ -(1-(4-Изобутилфенил)этил)ацетофенон (5f)*

По *общей методике К* продукт **5f** получен из **3a** и **4f** в виде бесцветного масла. Выход/фотокатализатор: 38%/Phz1, 35%/Phz2.  $R_f = 0.2$ , гексан/ДХМ 2:1.

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ , м.д.: 7.95 – 7.91 (м, 2H), 7.57 – 7.52 (м, 1H), 7.46 – 7.42 (м, 2H), 7.20 – 7.16 (м, 2H), 7.10 – 7.06 (м, 2H), 3.53 – 3.43 (м, 1H), 3.29 (дд,  $J = 16.3, 5.5$  Гц, 1H), 3.17 (дд,  $J = 16.3, 8.5$  Гц, 1H), 2.44 (д,  $J = 7.2$  Гц, 2H), 1.89 – 1.78 (м, 1H), 1.33 (д,  $J = 6.9$  Гц, 3H), 0.89 (д,  $J = 6.6$  Гц, 6H). <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ , м.д.: 199.28, 143.75, 139.56, 137.28, 132.88, 132.86, 129.20, 128.50, 128.07, 126.49, 47.22, 45.02, 35.28, 30.18, 22.39, 21.83. HRMS (APCI-TOF):  $m/z = 281.1901$  ([M+H]<sup>+</sup>, 281.1900 рассчитано для C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>O<sup>+</sup>).

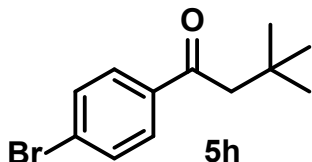
 *$\alpha$ -(1-(6-метоксинафтил)этил)ацетофенон (5g)*

По *общей методике К* продукт **5g** получен из **3a** и **4g** в виде бесцветного масла. Выход/фотокатализатор: 40%/Phz1, 31%/Phz2.  $R_f = 0.15$ , гексан/ДХМ 2:1.

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ , м.д.: 7.95 (м, 2H), 7.72 – 7.67 (м, 2H), 7.63 (д,  $J = 1.4$  Гц, 1H), 7.57 – 7.52 (м, 1H), 7.47 – 7.42 (м, 2H), 7.40 (дд,  $J = 8.5, 1.8$  Гц, 1H), 7.15 – 7.10 (м, 2H), 3.91 (д,  $J = 1.8$  Гц, 3H), 3.71 – 3.61 (м, 1H), 3.39 (дд,  $J = 16.4, 5.7$  Гц, 1H), 3.26 (дд,  $J = 16.4, 8.2$  Гц, 1H), 1.42

(д, J = 6.9 Гц, 3H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 199.09, 157.31, 141.72, 137.24, 133.27, 132.93, 129.10, 129.06, 128.55, 128.07, 127.01, 126.18, 124.80, 118.74, 105.64, 55.32, 55.25, 47.08, 35.52, 21.91. HRMS (APPI-TOF):  $m/z$  = 304.1458 ( $\text{M}^+$ , 304.1458 рассчитано для  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2^+$ ).

*$\alpha$ -(Трет-бутил)-4-бромацетофенон (5h)*

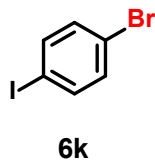
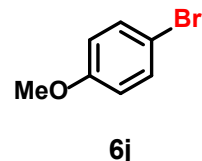
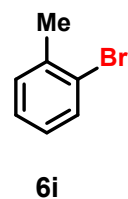
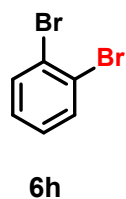
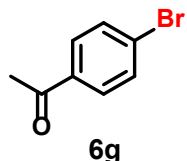
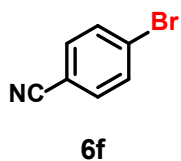
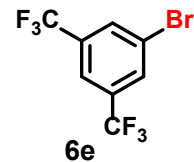
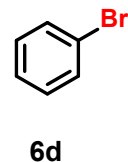
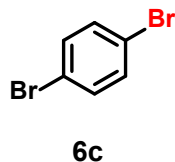
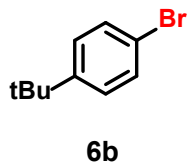
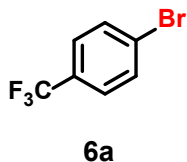


По общей методике К продукт **5h** получен из **3b** и **4a** в виде бесцветного масла. Выход/фотокатализатор: 85%/Phz1, 91%/Phz2.  $R_f$  = 0.2, гексан/ДХМ 2:1.

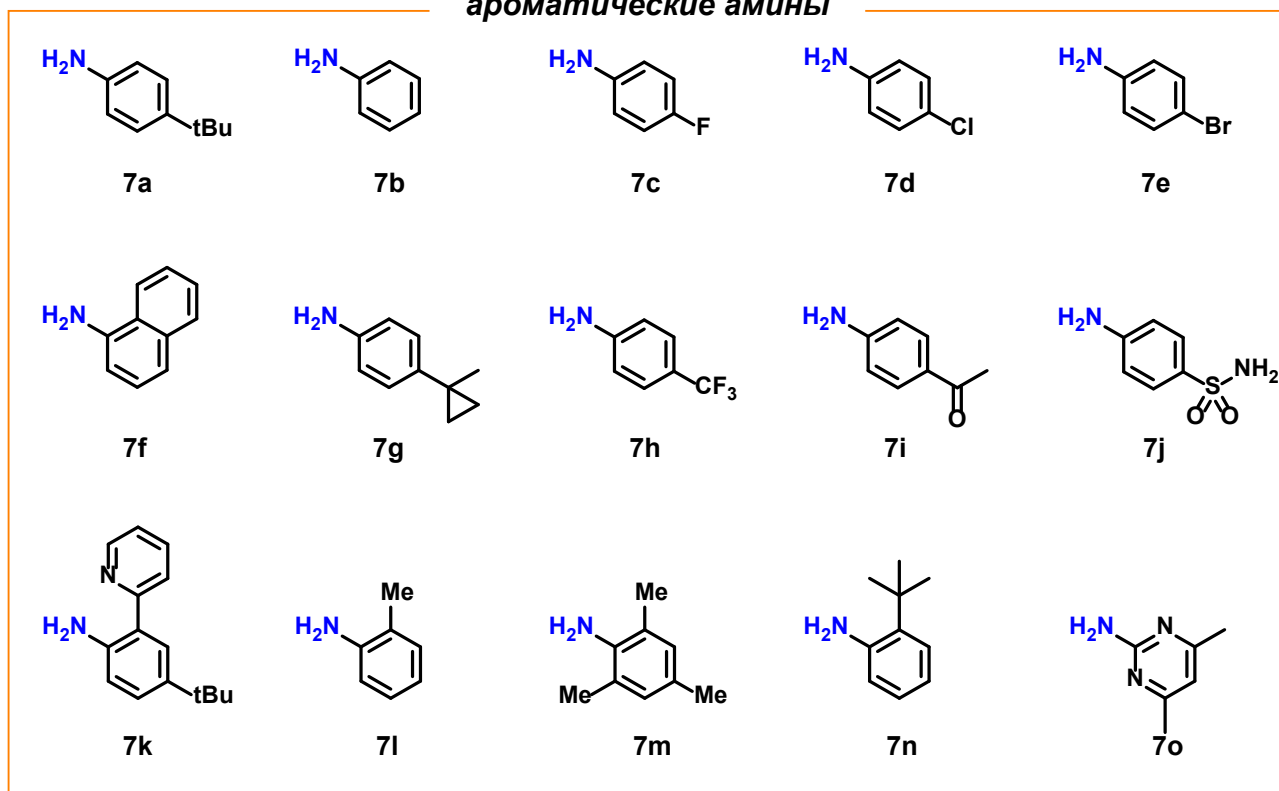
$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.82 – 7.77 (м, 2H), 7.61 – 7.56 (м, 2H), 2.81 (с, 2H), 1.05 (с, 9H).

#### 4.10. Арилирование ароматических аминов арилбромидами в условиях двойного фоторедокс катализа

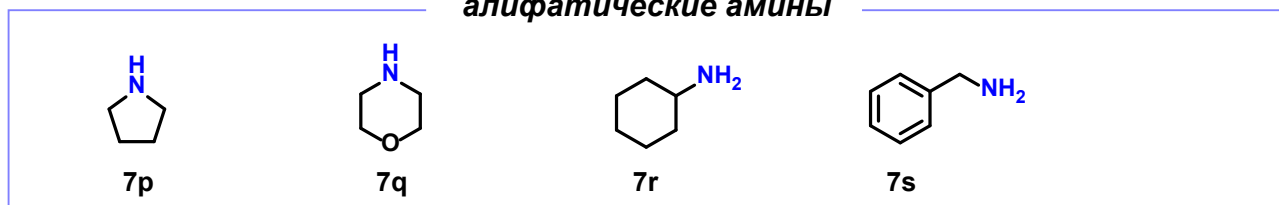
*Список использованных арилбромидов*



## ароматические амины

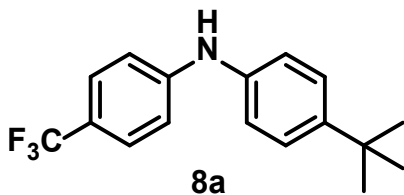


## алифатические амины



**Общая методика Л.** В аргоновом боксе в вials объемом 8 мл помещали арилбромид **6** (0,4 ммоль, 1 экв.), амин **7** (0,6 ммоль, 1,5 экв.), фотокатализатор **Phz1** или **Phz2** ( $2 \cdot 10^{-3}$  ммоль, 0,5 мольн. %), 50 мкл стандартного раствора  $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$  (125 мг  $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$  в 10,0 мл NMP), триэтиламин (0,72 ммоль, 1,8 экв.) и 950 мкл NMP. Смесь перемешивали в течение 5 минут, затем вials плотно закручивали крышкой с септой, выносили из аргонного бокса и помещали в фотореактор. После 24 часов облучения при перемешивании смесь выливали в 7 мл воды и экстрагировали эфиром (2×5 мл). Объединенные органические фракции сушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель упаривали на ротационном испарителе, остаток хроматографировали на силикагеле.

4-трет-бутил-4'-трифторметилдифениламин (**8a**)



По общей методике Л продукт **8a** получен из **6a** и **7a** в виде желтого твердого вещества (111 мг, 95%). Выход по ГХ-ПВД >99%.  $R_f = 0.4$ , гексан/ДХМ 4:1.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.48–7.44 (м, 2H), 7.03–6.99 (м, 2H), 7.39–7.35 (м, 2H), 7.13–7.09 (м, 2H), 5.89 (уш. с, 1H), 1.35 (с, 9H).

Спектральные данные совпадают с представленными ранее в литературе [184].

**Методика для масштабирования синтеза **8a** в стационарном фотореакторе.**

В аргоновом боксе в две виалы 20 мл были загружены следующие реагенты (указаны количества для каждой виалы): 4-трифторметилбромбензол **6a** (1.26 г, 5.6 ммоль, 1 экв.), 4-трет-бутиланилин **7a** (1.25 г, 8.4 ммоль, 1.5 экв.), **Phz1** (15.6 мг, 0.028 ммоль, 0.005 экв.), 0.7 мл стандартного раствора  $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$  (125 мг  $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$  в 10.0 мл NMP), триэтиламин (1.02 г, 10.1 ммоль, 1.8 экв.) и 13.3 мл сухого NMP. Смеси перемешивали в течение 5 минут, затем виалы плотно закручивали крышками, выносили из аргонного бокса и помещали в фотореактор. После 48 часов облучения при перемешивании смеси выливали в 100 мл воды и экстрагировали эфиром (3×30 мл). Объединенные органические фракции промывали 5% раствором HCl (2×20 мл) для удаления анилина **7a**, затем 5% раствором  $\text{NaHCO}_3$  (40 мл) и насыщенным раствором NaCl, сушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель упаривали на роторном испарителе. Остаток растворяли в ДХМ и пропускали через слой силикагеля ( $d = 4$  см,  $h = 2$  см), элюируя ДХМ. Фильтрат упаривали на роторном испарителе, остаток выдерживали в вакууме масляного насоса (0,05 Торр). Получали 3,23 г (98%) продукта **8a** в виде желтого твердого вещества. Чистота продукта, определенная методом ГХ-ПВД, составила 99%.

**Методика для синтеза **8a** в проточном фотореакторе.**

В аргоновом боксе в колбу 25 мл помещали 4-трифторметилбромбензол **6a** (900 мг, 4 ммоль, 1 экв.), 4-трет-бутиланилин **7a** (895 мг, 6 ммоль, 1.5 экв.), **Phz2** (23.3 мг, 0.04 ммоль, 0.01 экв.), 0.5 мл стандартного раствора  $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$  (125 мг  $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$  в 10.0 мл NMP), триэтиламин (730 мг, 7.2 ммоль, 1.8 экв.) and 9.5 мл сухого NMP. Смесь перемешивали до полного растворения фотокатализатора (около 30 минут); колбу закрывали резиновой септой, выносили из аргонного бокса и подключали к проточному фотореактору и аргонной линии.

Реакцию проводили при 100% мощности фотореактора (90 Вт) и скорости потока 100 мкл/мин. На выходе из проточной системы смесь собирали в колбу 25 мл,

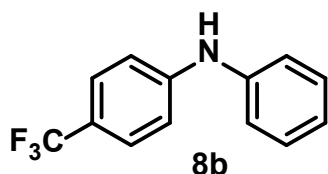
герметезированную резиновой септой и подключенную к аргоновой линии. После окончания реакции смеси выливали в 20 мл воды и экстрагировали эфиром (3×10 мл). Объединенные органические фракции промывали 5% раствором HCl (2×5 мл) для удаления анилина **7a**, затем 5% раствором NaHCO<sub>3</sub> (10 мл) и насыщенным раствором NaCl, сушили над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Остаток растворяли в ДХМ и пропускали через слой силикагеля (d = 4 см, h = 1 см), элюируя ДХМ. Фильтрат упаривали на роторном испарителе, остаток выдерживали в вакууме масляного насоса 1 час для удаления остатков **6a** (0,05 Торр). Получали 820 мг (70%) продукта **8a** в виде желтого твердого вещества. Чистота продукта, определенная методом ГХ-ПИД, составила 99%.

### Описание эксперимента с переменным облучением реакционной смеси.

В аргоновом боксе в сосуд Шленка объемом 10 мл вносили 4-трифторметилбромбензол **6a** (180 мг, 0.8 ммоль, 1 экв.), 4-*трет*-бутиланилин **7a** (179 мг, 1.2 ммоль, 1.5 экв.), **Phz1** (2.2 мг, 4·10<sup>-3</sup> ммоль, 0.005 экв.), 100 мкл стандартного раствора NiBr<sub>2</sub>·dme (125 мг NiBr<sub>2</sub>·dme в 10.0 мл NMP), триэтиламин (145 мг, 1.44 ммоль, 1.8 экв.) и 1.9 мл сухого NMP. Сосуд закрывали пробкой, выносили из аргового бокса, подключали к аргоновой линии и помещали в фотореактор. Для термостатирования реакционной смеси использовали баню с силиконовым маслом (T = 53 °C).

Режим эксперимента был следующим: 4 часа облучения → 2 часа в темноте → 4 часа облучения → 2 часа в темноте. В точках переключения режима из реакционной смеси отбирали пробу точного объема и анализировали методом ГХ-ПИД с использованием дуrola в качестве внешнего стандарта.

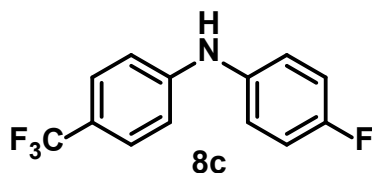
### 4-трифторметилдифениламин (**8b**)



По общей методике Л продукт **8b** получен из **6a** и **7b** в виде белого твердого вещества (85 мг, 90%). Выход по ГХ-ПИД 95%. R<sub>f</sub> = 0.5, гексан/этилацетат 7:1.

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 7.52 – 7.45 (м, 2H), 7.39 – 7.31 (м, 2H), 7.20 – 7.14 (м, 2H), 7.10 – 7.02 (м, 3H), 5.92 (уш. с, 1H). <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: -61.43. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 142.0, 136.4, 124.8, 121.9 (квад., <sup>3</sup>J<sub>C-F</sub> = 3.8 Гц), 119.9 (квад., <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 270.8 Гц), 118.2, 116.9 (квад., <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 32.6 Гц), 115.3, 110.6.

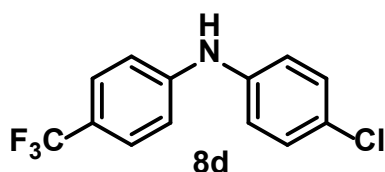
Спектральные данные совпадают с представленными ранее в литературе [185].

4-трифторметил-4'-фтордифениламин (**8c**)

По общей методике Л продукт **8c** получен из **6a** и **7c** в виде белого твердого вещества (96 мг, 94%). Выход по ГХ-ПИД 99%.  $R_f = 0.25$ , гексан/ДХМ 3:1.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.50 – 7.43 (м, 2H), 7.16 – 7.10 (м, 2H), 7.08 – 7.02 (м, 2H), 6.98 – 6.91 (м, 2H), 5.80 (уш. с, 1H).  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: -119,12 (тт,  $^4J_{\text{H-F}} = 4.7$  Гц,  $^3J_{\text{H-F}} = 8.2$  Гц, 1F), -61.37 (с, 3F).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 158.7 (д,  $^1J_{\text{C-F}} = 242.6$  Гц), 147.1, 136.5, 126.3 (квад.,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.7$  Гц), 124.2 (квад.,  $^1J_{\text{C-F}} = 270.6$  Гц), 122.6 (д,  $^3J_{\text{C-F}} = 8.0$  Гц), 120.9 (квад.,  $^2J_{\text{C-F}} = 32.9$  Гц), 115.9 (д,  $^2J_{\text{C-F}} = 22.5$  Гц), 114.1.

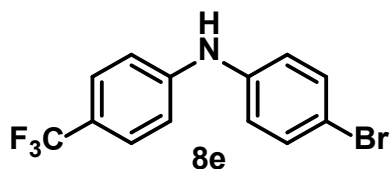
Спектральные данные совпадают с представленными ранее в литературе [186].

4-трифторметил-4'-хлордифениламин (**8d**)

По общей методике Л продукт **8d** получен из **6a** и **7d** в виде бесцветного масла (91 мг, 84%). Выход по ГХ-ПИД 87% (Phz1) и 84% (Phz2).  $R_f = 0.35$ , гексан/ДХМ 3:1.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.52 – 7.45 (м, 2H), 7.31 – 7.26 (м, 2H), 7.10 – 7.05 (м, 2H), 7.02 (м, 2H), 5.88 (уш. с, 1H).  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: -61.51.

Спектральные данные совпадают с представленными ранее в литературе [187].

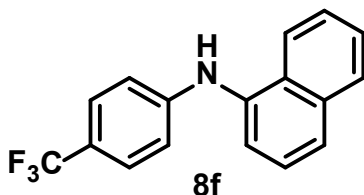
4-трифторметил-4'-бромдифениламин (**8e**)

По общей методике Л продукт **8e** получен из **6a** и **7e** в виде бесцветного масла (44 мг, 35%). Выход по ГХ-ПИД 41%.  $R_f = 0.35$ , гексан/ДХМ 3:1.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.52 – 7.46 (м, 2H), 7.45 – 7.40 (м, 2H), 7.07 – 6.98 (м, 4H), 5.88 (уш. с, 1H).  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: -61.51.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 146.2, 140.5, 132.6, 126.9 (квад.,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.8$  Гц), 124.6 (квад.,  $^1J_{\text{C-F}} = 270.7$  Гц), 122.4 (квад.,

$^2J_{C-F} = 32.8$  Гц), 121.4, 115.9, 115.1. **HRMS (ESI):**  $m/z$ :  $[M+H]^+$  рассчитано для  $C_{13}H_{10}^{79}BrF_3N^+$  315.9943; найдено 315.9943.

*N*-(альфа-нафтил)-4-трифторметиланилин (**8f**)

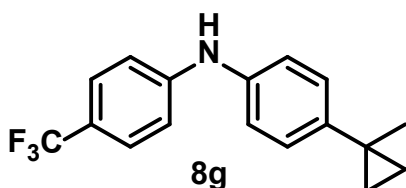


По общей методике Л продукт **8f** получен из **6a** и **7f** в виде желтого твердого вещества (81.5 мг, 71%). Выход по ГХ-ПВД 75% (Phz1) и 62% (Phz2).  $R_f = 0.6$ , гексан/этилацетат 6:1.

$^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 8.01 – 7.96 (м, 1H), 7.94 – 7.89 (м, 1H), 7.75 – 7.70 (м, 1H), 7.57 – 7.42 (м, 6H), 6.92 – 6.85 (м, 2H), 6.08 (с, 1H).  $^{19}F$  ЯМР (376 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: -61.30.  $^{13}C\{^1H\}$  ЯМР (101 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 148.8, 136.8, 134.9, 129.2, 128.7, 126.8 (квад.,  $J = 3.8$  Гц), 126.5, 126.4, 126.1, 125.4, 124.8 (квад.,  $J = 270.6$  Гц), 122.3, 121.1 (квад.,  $J = 32.6$  Гц), 120.0, 114.9.

Спектральные данные совпадают с представленными ранее в литературе [188].

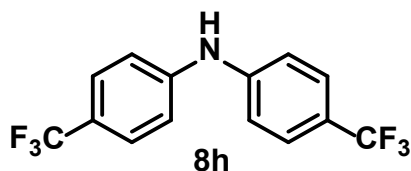
4-трифторметил-4'-(1-метилциклопропил)дифениламин (**8g**)



По общей методике Л продукт **8g** получен из **6a** и **7g** в виде бесцветного масла (84 мг, 74%). Выход по ГХ-ПВД 76%.  $R_f = 0.25$ , гексан/ДХМ 10:1.

$^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.48 – 7.44 (м, 2H), 7.25 – 7.22 (м, 2H), 7.10 – 7.06 (м, 2H), 7.01 – 6.96 (м, 2H), 5.84 (уш. с, 1H), 1.43 (с, 3H), 0.89 – 0.84 (м, 2H), 0.77 – 0.72 (м, 2H).  $^{19}F$  ЯМР (376 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: -61.35.  $^{13}C\{^1H\}$  ЯМР (101 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 147.4, 142.3, 138.5, 128.0, 126.8 (квад.,  $^3J_{C-F} = 3.7$  Гц), 124.8 (квад.,  $^1J_{C-F} = 270.7$  Гц), 121.3 (квад.,  $^2J_{C-F} = 32.7$  Гц), 120.7, 114.9, 256.0, 19.5, 15.7.

Спектральные данные совпадают с представленными ранее в литературе [189].

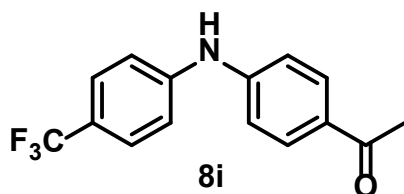
4,4'-бис(трифторметил)дифениламин (**8h**)

По модифицированной *общей методике Л* (48 часов облучения) продукт **8h** получен из **6a** и **7h** в виде бесцветного масла (52 мг, 47%). Выход по ГХ-ПИД 54% (Phz1) и 46% (Phz2).  $R_f = 0.2$ , гексан/ДХМ 4:1.

**$^1\text{H}$  ЯМР** (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.58 – 7.51 (м, 4H), 7.19 – 7.13 (м, 4H), 6.10 (уш. с, 1H).

**$^{19}\text{F}$  ЯМР** (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: -61.79.

Спектральные данные совпадают с представленными ранее в литературе [190].

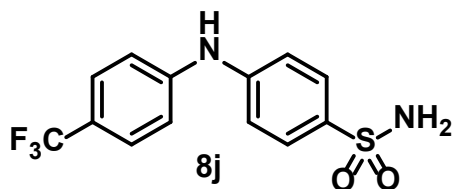
4-трифторметил-4'-ацетилдифениламин (**8i**)

По *общей методике Л* продукт **8i** получен из **6a** и **7i** в виде желтого твердого вещества (10 мг, 9%). Выход по ГХ-ПИД 15%.  $R_f = 0.3$ , ДХМ.

**$^1\text{H}$  ЯМР** (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.95 – 7.89 (м, 2H), 7.58 – 7.53 (м, 2H), 7.24 – 7.19 (м, 2H), 7.14 – 7.08 (м, 2H), 6.32 (уш. с, 1H), 2.56 (с, 3H).  **$^{19}\text{F}$  ЯМР** (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: -61.84.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР** (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 196.4, 146.4, 144.3, 130.5, 130.5, 126.8 (квад.,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.8$  Гц), 124.3 (квад.,  $^1J_{\text{C-F}} = 271.3$  Гц), 124.0 (квад.,  $^2J_{\text{C-F}} = 32.9$  Гц), 118.1, 116.2, 26.3. **mp** = 129-132°C.

**HRMS (ESI)**:  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{NO}^+$  280.0944; Найдено 280.0947.

4-((4-трифторметилфенил)амино)бензолсульфонамид (**8j**)

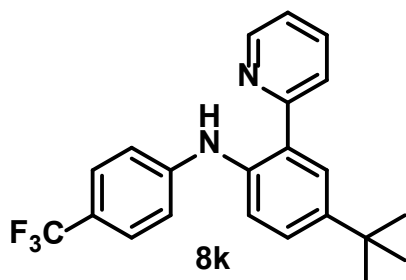
По *общей методике Л* продукт **8j** получен из **6a** и **7j** в виде белого твердого вещества (63 мг, 50%). Выход по ГХ-ПИД 52%.  $R_f = 0.25$ , гексан/этилацетат 3:2.

**$^1\text{H}$  ЯМР** (400 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$ , м.д.: 9.14 (уш. с, 1H), 7.75 – 7.69 (м, 2H), 7.62 – 7.57 (м, 2H), 7.30 – 7.22 (м, 4H), 7.19 (уш. с, 2H).  **$^{19}\text{F}$  ЯМР** (376 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$ , м.д.: -59.85.  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР** (101 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$ , м.д.: 145.8, 145.1, 135.6, 127.5, 126.7 (квад.,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.7$  Гц), 124.7 (д,



$^1J_{C-F} = 270.7$  Гц), 120.3 (д,  $^2J_{C-F} = 32.0$  Гц), 116.7, 116.6. **mp** = 132-135°C. **HRMS (ESI)**: m/z:  $[M+H]^+$  рассчитано для  $C_{13}H_{12}F_3N_2O_2S^+$  317.0566; Найдено 317.0564.

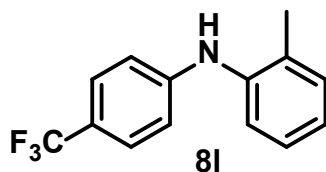
*4-трифторметил-4'-трет-бутил-2'-(2-пиридил)дифениламин (8k)*



По *общей методике Л* продукт **8k** получен из **6a** и **7k** в виде желтого масла (98 мг, 66%). Выход по ГХ-ПВД 68%.  $R_f = 0.15$ , гексан/ДХМ 7:3.

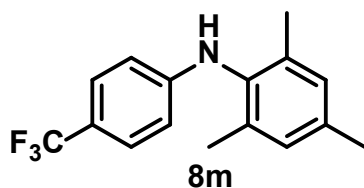
**$^1H$  ЯМР** (400 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 10.13 (уш. с, 1H), 8.66 (ддд,  $J = 4.9, 1.8, 1.0$  Гц, 1H), 7.81 (ддд,  $J = 8.1, 7.5, 1.8$  Гц, 1H), 7.70 (dt,  $J = 8.1, 1.0$  Гц, 1H), 7.62 (д,  $J = 2.4$  Гц, 1H), 7.50 (д,  $J = 8.6$  Гц, 1H), 7.46 – 7.42 (м, 2H), 7.37 (дд,  $J = 8.6, 2.4$  Гц, 1H), 7.24 (ддд,  $J = 7.5, 4.9, 1.0$  Гц, 1H), 7.17 – 7.13 (м, 2H), 1.38 (с, 9H).  **$^{19}F$  ЯМР** (376 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: -61.39.  **$^{13}C\{^1H\}$  ЯМР** (101 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 159.2, 147.8, 146.8, 144.3, 138.3, 137.4, 127.1, 126.9, 126.8, 126.6 (квад.,  $^3J_{C-F} = 3.8$  Гц), 124.9 (д,  $^1J_{C-F} = 270.6$  Гц), 123.2, 121.6, 121.3 (д,  $^2J_{C-F} = 32.5$  Гц), 118.9, 116.4, 34.5, 31.6. **HRMS (ESI)**: m/z:  $[M+H]^+$  рассчитано для  $C_{22}H_{22}F_3N_2^+$  371.1730; Найдено 371.1731.

*4-трифторметил-2'-метилдифениламин (8l)*



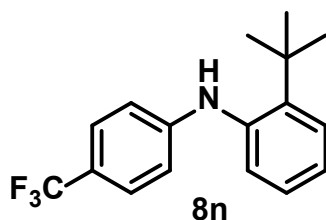
По модифицированной *общей методике Л* (48 часов облучения) продукт **8l** получен из **6a** и **7l** в виде желтого масла (76 мг, 76%). Выход по ГХ-ПВД 81%.  $R_f = 0.3$ , гексан/ДХМ 6:1.

**$^1H$  ЯМР** (400 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.49 – 7.43 (м, 2H), 7.31 – 7.25 (м, 2H), 7.22 (t,  $J = 7.6$  Гц, 1H), 7.10 (t,  $J = 7.4$  Гц, 1H), 6.90 – 6.84 (м, 2H), 5.61 (уш. с, 1H), 2.27 (с, 3H).  **$^{19}F$  ЯМР** (376 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: -61.30.  **$^{13}C\{^1H\}$  ЯМР** (101 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 148.0, 139.3, 131.5, 131.4, 127.1, 126.8 (квад.,  $^3J_{C-F} = 3.8$  Гц), 124.9 (квад.,  $^1J_{C-F} = 270.5$  Гц), 124.5, 122.6, 121.1 (квад.,  $^2J_{C-F} = 32.5$  Гц), 114.8, 18.0. **HRMS (ESI)**: m/z:  $[M+H]^+$  рассчитано для  $C_{14}H_{13}F_3N^+$  252.0995; Найдено 252.0999.

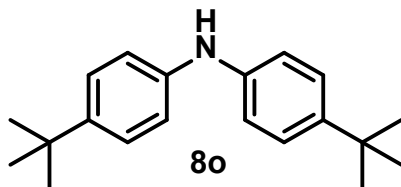
4-трифторметил-2',4',6'-триметилдифениламин (**8m**)

По модифицированной *общей методике Л* (48 часов облучения) продукт **8m** получен из **6a** и **7m** в виде желтого масла (11 мг, 10%). Выход по ГХ-ПИД 15%.  $R_f = 0.3$ , гексан/ДХМ 8:1.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.40 – 7.35 (м, 2H), 6.97 (с, 2H), 6.51 – 6.46 (м, 2H), 5.35 (уш. с, 1H), 2.33 (с, 3H), 2.17 (с, 6H).  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: -61.00.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 149.6, 136.6, 136.5, 134.3, 129.5, 126.8 (квад.,  $^3J_{\text{C-F}} = 3.7$  Гц), 125.1 (квад.,  $^1J_{\text{C-F}} = 270.3$  Гц), 119.5 (квад.,  $^2J_{\text{C-F}} = 32.6$  Гц), 112.4, 21.1, 18.3. HRMS (ESI):  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}^+$  280.1308; Найдено 280.1311.

4-трифторметил-2'-трет-бутилдифениламин (**8n**)

Общую методику *Л* применяли к **6a** и **7n**. Наличие продукта **8n** в реакционной смеси фиксировали методами ГХ-ПИД и ГХ-МС. Время удерживания и масс-спектр продукта **8n** совпадали с таковыми для 4-трифторметил-2'-трет-бутилдифениламина. Выход **8n**, определенный методом ГХ-ПИД с использованием дуrola в качестве внутреннего стандарта, составил 2%.

4,4'-ди-трет-бутилдифениламин (**8o**)

По модифицированной *общей методике Л* (48 часов облучения) продукт **8o** получен из **6b** и **7a** в виде белого твердого вещества (80 мг, 71%). Выход по ГХ-ПИД 75%.  $R_f = 0.3$ , гексан/толуол 2:1.

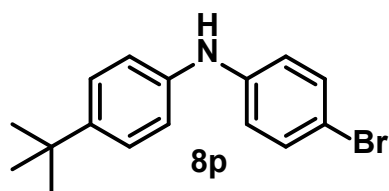
$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.31 – 7.26 (м, 4H), 7.04 – 6.99 (м, 4H), 5.58 (уш. с, 1H), 1.32 (с, 18H).

Спектральные данные совпадают с представленными ранее в литературе [184].

### Методика для масштабирования синтеза **8o** в стационарном фотореакторе.

В аргоновом боксе в вialsу 20 мл были загружены следующие реагенты: 4-*трет*-бутилбромбензол **6b** (1.28 г, 6 ммоль, 1 экв.), 4-*трет*-бутиланилин **7a** (1.34 г, 9 ммоль, 1.5 экв.), **Phz1** (16.7 мг, 0.03 ммоль, 0.005 экв.), 0.75 мл стандартного раствора  $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$  (125 мг  $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$  в 10.0 мл NMP), триэтиламин (1.09 г, 10.8 ммоль, 1.8 экв.) и 14.25 мл сухого NMP. Смеси перемешивали в течение 5 минут, затем вialsы плотно закручивали крышками, выносили из аргонового бокса и помещали в фотореактор. После 48 часов облучения при перемешивании смеси выливали в 100 мл воды и экстрагировали эфиром (3×15 мл). Объединенные органические фракции промывали 5% раствором HCl (2×10 мл) для удаления анилина **7a**, затем 5% раствором  $\text{NaHCO}_3$  (20 мл) и насыщенным раствором NaCl, сушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель упаривали на ротаторном испарителе. Остаток перекристаллизовывали из гексана. Получали 1,11 г (66%) продукта **8o** в виде белого порошка. Чистота продукта, определенная методом ГХ-ПВД, составила 99%.

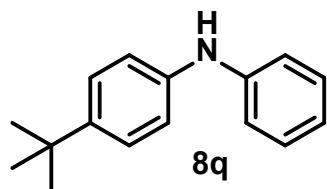
#### 4-*трет*-бутил-4'-бромдифениламин (**8p**)



По общей методике Л продукт **8p** получен из **6c** и **7a** в виде бесцветного масла (105.5 мг, 71%). Выход по ГХ-ПВД 78%.  $R_f = 0.4$ , гексан/ДХМ 3:1.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.37 – 7.29 (м, 4H), 7.05 – 7.00 (м, 2H), 6.94 – 6.87 (м, 2H), 5.63 (с, 1H), 1.33 (с, 9H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 145.0, 143.1, 139.7, 132.2, 126.4, 118.8, 118.5, 112.0, 34.4, 31.6. HRMS (ESI):  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}^{79}\text{BrN}^+$  304.0695; Найдено 304.0696.

#### 4-*трет*-бутилдифениламин (**8q**)

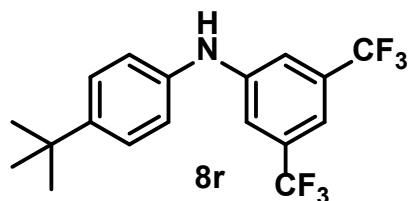


По общей методике Л продукт **8q** получен из **6d** и **7a** в виде белого твердого вещества (47 мг, 52%). Выход по ГХ-ПВД 56%.  $R_f = 0.35$ , гексан/ДХМ 4:1.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.36 – 7.31 (м, 2H), 7.31 – 7.25 (м, 2H), 7.10 – 7.05 (м, 4H), 6.95 – 6.90 (м, 1H), 5.66 (уш. с, 1H), 1.36 (с, 9H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.:

144.3, 143.8, 140.4, 129.4, 126.2, 120.5, 118.2, 117.2, 34.3, 31.6. **HRMS (ESI):**  $m/z$ :  $[M+H]^+$  рассчитано для  $C_{16}H_{20}N^+$  226.1590; Найдено 226.1593.

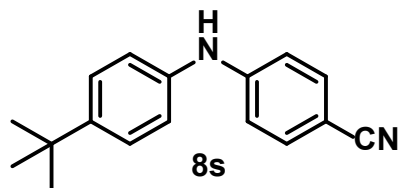
*4-трет-бутил-3',5'-бис(трифторметил)дифениламин (8r)*



По общей методике Л продукт **8r** получен из **6e** и **7a** в виде светло-желтого масла (134 мг, 93%). Выход по ГХ-ПИД >99%.  $R_f = 0.5$ , гексан/ДХМ 3:1.

**$^1H$  ЯМР** (400 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.42 – 7.38 (м, 2H), 7.35 – 7.32 (м, 2H), 7.30 – 7.28 (м, 1H), 7.11 – 7.07 (м, 2H), 5.94 (уш. с, 1H), 1.35 (с, 9H).  **$^{19}F$  ЯМР** (376 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: -63.22.  **$^{13}C\{^1H\}$  ЯМР** (101 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 147.3, 145.9, 137.6, 132.8 (hept,  $^2J_{C-F} = 32.9$  Гц), 126.8, 123.6 (квад.,  $^1J_{C-F} = 272.6$  Гц), 120.7, 114.8 – 114.6 (м), 112.7 – 112.4 (м), 34.6, 31.5. **HRMS (ESI):**  $m/z$ :  $[M+H]^+$  рассчитано для  $C_{18}H_{18}F_6N^+$  362.1338; Найдено 362.1340.

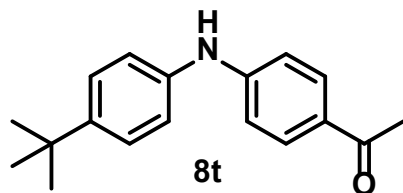
*4-трет-бутил-4'-цианодифениламин (8s)*



По общей методике Л продукт **8s** получен из **6f** и **7a** в виде бесцветного масла (50 мг, 50%). Выход по ГХ-ПИД 53%.  $R_f = 0.15$ , гексан/ДХМ 1:1.

**$^1H$  ЯМР** (400 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.48 – 7.42 (м, 2H), 7.40 – 7.35 (м, 2H), 7.14 – 7.08 (м, 2H), 6.96 – 6.90 (м, 2H), 6.08 (уш. с, 1H), 1.33 (с, 9H).  **$^{13}C\{^1H\}$  ЯМР** (101 МГц,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , м.д.: 148.1, 146.9, 136.8, 133.3, 126.1, 121.0, 119.7, 114.1, 100.5, 34.0, 31.0. **HRMS (ESI):**  $m/z$ :  $[M+H]^+$  рассчитано для  $C_{17}H_{19}N_2^+$  251.1543; Найдено 251.1545.

*4-трет-бутил-4'-ацетилдифениламин (8t)*

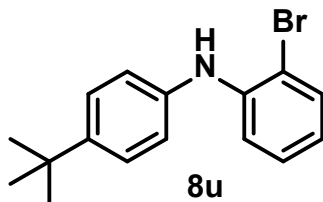


По общей методике Л продукт **8t** получен из **6g** и **7a** в виде белого твердого вещества (87 мг, 81%). Выход по ГХ-ПИД 91%.  $R_f = 0.1$ , гексан/этилацетат 8:1.

**<sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 7.88 – 7.83 (м, 2H), 7.40 – 7.35 (м, 2H), 7.15 – 7.11 (м, 2H), 6.98 – 6.94 (м, 2H), 6.04 (уш. с, 1H), 2.53 (с, 3H), 1.34 (с, 9H).

Спектральные данные совпадают с представленными ранее в литературе [191].

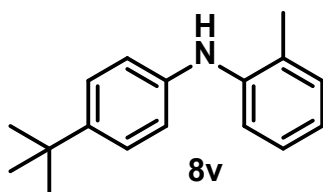
*4-трет-бутил-2'-бромдифениламин (8u)*



Общую методику Л применяли к **6h** и **7a**. В результате колоночной хроматографии (гексан/ДХМ 5:1) получали смесь продукта **8u** и исходного арилбромида **6h** (в мольном соотношении 1:1,5 по данным ЯМР) в виде бесцветного масла. Сигналы в спектре ЯМР, отвечающие продукту **8u**, совпадают с представленными ранее в литературе [192]. Выход **8u**, определенный по <sup>1</sup>H ЯМР, составил 21%. Выход по ГХ-ПИД составил 28%.

**<sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 7.51 (дд, *J* = 8.0, 1.4 Гц, 1H), 7.37 – 7.33 (м, 2H), 7.21 (дд, *J* = 8.2, 1.6 Гц, 1H), 7.15 – 7.09 (м, 3H), 6.70 (ддд, *J* = 8.0, 7.2, 1.6 Гц, 1H), 6.05 (уш. с, 1H), 1.33 (с, 9H).

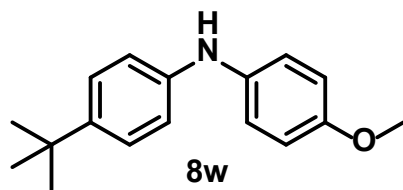
*4-трет-бутил-2'-метилдифениламин (8v)*



По общей методике Л продукт **8v** получен из **6i** и **7a** в виде желтого масла (10 мг, 10%). Выход по ГХ-ПИД 16%. *R<sub>f</sub>* = 0.3, гексан/ДХМ 4:1.

**<sup>1</sup>H ЯМР** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 7.31 – 7.27 (м, 2H), 7.23 (дд, *J* = 8.0, 0.9 Гц, 1H), 7.20 – 7.17 (м, 1H), 7.15 – 7.09 (м, 1H), 6.98 – 6.94 (м, 2H), 6.89 (тд, *J* = 7.4, 1.2 Гц, 1H), 5.33 (уш. с, 1H), 2.26 (с, 3H), 1.32 (с, 9H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ЯМР** (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 143.9, 142.0, 141.1, 131.0, 127.2, 126.9, 126.2, 121.2, 118.0, 117.6, 34.3, 31.6, 18.0. **HRMS (ESI):** *m/z*: [M+H]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sup>+</sup> 240.1747; Найдено 240.1749.

4-трет-бутил-4'-метоксидифениламин (**8w**)

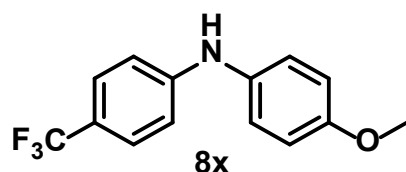


По модифицированной *общей методике Л* (48 часов облучения) продукт **8w** получен из **6j** и **7a** в виде белого твердого вещества (50 мг, 49%). Выход по ГХ-ПИД 56%.  $R_f = 0.35$ , гексан/ДХМ 1:1.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.30 – 7.25 (м, 2H), 7.10 – 7.04 (м, 2H), 6.93 – 6.85 (м, 4H), 5.45 (уш. с, 1H), 3.82 (с, 1H), 1.33 (с, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 155.0, 142.8, 142.5, 136.5, 126.2, 121.5, 115.9, 114.8, 55.7, 34.2, 31.6.

Спектральные данные совпадают с представленными ранее в литературе [193].

4-трифторметил-4'-метоксидифениламин (**8x**)

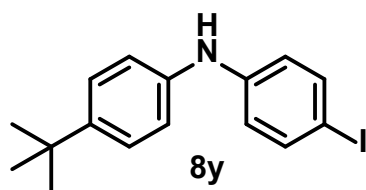


По модифицированной *общей методике Л* (48 часов облучения) продукт **8x** получен из **6j** и **7h** в виде бесцветного масла (34 мг, 32%). Выход по ГХ-ПИД 40%.  $R_f = 0.15$ , гексан/ДХМ 2:1.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.45 – 7.39 (м, 2H), 7.15 – 7.10 (м, 2H), 6.93 – 6.89 (м, 2H), 6.88 – 6.84 (м, 2H), 5.73 (уш. с, 1H), 3.83 (с, 3H).

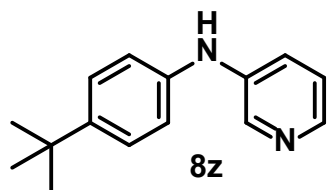
Спектральные данные совпадают с представленными ранее в литературе [194].

4-иод-4'-трет-бутилдифениламин (**8y**)



*Общую методику Л* применяли к **6k** и **7a**. В результате колоночной хроматографии ( $R_f = 0.35$ , гексан/ДХМ 3:1) получали смесь продуктов **8p** и **8y** (в мольном соотношении 2:1 по данным ЯМР). Суммарный выход **8p** и **8y** составил 80%.

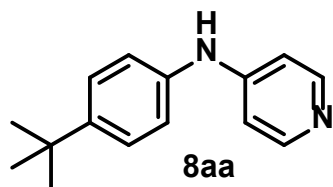
$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.53 – 7.48 (м, 2H), 7.35 – 7.30 (м, 2H), 7.05 – 7.00 (м, 2H), 6.82 – 6.78 (м, 2H), 5.57 (уш. с, 1H), 1.33 (с, 9H).

*N*-(4-трет-бутилфенил)-3-аминопиридин (**8z**)

По общей методике Л продукт **8z** получен из 3-иодпиридина и **7a** в виде желтого масла (22.5 мг, 25%).  $R_f = 0.3$ , гексан/этилацетат 2:1.

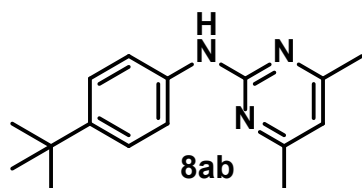
$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 8.35 (д,  $J = 2.7$  Гц, 1H), 8.12 (дд,  $J = 4.6, 1.2$  Гц, 1H), 7.38 (ддд,  $J = 8.3, 2.7, 1.2$  Гц, 1H), 7.35 – 7.30 (м, 2H), 7.14 (дд,  $J = 8.3, 4.6$  Гц, 1H), 7.07 – 7.01 (м, 2H), 5.88 (уш. с, 1H), 1.32 (с, 9H).

Спектральные данные совпадают с представленными ранее в литературе [195].

*N*-(4-трет-бутилфенил)-4-аминопиридин (**8aa**)

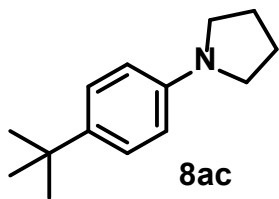
По общей методике Л продукт **8aa** получен из 4-иодпиридина и **7a** as a yellow oil (23.0 мг, 26%).  $R_f = 0.2-0.3$ , ацетон.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 8.28 – 8.21 (м, 2H), 7.41 – 7.33 (м, 2H), 7.16 – 7.09 (м, 2H), 6.83 – 6.75 (м, 2H), 6.51 (уш. с, 1H), 1.33 (с, 9H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 151.2, 150.3, 147.4, 137.0, 126.5, 121.8, 109.3, 34.5, 31.5. HRMS (ESI):  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_2^+$  227,1543; Найдено 227.1548. mp = 197-199°C.

4,6-диметил-*N*-(4-трифторметилфенил)-2-аминопиридин (**8ab**)

По общей методике Л продукт **8ab** получен из **6a** и **7o** в виде желтого масла (16.1 мг, 15%).  $R_f = 0.25$ , гексан/этилацетат 7:1.

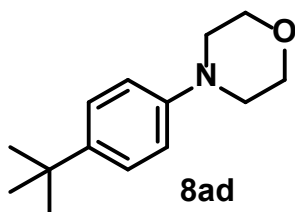
$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.83 – 7.75 (м, 2H), 7.59 – 7.52 (м, 2H), 7.30 (уш. с, 1H), 6.57 (с, 1H), 2.40 (с, 6H).  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: -61.72.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 167.3, 158.8, 142.6, 125.7 (квад.,  $J = 3.8$  Гц), 124.1 (квад.,  $J = 270.8$  Гц), 123.0 (квад.,  $J = 32.7$  Гц), 117.5, 112.2, 23.5. HRMS (ESI):  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  рассчитано для  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_3^+$  268.2627; Найдено 268.1060. mp = 103-104°C.

*N*-(4-трифторметилфенил)пирролидин (**8ac**)

По модифицированной *общей методике Л* (DABCO вместо триэтиламина) продукт **8ac** получен из **6a** и **7p** в виде белого твердого вещества (34 мг, 93%). Выход по ГХ-ПВД >99%.  $R_f = 0.3$ , гексан/ДХМ 3:1.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.46 – 7.41 (м, 2H), 6.56 – 6.52 (м, 2H), 3.34 – 3.28 (м, 4H), 2.06 – 1.99 (м, 4H).

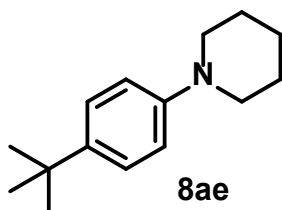
Спектральные данные совпадают с представленными ранее в литературе [151].

*N*-(4-трифторметилфенил)морфолин (**8ad**)

По модифицированной *общей методике Л* (DABCO вместо триэтиламина) продукт **8ad** получен из **6a** и **7q** в виде белого твердого вещества (52 мг, 56%). Выход по ГХ-ПВД 60%.  $R_f = 0.3$ , гексан/ДХМ 3:1.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.53 – 7.47 (м, 2H), 6.95 – 6.89 (м, 2H), 3.89 – 3.84 (м, 4H), 3.26 – 3.21 (м, 4H).

Спектральные данные совпадают с представленными ранее в литературе [151].

*N*-циклогексил-4-трифторметиланилин (**8ae**)

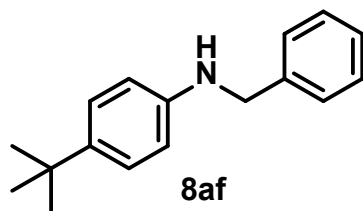
По модифицированной *общей методике Л* (DABCO вместо триэтиламина) продукт **3ae** получен из **6a** и **7r** в виде белого твердого вещества (25 мг, 26%). Выход по ГХ-ПВД 34%.  $R_f = 0.35$ , гексан/ДХМ 3:1.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.41 – 7.32 (м, 2H), 6.61 – 6.52 (м, 2H), 3.88 (уш. с, 1H), 3.34 – 3.23 (м, 1H), 2.10 – 2.00 (м, 2H), 1.83 – 1.72 (м, 2H), 1.71 – 1.62 (м, 1H), 1.45 – 1.33 (м, 2H), 1.30 – 1.11 (м, 3H).



Спектральные данные совпадают с представленными ранее в литературе [151].

*N*-бензил-4-трифторметиланилин (**8af**)



По модифицированной *общей методике Л* (DABCO вместо триэтиламина) продукт **8af** получен из **6a** и **7s** в виде бесцветного масла (29 мг, 29%). Выход по ГХ-ПИД 35%.  $R_f = 0.4$ , гексан/ДХМ 3:1.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м.д.: 7.45 – 7.39 (м, 2H), 7.15 – 7.10 (м, 2H), 6.93 – 6.89 (м, 2H), 6.88 – 6.84 (м, 2H), 5.73 (уш. с, 1H), 3.83 (с, 3H).

Спектральные данные совпадают с представленными ранее в литературе [196].

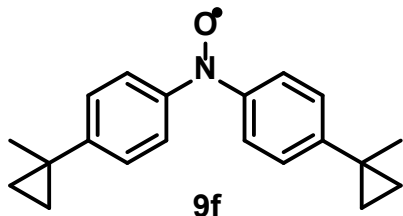
#### 4.11. Синтез диарилнитроксильных радикалов

**Общая методика М.** В сосуд Шленка помещали диариламин (0.2 ммоль) и 5 мл хлороформа. Смесь охлаждали до  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  в бане изопропанол – жидкий азот, после чего сосуд вакуумировали и заполняли аргоном трижды. Затем при температуре смеси  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  добавляли раствор *мета*-хлорнадбензойной кислоты (0.3 ммоль) в 2 мл хлороформа. Смесь оставляли в охлаждающей бане до достижения комнатной температуры. При этом цвет раствора постепенно изменялся с бесцветного на темно-красный. После этого смесь выдерживали еще 2 часа при комнатной температуре. Затем смесь разбавляли хлороформом, промывали раствором карбоната натрия. Органическую фракцию сушили над безводным сульфатом натрия, растворитель упаривали на роторном испарителе, остаток растворяли в элюенте и хроматографировали на силикагеле. Фракции, содержащие целевой радикал, объединяли, растворитель упаривали. Остаток выдерживали в вакууме масляного насоса (0.05 Торр) в течение двух часов для удаления следов растворителей.

**Общая методика Н.** В одногорлую колбу, снабжённую обратным холодильником, помещали диариламин (0.2 ммоль) и 4 мл бензола. Смесь нагревали до кипения и полного растворения амина, после чего добавляли стеарат кобальта(II) (0.02 ммоль). При этом цвет смеси изменялся на сине-фиолетовый. Затем при температуре смеси  $80\text{--}85\text{ }^\circ\text{C}$  добавляли раствор *трет*-бутилгидроперекиси (0.4 ммоль) в 1 мл бензола тремя равными порциями с интервалом в 20 минут. После прибавления последней порции смесь выдерживали при кипении в течение 30 минут, после чего охлаждали до комнатной температуры. Растворитель упаривали

на роторном испарителе, остаток растворяли в элюенте и хроматографировали на силикагеле. Фракции, содержащие целевой радикал, объединяли, растворитель упаривали. Остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле.

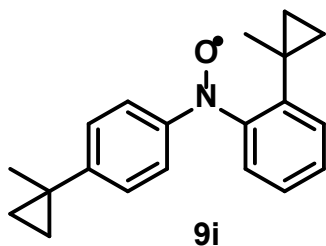
*Радикал 9f*



Синтез проводили по *общей методике М.* Диарилнитроксильный радикал получали с выходом 99% в виде красного кристаллического вещества.  $R_f = 0.2 - 0.3$ , гексан/ДХМ 1:2.

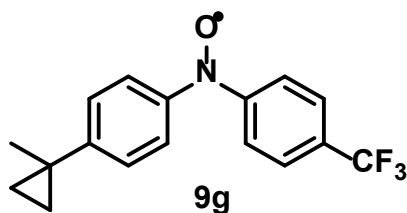
**ESI-(+)MS:**  $m/z$  292.1701 ( $M^+$ , 292.1696 рассчитано для  $C_{20}H_{22}NO^+$ ). **ЭПР** (в толуоле):  $g = 2.0058$ ,  $a(N) = 9.74$  Гс (1N),  $a(H) = 1.87$  Гс (4H),  $a(H) = 0.81$  Гс (4H).  $\lambda_{max}$ , нм: 550 (пл.), 500, 461, 408, 325, 298 (пл.), 286 (пл.), 255, 228 (пл.), 203.

*Радикал 9i*



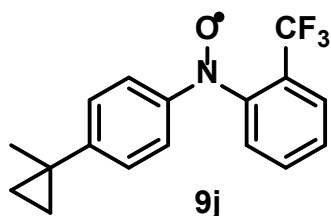
Синтез проводили по *общей методике М.* Диарилнитроксильный радикал получали с выходом 52% в виде красного кристаллического вещества.  $R_f = 0.2 - 0.3$ , гексан/ДХМ 1:2. Монокристаллы получали медленным упариванием раствора в пентане.

**РСА:**  $C_{20}H_{22}NO$ , монокл.,  $P2_1/c$ ,  $a = 11.4082(5)$  Å,  $b = 9.6603(4)$  Å,  $c = 15.4623(6)$  Å,  $V = 1702.61$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . **ESI-(+)MS:**  $m/z$  292.1689 ( $M^+$ , 292.1696 рассчитано для  $C_{20}H_{22}NO^+$ ). **ЭПР** (раствор в толуоле):  $g = 2.0059$ ,  $a(N) = 10.02$  Гс (1N),  $a(H) = 2.58$  Гс (2H),  $a(H) = 0.87$  Гс (2H),  $a(H) = 0.67$  Гс (1H),  $a(H) = 0.58$  Гс (2H).  $\lambda_{max}$ , нм: 500, 487, 467, 370 (пл.), 298, 252, 206.

Радикал **9g**

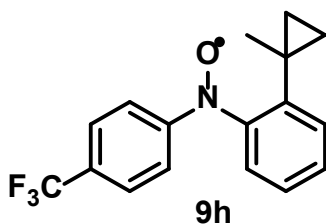
Синтез проводили по *общей методике М*. Диарилнитроксильный радикал получали с выходом 40% в виде красного кристаллического вещества.  $R_f = 0.2 - 0.3$ , гексан/ДХМ 1:2.

**ESI-(+)MS:**  $m/z$  306.1097 ( $M^+$ , 306.1100 рассчитано для  $C_{17}H_{15}F_3NO^+$ ). **ЭПР** (раствор в толуоле):  $g=2.0062$ ,  $a(N) = 9.28$  (1N),  $a(F) = 2.84$  (3F),  $a(H) = 2.90$  (2H),  $a(H) = 0.89$  (2H),  $a(H) = 0.81$  (2H),  $a(H) = 0.74$  (2H).  $\lambda_{max}$ , нм: 504, 472 (пл.), 455 (пл.), 436 (пл.), 408, 318, 298, 284, 229, 204.

Радикал **9j**

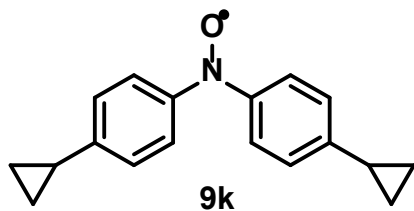
Синтез проводили по *общей методике М*. Диарилнитроксильный радикал получен с выходом 15% в виде красного кристаллического вещества.  $R_f = 0.2 - 0.3$ , гексан/ДХМ 1:1.

**ESI-(+)MS:**  $m/z$  306.1101 ( $M^+$ , 306.1100 рассчитано для  $C_{17}H_{15}F_3NO^+$ ). **ЭПР** (раствор в толуоле):  $g=2.0061$ ,  $a(N) = 9.99$  (1N),  $a(F) = 0.62$  (3F),  $a(H) = 2.53$  (2H),  $a(H) = 0.85$  (2H),  $a(H) = 0.38$  (1H).  $\lambda_{max}$ , нм: 500 (пл.), 485, 369, 291, 251, 203.

Радикал **9h**

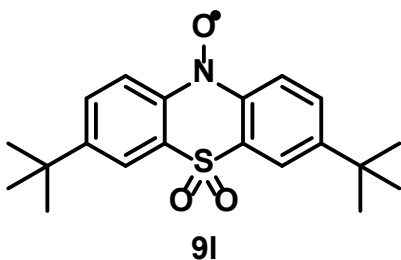
Синтез проводили по *общей методике М*. Диарилнитроксильный радикал получен с выходом 34% в виде красного кристаллического вещества.  $R_f = 0.2 - 0.3$ , гексан/ДХМ 1:2.

**ESI-(+)MS:**  $m/z$  306.1101 ( $M^+$ , 306.1100 рассчитано для  $C_{17}H_{15}F_3NO^+$ ), 307.1174 ( $[M+H]^+$ , 307.1179 рассчитано для  $C_{17}H_{16}F_3NO^+$ ). **ЭПР** (раствор в толуоле):  $g=2.0062$ ;  $a(N) = 9.33$  (1N),  $a(F) = 3.69$  (3F),  $a(H) = 2.57$  (2H),  $a(H) = 0.91$  (2H),  $a(H) = 0.65$  (1H),  $a(H) = 0.58$  (1H),  $a(H) = 0.51$  (1H),  $a(H) = 0.35$  (1H).  $\lambda_{max}$ , нм: 476, 458, 442, 428, 412, 397, 302, 295, 287, 245, 204.

Радикал **9k**

Синтез проводили по *общей методике М.* Диарилнитроксильный радикал получен с выходом 50% в виде красного кристаллического вещества. Для очистки методом колоночной хроматографии использовали  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $R_f = 0.1 - 0.2$ , гексан/ДХМ 2:1.

**ESI-(+)MS:**  $m/z$  264.1385 ( $M^+$ , 264.1383 рассчитано для  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{NO}^+$ ). **ЭПР** (раствор в толуоле):  $g=2.0058$ ;  $a(\text{N}) = 9.82$  (1N),  $a(\text{H}) = 1.88$  (4H),  $a(\text{H}) = 0.81$  (4H),  $a(\text{H}) = 0.634$  (2H),  $a(\text{H}) = 0.158$  (8H).

Радикал **9l**

Синтез проводили по *общей методике Н.* Диарилнитроксильный радикал получен с выходом 24% в виде коричневого масла.  $R_f = 0.2 - 0.3$ , гексан/ДХМ 6:7.

**ESI-(-)MS:**  $m/z = 358.1481$  ( $M^-$ , 358.1482 рассчитано для  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{S}^-$ ). **ЭПР** (раствор в толуоле):  $g = 2.0056$ ;  $a_N = 7.95$  (2N),  $a_H = 2.16$  (2H),  $a_H = 0.78$  (2H),  $a_H = 0.59$  (2H).  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 493, 464, 437 (пл.), 384, 334, 319, 292, 282, 274 (пл.), 264, 223.

## 5. Заключение

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. На основании электрохимического, квантово-химического и препаративного исследования представительной серии диариламинов с различным расположением и типом заместителей выведены закономерности, определяющие хемо- и региоселективность анодного окисления диариламинов.

2. Разработаны новые методы синтеза галогенированных диариламинов и N,N'-диарилбензидинов из диариламинов в условиях конвергентного и последовательного парного электросинтеза в присутствии  $\text{CCl}_4$  или  $\text{CBr}_4$ .

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

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

5. Устойчивый диарилнитроксильный радикал, планаризованный мостиковой  $\text{SO}_2$ -группой, демонстрирует максимальный среди известных нитроксидов потенциал окисления и устойчивое циклирование с быстрой электродной кинетикой, что делает его перспективным катодным материалом для литий-органических батарей.

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

Перспективы дальнейшей разработки темы: Результаты исследования процессов окислительной конверсии диариламинов составляют Фундаментальную основу для разработки новых синтетических подходов к практически важным классам соединений. Одним из наиболее

перспективных направлений является создание новых протоколов в рамках методологии парного электросинтеза. Этот энергоэкономный и экологичный подход позволяет значительно сократить синтетическую последовательность и особенно актуален для получения фармацевтических субстанций и биологически активных соединений. Концепция динамической стабилизации редокс-состояний, обсуждаемая в работе, может быть с успехом использована в дизайне и синтезе новых классов амбиполярных соединений. Фундаментальное исследование электронного строения, фотофизических- и редокс-свойств замещенных N,N-диарилдигидрофеназинов показало, что этот класс имеет большой, пока еще практически нераскрытый потенциал для использования в фоторедокс-катализе, поэтому дальнейшие исследования в этом направлении представляют большой интерес.

## 6. Список сокращений

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

РСА – рентгеноструктурный анализ

ГХ-ПИД – газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектором

ГХ-МС – газовая хроматография с масс-селективным детектором

ДМФА – диметилформамид

ДМА – диметилацетамид

ДМСО – диметилсульфоксид

ТГФ – тетрагидрофуран

MeТГФ – 2-метилтетрагидрофуран

ДБУ – 1,8-Диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен

ДМАП – 4-диметиламинопиридин

ХСЭ – хлорсеребряный электрод сравнения

НКЭ – насыщенный каломельный электрод

DFT – density functional theory, теория функционала плотности

DABCO – 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан

NMP – N-метилпирролидон

РС – пропиленкарбонат

RISC – reverse intersystem crossing, обратная интеркомбинационная конверсия

TADF – thermally activated delayed fluorescence, замедленная флуоресценция

OLED – organic light emitting diode, органический светоизлучающий диод

SET – single electron transfer, одноэлектронный перенос

## 7. Список литературы

1. Shono T. Electroorganic chemistry in organic synthesis. // Tetrahedron. 1984. V. 40. №5. P. 811–850.
2. Hammerich O., Speiser B. Organic Electrochemistry. 5th ed. CRC Press, Taylor & Francis Group. 2015. 1736 p.
3. Galus Z., White R.M., Rowland F.S., Adams R.N. Anodic Oxidation Studies of N,N-Dimethylaniline. III. Tritium Tracer Studies of Electrolysis Products. // J. Am. Chem. Soc. 1962. V. 84. №11. P. 2065–2068.
4. Seo E.T., Nelson R.F., Fritsch J.M., Marcoux L.S., Leedy D.W., Adams R.N. Anodic Oxidation Pathways of Aromatic Amines. Electrochemical and Electron Paramagnetic Resonance Studies. // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. №15. P. 3498–3503.
5. Wawzonek S., McIntyre T.W. Electrolytic Oxidation of Aromatic Amines. // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114. №10. P. 1025.
6. Bacon J., Adams R.N. Anodic oxidations of aromatic amines. III. Substituted anilines in aqueous media. // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. №24. P. 6596–6599.
7. Yang H., Bard A.J. The application of rapid scan cyclic voltammetry and digital simulation to the study of the mechanism of diphenylamine oxidation, radical cation dimerization, and polymerization in acetonitrile. // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1991. V. 306. №1–2. P. 87–109.
8. Yang H., Bard A.J. The application of fast scan cyclic voltammetry. Mechanistic study of the initial stage of electropolymerization of aniline in aqueous solutions. // J. Electroanal. Chem. 1992. V. 339. №1–2. P. 423–449.
9. de Santana H., Temperini M.L.A., Rubim J.C. In situ resonance Raman and reflectance spectroscopic study of the electrochemical oxidation of diphenylamine. // J. Electroanal. Chem. 1993. V. 356. №1–2. P. 145–155.
10. Comisso N., Daolio S., Mengoli G., Salmaso R., Zecchin S., Zotti G. Chemical and electrochemical synthesis and characterization of polydiphenylamine and poly-N-methylaniline. // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1988. V. 255. №1–2. P. 97–110.
11. Athawale A., Deore B., Chabukswar V.. Studies on poly(diphenylamine) synthesized electrochemically in nonaqueous media. // Mater. Chem. Phys. 1999. V. 58. №1. P. 94–100.



12. Hayat U., Bartlett P.N., Dodd G.H., Barker J. Electrochemical synthesis and study of polydiphenylamine. // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. Elsevier. 1987. V. 220. №2. P. 287–294.
13. Sriramam K. Mechanistic interpretation of the redox behaviour of diphenylamine. // Talanta. 1977. V. 24. №1. P. 31–36.
14. Cauquis G., Cognard J., Serve D. L'oxydation electrochimique de la diphenylamine en milieu organique. // Tetrahedron Lett. 1971. V. 12. №48. P. 4645–4648.
15. Sarver L.A., Kolthoff I.M. Electrochemical Properties of Diphenylbenzidine Sulfonic Acid. // J. Am. Chem. Soc. 1937. V. 59. №1. P. 23–25.
16. Dvořák V., Němec I., Zýka J. Electrochemical oxidation of some aromatic amines in acetonitrile medium. I. N,N-dimethylaniline, triphenylamine, diphenylamine and di-4-tolylamine. // Microchem. J. 1967. V. 12. №1. P. 99–116.
17. Cauquis G., Delhomme H., Serve D. L'oxydation electrochimique des diphenylamines p,p'-disubstituees en milieu organique et les divers modes d'evolution du radical cation primaire. // Tetrahedron Lett. 1971. V. 12. №44. P. 4113–4116.
18. Berkenkotter P., Nelson R.F. Anodic Oxidation of N,N,N'-Triphenyl-o-Phenylenediamine. // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. №3. P. 346.
19. Cauquis G., Delhomme H., Serve D. Les caracteristiques des radicaux cations de quelques diaryl-5,10 dihydro-5,10 phenazines et des tetraarylhydrazines correspondantes. La degradation de ces dernieres par les acides. // Tetrahedron Lett. 1971. V. 12. №48. P. 4649–4652.
20. Cauquis G., Cognard J., Serve D. Les proprietes electrochimiques des diphenylamines et de leurs produits d'oxydation en milieu organique—I: generalites et cas des N,N'-diarylbenzidines. // Electrochim. Acta. Pergamon. 1975. V. 20. №12. P. 1011–1017.
21. Cauquis G., Delhomme H., Serve D. Les proprietes electrochimiques des diphenylamines et de leurs produits d'oxydation en milieu organique—II. Proprietes des diaryl-5,10 dihydro-5,10 phenazines et des tetraarylhydrazines. // Electrochim. Acta. Pergamon. 1975. V. 20. №12. P. 1019–1026.
22. Cauquis G., Delhomme H., Serve D. Les proprietes electrochimiques des diphenylamines et de leurs produits d'oxydation en milieu organique—III. Les diphenylamines p,p'-disubstituees et l'evolution de leur radical cation primaire. // Electrochim. Acta. Pergamon. 1976. V. 21. №8. P. 557–565.

23. Serve D. Les proprietes electrochimiques des diphenylamines et de leurs produits d'oxydation en milieu organique—IV. Les diphenylamines p. monosubstituées et les mecanismes de formation des produits de couplage issus des diverses diphenylamines. // *Electrochim. Acta*. Pergamon. 1976. V. 21. №12. P. 1171–1181.
24. Pankratov A.N., Mushtakova S.P. Oxidative coupling regioselectivity for diarylamines in alkaline media. // *Rev. Roum. Chim.* 2001. V. 46. №5. P. 529–533.
25. Nagasaki J., Hiroto S., Shinokubo H.  $\pi$ -Extended Dihydrophenazines with Three-State NIR Electrochromism Involving Large Conformational Changes. // *Chem. – An Asian J.* 2017. V. 12. №17. P. 2311–2317.
26. Maddala S., Mallick S., Venkatakrishnan P. Metal-Free Oxidative C-C Coupling of Arylamines Using a Quinone-Based Organic Oxidant. // *J. Org. Chem. American Chemical Society*. 2017. V. 82. №17. P. 8958–8972.
27. Ahmed M., Wu Y., Schiavone M.R., Lang K., You L., Zeller M., Mei J. Synthesis and Reduction of Nitrogen-Substituted Diaryl Dihydrophenazine Diradical Dications. // *Org. Lett.* 2023. V. 25. №34. P. 6363–6367.
28. Kwak J., Lyu Y.-Y., Noh S., Lee H., Park M., Choi B., Char K., Lee C. Hole transport materials with high glass transition temperatures for highly stable organic light-emitting diodes. // *Thin Solid Films*. 2012. V. 520. №24. P. 7157–7163.
29. Goto D., Mohri M., Morimoto K., Mzhavia A., Adachi C. 100  $\mu\text{m}$ -Order Patterning of Organic Semiconductor Layers Using a Thermally Converted Precursor Technique and its Application to Organic Light Emitting Diodes. // *Adv. Opt. Mater.* 2014. V. 2. №2. P. 110–114.
30. Marqués P.S., Gasonoo A., Wolfe K., Chang C.Y., Welch G.C. New Generation of Benzidine Wide-Gap Conjugated Materials: Solution Processing a Classic Evaporated Scaffold. // *Chem. – A Eur. J.* 2023. V. 29. №40.
31. Lu Q., Zhang X., Cai W., Wang Y., Yang C., Chen Y., Zhang W., Zhang Z., Niu H., Wang W. Donor–acceptor conjugated polymers containing isoindigo block for novel multifunctional materials for electrochromic, resistance memory, and detector devices. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2019. V. 200. P. 109979.
32. Schwartz G., Ke T.-H., Wu C.-C., Walzer K., Leo K. Balanced ambipolar charge carrier mobility in mixed layers for application in hybrid white organic light-emitting diodes. // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93. №7.

33. Yathirajula R.B., Gupta R.K., Afroz M.A., Choudhury A., Baishya H., Iyer P.K. Dual-Hole-Transport-Layer-Facilitated Efficient Perovskite Light-Emitting Diode. // *Phys. status solidi*. 2023. V. 220. №24.
34. Chu T.-Y., Song O.-K. Hole mobility of N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl) benzidine investigated by using space-charge-limited currents. // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. №20.
35. Zhang S.T., Wang Z.J., Zhao J.M., Zhan Y.Q., Wu Y., Zhou Y.C., Ding X.M., Hou X.Y. Electron blocking and hole injection: The role of N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine in organic light-emitting devices. // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. №15. P. 2916–2918.
36. Schumann J., Kanitz A., Hartmann H. Synthesis and Characterization of Some Heterocyclic Analogues of N,N'-Perarylated Phenylene-1,4-diamines and Benzidines as a New Class of Hole Transport Materials. // *Synthesis (Stuttg)*. 2002. V. 2002. №09.
37. Moon Y.K., Jang H.J., Hwang S., Kang S., Kim S., Oh J., Lee S., Kim D., Lee J.Y., You Y. Modeling Electron-Transfer Degradation of Organic Light-Emitting Devices. // *Adv. Mater.* 2021. V. 33. №12.
38. Fáber R., Mielke G.F., Raptá P., Staško A., Nuyken O. Anodic Oxidation of Novel Hole-Transporting Materials Derived from Tetraarylbenzidines. Electrochemical and Spectroscopic Characterization. // *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 2000. V. 65. №9. P. 1403–1418.
39. Moorthy J.N., Venkatakrishnan P., Huang D.-F., Chow T.J. Blue light-emitting and hole-transporting amorphous molecular materials based on diarylaminobiphenyl-functionalized bimesitylenes. // *Chem. Commun.* 2008. №18. P. 2146.
40. Escalona Hernández V., Padilla-Martínez I.I., García R.A.V., Rodríguez M.A.V., Hernández-Ortiz O.J. Synthesis, and evaluation of photophysical properties of a potential DPP-derived photosensitizer for photodynamic therapy with D-A-D architecture. // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2024. V. 35. №1. P. 11.
41. Hu J., Jiang B., Gong Y., Liu Y., He G., Yuan W.Z., Wei C. A novel triphenylacrylonitrile based AIEgen for high contrast mechanchromism and bicolor electroluminescence. // *RSC Adv.* 2018. V. 8. №2. P. 710–716.
42. Heydari M., Mohammadi M., Baghestani E., Tajabadi F., Bowman A.R., Roose B., Forouzandeh M., Heidairamsheh M., Stranks S.D., Abdi Y., Taghavinia N. Charged defect healing by N, N'-di (naphthalene-1-yl)-N, N' diphenyl benzidine at the interface of CuInS<sub>2</sub> nanoparticle hole transporting materials in carbon-based halide perovskite solar cells. // *J. Power Sources*. 2023. V. 581. P. 233498.

43. Brar H.K., Thakur N., Brar S.S., Pathak D. Synthesis and characterization of N,N'-Di-1-naphthyl-N,N'-diphenylbenzidine as a hole-transporting layer (HTL) for Perovskite solar cell applications. // *Int. J. Mod. Phys. B*. 2024. V. 38. №05.
44. Chen J., Ma D. Single-layer organic memory devices based on N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87. №2.
45. Flores-Leonar M.M., Acosta-Tejada G., Laguna H.G., Amador-Bedolla C., Sánchez-Castellanos M., Ugalde-Saldivar V.M. Benzidine Derivatives as Electroactive Materials for Aqueous Organic Redox Flow Batteries. // *ACS Omega*. 2023. V. 8. №36. P. 32432–32443.
46. Zhao Y.-L., Chen Y., Wang M., Liu Y. Multi[2]rotaxanes with Gold Nanoparticles as Centers. // *Org. Lett.* 2006. V. 8. №7. P. 1267–1270.
47. Stopa B., Konieczny L., Piekarska B., Roterman I., Rybarska J., Skowronek M. Effect of self association of bis-ANS and bis-azo dyes on protein binding. // *Biochimie*. 1997. V. 79. №1. P. 23–26.
48. Bothra A., Bhattacharyya A., Mukhopadhyay C., Bhattacharyya K., Roy S. A Fluorescence Spectroscopic and Molecular Dynamics Study of bis-ANS/Protein Interaction. // *J. Biomol. Struct. Dyn.* 1998. V. 15. №5. P. 959–966.
49. Kamal M.Z., Ali J., Rao N.M. Binding of bis-ANS to *Bacillus subtilis* lipase: A combined computational and experimental investigation. // *Biochim. Biophys. Acta - Proteins Proteomics*. 2013. V. 1834. №8. P. 1501–1509.
50. Mozes E., Hunya A., Toth A., Ayaydin F., Penke B., Datki Z.L. A novel application of the fluorescent dye bis-ANS for labeling neurons in acute brain slices. // *Brain Res. Bull.* 2011. V. 86. №3–4. P. 217–221.
51. Sluchanko N.N., Slonimskiy Y.B., Shirshin E.A., Moldenhauer M., Friedrich T., Maksimov E.G. OCP–FRP protein complex topologies suggest a mechanism for controlling high light tolerance in cyanobacteria. // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. №1. P. 3869.
52. Datki Z., Olah Z., Macsai L., Pakaski M., Galik B., Mihaly G., Kalman J. Application of BisANS fluorescent dye for developing a novel protein assay. // *PLoS One* / ed. Gomes A. V. 2019. V. 14. №4. P. e0215863.
53. Jia S., Xing Z., Wang Q., Wang S., Chen Z. Poly (Aryl Amino Ketone/Sulfones) with Obvious Electrochromic Effect Prepared by One-Step Low-Cost and Facile Synthesis. // *Molecules*. 2023. V. 28. №14. P. 5297.

54. Xie G., Bojanowski N.M., Brosius V., Wiesner T., Rominger F., Freudenberg J., Bunz U.H.F. Stable N,N'-Diarylated Dihydrodiazacene Radical Cations. // *Chem. – A Eur. J.* 2021. V. 27. №6. P. 1976–1980.
55. Wu J.I., Wannere C.S., Mo Y., Schleyer P. von R., Bunz U.H.F. 4n  $\pi$  Electrons but Stable: N,N-Dihydrodiazapentacenes. // *J. Org. Chem.* 2009. V. 74. №11. P. 4343–4349.
56. Huang B., Kang H., Zhao X.-L., Yang H.-B., Shi X. Redox Properties of N,N' -Disubstituted Dihydrophenazine and Dihydrodibenzo[ a,c ]phenazine: The First Isolation of Their Crystalline Radical Cations and Dications. // *Cryst. Growth Des.* 2022. V. 22. №6. P. 3587–3593.
57. Lee M., Hong J., Lee B., Ku K., Lee S., Park C.B., Kang K. Multi-electron redox phenazine for ready-to-charge organic batteries. // *Green Chem.* 2017. V. 19. №13. P. 2980–2985.
58. Yu Z., Wang Y., Luo Z. Review on Redox-Active Organic Compounds for All-Organic Batteries. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2024. V. 63. №22. P. 9619–9630.
59. Dai G., He Y., Niu Z., He P., Zhang C., Zhao Y., Zhang X., Zhou H. A Dual-Ion Organic Symmetric Battery Constructed from Phenazine-Based Artificial Bipolar Molecules. // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2019. V. 58. №29. P. 9902–9906.
60. Obrezkov F.A., Ramezankhani V., Zhidkov I., Traven V.F., Kurmaev E.Z., Stevenson K.J., Troshin P.A. High-Energy and High-Power-Density Potassium Ion Batteries Using Dihydrophenazine-Based Polymer as Active Cathode Material. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2019. V. 10. №18. P. 5440–5445.
61. Kapaev R.R., Obrezkov F.A., Stevenson K.J., Troshin P.A. Metal-ion batteries meet supercapacitors: high capacity and high rate capability rechargeable batteries with organic cathodes and a Na/K alloy anode. // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. №78. P. 11758–11761.
62. Xu S., Dai H., Zhu S., Wu Y., Sun M., Chen Y., Fan K., Zhang C., Wang C., Hu W. A branched dihydrophenazine-based polymer as a cathode material to achieve dual-ion batteries with high energy and power density. // *eScience.* 2021. V. 1. №1. P. 60–68.
63. Huang L., Chen Y., Liu Y., Wu T., Li H., Ye J., Dai G., Zhang X., Zhao Y.  $\pi$ -Extended Dihydrophenazine-Based Polymeric Cathode Material for High-Performance Organic Batteries. // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020. V. 8. №48. P. 17868–17875.
64. Liu L., Li Y., Fu H., Guo X., Wan Q., Li W., Zhong Tang B., Wang Z. Stable aryl-armed dihydrophenazines-based radicals. // *Chem. Eng. J.* 2024. V. 496. P. 154156.
65. Wan Q., Li Y., Ding K., Xie Y., Fan J., Tong J., Zeng Z., Li Y., Zhao C., Wang Z., Tang B.Z.

- Aggregation Effect on Multiperformance Improvement in Aryl-Armed Phenazine-Based Emitters. // *J. Am. Chem. Soc.* 2023. V. 145. №3. P. 1607–1616.
66. Zheng Z., Dong Q., Gou L., Su J.-H., Huang J. Novel hole transport materials based on N,N'-disubstituted-dihydrophenazine derivatives for electroluminescent diodes. // *J. Mater. Chem. C.* 2014. V. 2. №46. P. 9858–9865.
  67. Bryden M.A., Zysman-Colman E. Organic thermally activated delayed fluorescence (TADF) compounds used in photocatalysis. // *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. №13. P. 7587–7680.
  68. Ni F., Zhang J., Zhou Y., Qiu L. Recent progress in stereoselective transformations enabled by thermally activated delayed fluorescence photocatalysts. // *Chem Catal.* 2024. V. 4. №5. P. 100915.
  69. Zhang J., Ma J., Zhang S., Lou X., Ding Y., Li Y., Xu M., Xie X., Jiao X., Dou X., Wang X., Tang B. Exploration of Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF)-Based Photoredox Catalyst To Establish the Mechanisms of Action for Photodynamic Therapy. // *ACS Nano.* 2023. V. 17. №23. P. 23430–23441.
  70. Ferraro V., Bizzarri C., Bräse S. Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) Materials Based on Earth-Abundant Transition Metal Complexes: Synthesis, Design and Applications. // *Adv. Sci.* 2024.
  71. Tao Y., Yuan K., Chen T., Xu P., Li H., Chen R., Zheng C., Zhang L., Huang W. Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Towards the Breakthrough of Organoelectronics. // *Adv. Mater.* 2014. V. 26. №47. P. 7931–7958.
  72. Wong M.Y., Zysman-Colman E. Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes. // *Adv. Mater.* 2017. V. 29. №22.
  73. Adachi C. Third-generation organic electroluminescence materials. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2014. V. 53. №6. P. 060101.
  74. Shi Y.-Z., Wu H., Wang K., Yu J., Ou X.-M., Zhang X.-H. Recent progress in thermally activated delayed fluorescence emitters for nondoped organic light-emitting diodes. // *Chem. Sci.* 2022. V. 13. №13. P. 3625–3651.
  75. Zhang Q., Li B., Huang S., Nomura H., Tanaka H., Adachi C. Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence. // *Nat. Photonics.* 2014. V. 8. №4. P. 326–332.
  76. Karthik D., Jung Y.H., Lee H., Hwang S., Seo B., Kim J., Han C.W., Kwon J.H. Acceptor–Donor–

- Acceptor-Type Orange-Red Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Realizing External Quantum Efficiency Over 30% with Low Efficiency Roll-Off. // *Adv. Mater.* 2021. V. 33. №18.
77. Lee J., Shizu K., Tanaka H., Nakanotani H., Yasuda T., Kaji H., Adachi C. Controlled emission colors and singlet-triplet energy gaps of dihydrophenazine-based thermally activated delayed fluorescence emitters. // *J. Mater. Chem. C.* 2015. V. 3. №10. P. 2175–2181.
  78. Zhao T., Jiang S., Tao X.-D., Yang M., Meng L., Chen X.-L., Lu C.-Z. Dihydrophenazine-derived thermally activated delayed fluorescence emitters for highly efficient orange and red organic light-emitting diodes. // *Dye. Pigment.* 2023. V. 211. P. 111065.
  79. Püschel D., Wiefermann J., Hédé S., Heinen T., Pfeifer L., Weingart O., Suta M., Müller T.J.J., Janiak C. Molecular design of phenazine-5,10-diyl-dibenzonitriles and the impact on their thermally activated delayed fluorescence properties. // *J. Mater. Chem. C.* 2023. V. 11. №26. P. 8982–8991.
  80. Im Y., Kim M., Cho Y.J., Seo J.-A., Yook K.S., Lee J.Y. Molecular Design Strategy of Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters. // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. №5. P. 1946–1963.
  81. Theriot J.C., Lim C.-H., Yang H., Ryan M.D., Musgrave C.B., Miyake G.M. Organocatalyzed atom transfer radical polymerization driven by visible light. // *Science (80-. ).* 2016. V. 352. №6289. P. 1082–1086.
  82. Corbin D.A., Puffer K.O., Chism K.A., Cole J.P., Theriot J.C., McCarthy B.G., Buss B.L., Lim C.-H., Lincoln S.R., Newell B.S., Miyake G.M. Radical Addition to N,N-Diaryl Dihydrophenazine Photoredox Catalysts and Implications in Photoinduced Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization. // *Macromolecules.* 2021. V. 54. №10. P. 4507–4516.
  83. Corbin D.A., McCarthy B.G., van de Lindt Z., Miyake G.M. Radical Cations of Phenoxazine and Dihydrophenazine Photoredox Catalysts and Their Role as Deactivators in Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization. // *Macromolecules.* 2021. V. 54. №10. P. 4726–4738.
  84. Puffer K.O., Corbin D.A., Miyake G.M. Impact of Alkyl Core Substitution Kinetics in Diaryl Dihydrophenazine Photoredox Catalysts on Properties and Performance in O-ATRP. // *ACS Catal.* 2023. V. 13. №21. P. 14042–14051.
  85. Lim C.-H., Ryan M.D., McCarthy B.G., Theriot J.C., Sartor S.M., Damrauer N.H., Musgrave C.B., Miyake G.M. Intramolecular Charge Transfer and Ion Pairing in N,N -Diaryl Dihydrophenazine Photoredox Catalysts for Efficient Organocatalyzed Atom Transfer Radical

- Polymerization. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. №1. P. 348–355.
86. Tsarevsky N. V., Matyjaszewski K. “Green” Atom Transfer Radical Polymerization: From Process Design to Preparation of Well-Defined Environmentally Friendly Polymeric Materials. // Chem. Rev. 2007. V. 107. №6. P. 2270–2299.
  87. Du Y., Pearson R.M., Lim C.H., Sartor S.M., Ryan M.D., Yang H., Damrauer N.H., Miyake G.M. Strongly Reducing, Visible-Light Organic Photoredox Catalysts as Sustainable Alternatives to Precious Metals. // Chem. – A Eur. J. John Wiley & Sons, Ltd. 2017. V. 23. №46. P. 10962–10968.
  88. Weerasooriya R.B., Drummer M.C., Phelan B.T., Gesiorski J.L., Sprague-Klein E.A., Chen L.X., Glusac K.D. Toward Metal-free Photocatalysis: Photochemical Regeneration of Organic Hydride Donors Using Phenazine-Based Photosensitizers. // J. Phys. Chem. C. 2022. V. 126. №42. P. 17816–17825.
  89. Breuer E., Aurich H.G., Nielsen A. Nitrones, Nitronates and Nitroxides (1989). Wiley. 1989.
  90. Karoui H., Moigne F. Le, Ouari O., Tordo P. Nitroxide Radicals: Properties, Synthesis and Applications // Stable Radicals / ed. Hicks R.G. Wiley. 2010. P. 173–229.
  91. Likhtenshtein G.I., Yamauchi J., Nakatsuji S., Smirnov A.I., Tamura R. Nitroxides. Applications in Chemistry, Biomedicine, and Materials Science. WILEY-VCH. 2008.
  92. Wei X., Pan W., Duan W., Hollas A., Yang Z., Li B., Nie Z., Liu J., Reed D., Wang W., Sprenkle V. Materials and Systems for Organic Redox Flow Batteries: Status and Challenges. // ACS Energy Lett. 2017. V. 2. №9. P. 2187–2204.
  93. Liu Y., Goulet M.-A., Tong L., Liu Y., Ji Y., Wu L., Gordon R.G., Aziz M.J., Yang Z., Xu T. A Long-Lifetime All-Organic Aqueous Flow Battery Utilizing TMAP-TEMPO Radical. // Chem. 2019. V. 5. №7. P. 1861–1870.
  94. Karoui H., Moigne F. Le, Ouari O., Tordo P. Nitroxide Radicals: Properties, Synthesis and Applications // Stable radicals: fundamentals and applied aspects of odd-electron compounds / ed. Hicks R.G. Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons Ltd. 2010. P. 173–230.
  95. Yoshino T., Nishida S., Sato K., Nakazawa S., Rahimi R.D., Toyota K., Shiomi D., Morita Y., Kitagawa M., Takui T. ESR and <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F-ENDOR/TRIPLE Study of Fluorinated Diphenylnitroxides as Synthetic Bus Spin-Qubit Radicals with Client Qubits in Solution. // J. Phys. Chem. Lett. American Chemical Society. 2011. V. 2. №5. P. 449–453.
  96. Coronado E., Epstein A. Molecular spintronics and quantum computing. // J. Mater. Chem. The



- Royal Society of Chemistry. 2009. V. 19. №12. P. 1670–1671.
97. Mitchell J.B., Samuni A., Krishna M.C., DeGraff W.G., Ahn M.S., Samuni U., Russo A. Biologically active metal-independent superoxide dismutase mimics. // *Biochemistry*. American Chemical Society. 1990. V. 29. №11. P. 2802–2807.
  98. Krishna M.C., DeGraff W., Hankovszky O.H., Sár C.P., Kálai T., Jekő J., Russo A., Mitchell J.B., Hideg K. Studies of Structure–Activity Relationship of Nitroxide Free Radicals and Their Precursors as Modifiers Against Oxidative Damage. // *J. Med. Chem.* American Chemical Society. 1998. V. 41. №18. P. 3477–3492.
  99. Goldstein S., Samuni A., Hideg K., Merenyi G. Structure - Activity relationship of cyclic nitroxides as SOD mimics and scavengers of nitrogen dioxide and carbonate radicals. // *J. Phys. Chem. A*. American Chemical Society . 2006. V. 110. №10. P. 3679–3685.
  100. Hodgson J.L., Namazian M., Bottle S.E., Coote M.L. One-Electron Oxidation and Reduction Potentials of Nitroxide Antioxidants: A Theoretical Study. // *J. Phys. Chem. A*. American Chemical Society. 2007. V. 111. №51. P. 13595–13605.
  101. Goldstein S., Merenyi G., Russo A., Samuni A. The role of oxoammonium cation in the SOD-mimic activity of cyclic nitroxides. // *J. Am. Chem. Soc.* American Chemical Society . 2003. V. 125. №3. P. 789–795.
  102. Sheldon R.A., Arends I.W.C.E. Organocatalytic Oxidations Mediated by Nitroxyl Radicals. // *Adv. Synth. Catal.* WILEY-VCH Verlag. 2004. V. 346. №9–10. P. 1051–1071.
  103. Vogler T., Studer A. Applications of TEMPO in Synthesis. // *Synthesis (Stuttg)*. 11.06.2008. 2008. V. 2008. №13. P. 1979–1993.
  104. Bobbitt J.M., Brückner C., Merbouh N. Oxoammonium- and Nitroxide-Catalyzed Oxidations of Alcohols // *Organic Reactions*. John Wiley & Sons, Inc. 2004.
  105. Ciriminna R., Pagliaro M. Industrial Oxidations with Organocatalyst TEMPO and Its Derivatives. // *Org. Process Res. Dev.* American Chemical Society. 2010. V. 14. №1. P. 245–251.
  106. Tebben L., Studer A. Nitroxides: Applications in Synthesis and in Polymer Chemistry. // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2011. V. 50. №22. P. 5034–5068.
  107. Ciriminna R., Ghahremani M., Karimi B., Pagliaro M. Electrochemical Alcohol Oxidation Mediated by TEMPO-like Nitroxyl Radicals. // *ChemistryOpen*. 2017. V. 6. №1. P. 5–10.
  108. He X., Shen Z., Mo W., Sun N., Hu B., Hu X. TEMPO-tert-Butyl Nitrite: An Efficient Catalytic

- System for Aerobic Oxidation of Alcohols. // *Adv. Synth. Catal.* WILEY-VCH Verlag. 2009. V. 351. №1–2. P. 89–92.
109. Wertz S., Studer A. Hydroxylamine as a Source for Nitric Oxide in Metal-Free 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine N-Oxyl Radical (TEMPO) Catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols. // *Adv. Synth. Catal.* WILEY-VCH Verlag. 2011. V. 353. №1. P. 69–72.
110. Hoover J.M., Stahl S.S. Highly Practical Copper(I)/TEMPO Catalyst System for Chemoselective Aerobic Oxidation of Primary Alcohols. // *J. Am. Chem. Soc.* American Chemical Society. 2011. V. 133. №42. P. 16901–16910.
111. Anelli P.L., Banfi S., Montanari F., Quici S. Oxidation of diols with alkali hypochlorites catalyzed by oxammonium salts under two-phase conditions. // *J. Org. Chem.* American Chemical Society. 1989. V. 54. №12. P. 2970–2972.
112. Shibuya M., Tomizawa M., Suzuki I., Iwabuchi Y. 2-Azaadamantane N-oxyl (AZADO) and 1-Me-AZADO: Highly efficient organocatalysts for oxidation of alcohols. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. №26. P. 8412–8413.
113. Bolm C., Magnus A.S., Hildebrand J.P. Catalytic Synthesis of Aldehydes and Ketones under Mild Conditions Using TEMPO/Oxone. // *Org. Lett.* American Chemical Society. 2000. V. 2. №8. P. 1173–1175.
114. Miller R.A., Hoerrner R.S. Iodine as a Chemoselective Reoxidant of TEMPO: Application to the Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones. // *Org. Lett.* American Chemical Society. 2003. V. 5. №3. P. 285–287.
115. De Mico A., Margarita R., Parlanti L., Vescovi A., Piancatelli G. A Versatile and Highly Selective Hypervalent Iodine (III)/2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy-Mediated Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds. // *J. Org. Chem.* American Chemical Society. 1997. V. 62. №20. P. 6974–6977.
116. Krinitskaya L.A., Volodarskii L.B. Oxidation of di-tert-alkylhydroxylamines to nitroxide radicals by nitrous acid. // *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* 1983. V. 32. №2. P. 352–355.
117. Piloty O., Schwerin B.G. Ueber die Existenz von Derivaten des vierwerthigen Stickstoffs. // *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft.* WILEY-VCH Verlag. 1901. V. 34. №2. P. 2354–2367.
118. Hoffmann A.K., Henderson A.T. A new stable free radical: di-t-butyl nitroxide. // *J. Am. Chem. Soc.* 1961. V. 83. №22. P. 4671–4672.
119. Berti C. A New Route to Symmetric Diarylnitroxyls. // *Synthesis (Stuttg.)*. 1983. V. 1983. №10.

P. 793–794.

120. Nakahara K., Iwasa S., Iriyama J., Morioka Y., Suguro M., Satoh M., Cairns E.J. Electrochemical and spectroscopic measurements for stable nitroxyl radicals. // *Electrochim. Acta*. 2006. V. 52. №3. P. 921–927.
121. Toda T., Mori E., Murayama K. Studies on Stable Free Radicals. IX. Peroxy Acid Oxidation of Hindered Secondary Amines to Nitroxide Radicals // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1972. V. 45. №6. P. 1904–1908.
122. 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.
123. Kanegawa S., Karasawa S., Maeyama M., Nakano M., Koga N. Crystal Design of Monometallic Single-Molecule Magnets Consisting of Cobalt-Aminoxyl Heterospins. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. №10. P. 3079–3094.
124. Golubev V.A., Sen' V.D. Preparative syntheses of bis(4-tert-butylphenyl)aminoxyl. // *Russ. J. Org. Chem.* 2013. V. 49. №4. P. 555–558.
125. Rajca A., Vale M., Rajca S. Diarylnitroxide diradicals: Low-temperature oxidation of diarylamines to nitroxides. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. №28. P. 9099–9105.
126. Kalashnikova L.A., Neiman M.B., Rozantsev E.G., Skripko L.A. Fine structure of E.P.R. spectra of some aromatic derivatives of nitrogen oxide. // *Zh. Org. Khim.* 1966. V. 2. P. 1529.
127. Rajca A., Shiraishi K., Boratynski P.J., Pink M., Miyasaka M., Rajca S. Oxidation of annelated diarylamines: Analysis of reaction pathways to nitroxide diradical and spirocyclic products. // *J. Org. Chem.* 2011. V. 76. №20. P. 8447–8457.
128. 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. Elsevier Srl*. 2016. V. 26. №6. P. 535–537.
129. Levitskiy O.A., Eremin D.B., Bogdanov A. V, Magdesieva T. V. Twisted Diarylnitroxides: An Efficient Route for Radical Stabilization. // *European J. Org. Chem. John Wiley & Sons, Ltd*. 2017. V. 2017. №32. P. 4726–4735.
130. Wieland H., Roth K. Weitere Untersuchungen über Derivate des vierwertigen Stickstoffs. // *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser)*. 1920. V. 53. №2. P. 210–230.

131. FORRESTER A.R., THOMSON R.H. Stable Nitroxide Radicals. // *Nature*. 1964. V. 203. №4940. P. 74–75.
132. Wieland H., Offenbächer M. Diphenylstickstoffoxyd, ein neues organisches Radikal mit vierwertigem Stickstoff. // *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*. 1914. V. 47. №2. P. 2111–2115.
133. Levitskiy O.A., Sentyurin V. V., Magdesieva T. V. Twisting of diarylnitroxides: An efficient tool for redox tuning. // *Electrochim. Acta*. Pergamon. 2018. V. 260. P. 459–467.
134. Chen Z.X., Li Y., Huang F. Persistent and Stable Organic Radicals: Design, Synthesis, and Applications. // *Chem*. 2021. V. 7. №2. P. 288–332.
135. 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.
136. Loomans B.I., Bottle S.E., Blinco J.P. Bipolar Isoindoline Nitroxide for Nonaqueous Symmetrical Redox Flow Battery. // *Batter. Supercaps*. 2023. V. 6. №6.
137. 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.* 2017. V. 9. №1. P. e340–e340.
138. Nie J., Yang D., Tang X., Zhang L., Ni Z., Gui X. A new pyrene-based tert-butyl nitroxide radical “off-on” fluorescent probe for H<sub>2</sub>S detection in living cells. // *Dye. Pigment*. 2019. V. 170. P. 107644.
139. Suga T., Pu Y.-J., Kasatori S., Nishide H. Cathode- and Anode-Active Poly(nitroxylstyrene)s for Rechargeable Batteries: p- and n-Type Redox Switching via Substituent Effects. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. №9. P. 3167–3173.
140. Jähnert T., Janoschka T., Hager M.D., Schubert U.S. Polymers with n-type nitroxide side groups: Synthesis and electrochemical characterization. // *Eur. Polym. J.* 2014. V. 61. P. 105–112.
141. Kütt A., Tshepelevitsh S., Saame J., Lõkov M., Kaljurand I., Selberg S., Leito I. Strengths of Acids in Acetonitrile. // *European J. Org. Chem.* 2021. V. 2021. №9. P. 1407–1419.
142. Yan M., Kawamata Y., Baran P.S. Synthetic Organic Electrochemical Methods since 2000: On the Verge of a Renaissance. // *Chem. Rev. American Chemical Society*. 2017. V. 117. №21. P. 13230–13319.

143. Zhang W., Hong N., Song L., Fu N. Reaching the Full Potential of Electroorganic Synthesis by Paired Electrolysis. // Chem. Rec. John Wiley & Sons, Ltd. 2021. V. 21. №9. P. 2574–2584.
144. Sarhan A.A.O., Bolm C. Iron(III) chloride in oxidative C–C coupling reactions. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. №9. P. 2730.
145. Sasaki S., Drummen G.P.C., Konishi G. Recent advances in twisted intramolecular charge transfer (TICT) fluorescence and related phenomena in materials chemistry. // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. №14. P. 2731–2743.
146. Yang Z., Mao Z., Xie Z., Zhang Y., Liu S., Zhao J., Xu J., Chi Z., Aldred M.P. Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials. // Chem. Soc. Rev. The Royal Society of Chemistry. 2017. V. 46. №3. P. 915–1016.
147. Cabanero D.C., Rovis T. Low-energy photoredox catalysis. // Nat. Rev. Chem. 2024.
148. Kwon K., Simons R.T., Nandakumar M., Roizen J.L. Strategies to Generate Nitrogen-centered Radicals That May Rely on Photoredox Catalysis: Development in Reaction Methodology and Applications in Organic Synthesis. // Chem. Rev. 2022. V. 122. №2. P. 2353–2428.
149. Kong W., Yu C., An H., Song Q. Photoredox-Catalyzed Decarboxylative Alkylation of Silyl Enol Ethers To Synthesize Functionalized Aryl Alkyl Ketones. // Org. Lett. 2018. V. 20. №2. P. 349–352.
150. Chan A.Y., Perry I.B., Bissonnette N.B., Buksh B.F., Edwards G.A., Frye L.I., Garry O.L., Lavagnino M.N., Li B.X., Liang Y., Mao E., Millet A., Oakley J. V., Reed N.L., Sakai H.A., Seath C.P., MacMillan D.W.C. Metallaphotoredox: The Merger of Photoredox and Transition Metal Catalysis. // Chem. Rev. American Chemical Society. 2022. V. 122. №2. P. 1485–1542.
151. Corcoran E.B., Pirnot M.T., Lin S., Dreher S.D., DiRocco D.A., Davies I.W., Buchwald S.L., Macmillan D.W.C. Aryl amination using ligand-free Ni(II) salts and photoredox catalysis. // Science (80-. ). American Association for the Advancement of Science. 2016. V. 353. №6296. P. 279–283.
152. Key R.J., Vannucci A.K. Nickel Dual Photoredox Catalysis for the Synthesis of Aryl Amines. // Organometallics. American Chemical Society. 2018. V. 37. №9. P. 1468–1472.
153. Oderinde M.S., Jones N.H., Juneau A., Frenette M., Aquila B., Tentarelli S., Robbins D.W., Johannes J.W. Highly Chemoselective Iridium Photoredox and Nickel Catalysis for the Cross-Coupling of Primary Aryl Amines with Aryl Halides. // Angew. Chemie Int. Ed. 2016. V. 55. №42. P. 13219–13223.

154. Wilson J.C., Boyd M.J., Giroux S., Bandarage U.K. Application of a Dual Catalytic Nickel/Iridium-Based Photoredox Reaction to Synthesize 2-Alkyl- N-Arylindoles in a Continuous Flow. // *J. Org. Chem. American Chemical Society*. 2020. V. 85. №19. P. 12644–12656.
155. Escobar R.A., Johannes J.W. A Unified and Practical Method for Carbon–Heteroatom Cross-Coupling using Nickel/Photo Dual Catalysis. // *Chem. – A Eur. J. John Wiley & Sons, Ltd*. 2020. V. 26. №23. P. 5168–5173.
156. Till N.A., Tian L., Dong Z., Scholes G.D., MacMillan D.W.C. Mechanistic Analysis of Metallaphotoredox C–N Coupling: Photocatalysis Initiates and Perpetuates Ni(I)/Ni(III) Coupling Activity. // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*. 2020. V. 142. №37. P. 15830–15841.
157. Key R.J., Vannucci A.K. Nickel Dual Photoredox Catalysis for the Synthesis of Aryl Amines. // *Organometallics*. 2018. V. 37. №9. P. 1468–1472.
158. Qi Z.-H., Ma J. Dual Role of a Photocatalyst: Generation of Ni(0) Catalyst and Promotion of Catalytic C–N Bond Formation. // *ACS Catal*. 2018. V. 8. №2. P. 1456–1463.
159. Li R.-H., Zhu B., Wang S., Geng Y., Yan L.-K., Su Z.-M., Yao L.-S., Zhong R.-L., Guan W. Theoretical mechanistic study of metallaphotoredox catalysis: C–N cross-coupling via Ni( ii )-mediated  $\sigma$ -bond metathesis. // *Org. Chem. Front*. 2020. V. 7. №16. P. 2168–2178.
160. Singh J., Singh N., Sharma A. Visible Light Induced Photocatalyst-Free C–X (X=B, C, O, P,S, Se) Bond Formation of Aryl Halides. // *Adv. Synth. Catal*. 2024. V. 366. №8. P. 1719–1737.
161. Fohn N.A., Gao Y., Sproules S., Nichol G.S., Brennan C.M., Robinson A.J., Lloyd-Jones G.C. Kinetics and Mechanism of PPh<sub>3</sub>/Ni-Catalyzed, Zn-Mediated, Aryl Chloride Homocoupling: Antagonistic Effects of ZnCl<sub>2</sub>/Cl<sup>–</sup>. // *J. Am. Chem. Soc*. 2024. V. 146. №43. P. 29913–29927.
162. Levitskiy O.A., Magdesieva T. V. Computational electrochemistry of diarylnitroxides. // *Mendeleev Commun. Elsevier*. 2018. V. 28. №2. P. 187–189.
163. Bogdanov A., Levitskiy O., Vorobiev A., Magdesieva T. Stability of twisted diarylnitroxides: Photochemical tests. // *Tetrahedron Lett. Pergamon*. 2018. V. 59. №32. P. 3124–3127.
164. Magdesieva T. V, Levitskiy O.A. Molecular design of stable diarylnitroxides. // *Russ. Chem. Rev*. 2018. V. 87. №7. P. 707–725.
165. Magdesieva T. Ambipolar diarylnitroxides: Molecular design and electrochemical testing. // *Electrochem. Sci. Adv*. 2022. V. 2. №6.

166. Peterson P.W., Shevchenko N., Alabugin I. V. “Stereo-electronic Umpolung”: Converting a p-Donor into a  $\sigma$ -Acceptor via Electron Injection and a Conformational Change. // *Org. Lett.* 2013. V. 15. №9. P. 2238–2241.
167. Alabugin I. V. *Stereo-electronic Effects* // *Stereo-electronic Effects*. John Wiley & Sons, Ltd. 2016.
168. Suzuki R., Tada R., Miura Y., Yoshioka N. Synthesis and physicochemical properties of methoxy-substituted diphenyldihydroacridine and its Si and Ge bridged analogues and corresponding nitroxide radical derivatives. // *J. Mol. Struct. Elsevier*. 2016. V. 1106. P. 399–406.
169. *Electroanalytical Methods // Guide to Experiments and Application*, 2nd ed. / ed. Scholz F. Springer. 2010. 84 p.
170. Gross H., Keitel I. Zur Darstellung von N-Hydroxyphthalimid und N-Hydroxysuccinimid. // *J. für Prakt. Chemie*. 1969. V. 311. №4. P. 692–693.
171. Bogdanov A. V., Vorobiev A.K. Orientation order and rotation mobility of nitroxide biradicals determined by quantitative simulation of EPR spectra. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. №45. P. 31144–31153.
172. PhotoFlowReactorControl [Electronic resource]. URL: <https://github.com/DulovDmitry/PhotoFlowReactorControl>.
173. AvantesControl [Electronic resource]. URL: <https://github.com/DulovDmitry/AvantesControl>.
174. Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C. The ORCA quantum chemistry program package. // *J. Chem. Phys. AIP Publishing LLC*. 2020. V. 152. №22. P. 224108.
175. Neese F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0. // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* John Wiley & Sons, Ltd. 2022. V. 12. №5. P. e1606.
176. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. // *Phys. Rev. Lett. American Physical Society*. 1996. V. 77. №18. P. 3865–3868.
177. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. // *J. Comput. Chem.* John Wiley & Sons, Ltd. 2011. V. 32. №7. P. 1456–1465.
178. 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. P. 054107.
179. 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.

180. Grimme S. Supramolecular Binding Thermodynamics by Dispersion-Corrected Density Functional Theory. // Chem. – A Eur. J. John Wiley & Sons, Ltd. 2012. V. 18. №32. P. 9955–9964.
181. Lu T., Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. // J. Comput. Chem. John Wiley & Sons, Ltd. 2012. V. 33. №5. P. 580–592.
182. Nikolaienko T.Y., Bulavin L.A., Hovorun D.M. JANPA: An open source cross-platform implementation of the Natural Population Analysis on the Java platform. // Comput. Theor. Chem. Elsevier. 2014. V. 1050. P. 15–22.
183. Nikolaienko T.Y., Bulavin L.A. Localized orbitals for optimal decomposition of molecular properties. // Int. J. Quantum Chem. John Wiley & Sons, Ltd. 2019. V. 119. №3. P. e25798.
184. Levitskiy O.A., Grishin Y.K., Sentyurin V. V., Magdesieva T. V. Copper-Assisted Amination of Boronic Acids for Synthesis of Bulky Diarylamines: Experimental and DFT Study. // Chem. - A Eur. J. 2017. V. 23. №51. P. 12575–12584.
185. Ding X., Huang M., Yi Z., Du D., Zhu X., Wan Y. Room-Temperature CuI-Catalyzed Amination of Aryl Iodides and Aryl Bromides. // J. Org. Chem. 2017. V. 82. №10. P. 5416–5423.
186. Kudisch M., Lim C.-H., Thordarson P., Miyake G.M. Energy Transfer to Ni-Amine Complexes in Dual Catalytic, Light-Driven C–N Cross-Coupling Reactions. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. №49. P. 19479–19486.
187. Wexler R.P., Nuhant P., Senter T.J., Gale-Day Z.J. Electrochemically Enabled Chan–Lam Couplings of Aryl Boronic Acids and Anilines. // Org. Lett. 2019. V. 21. №12. P. 4540–4543.
188. Chen W., Chen K., Chen W., Liu M., Wu H. Well-Designed N -Heterocyclic Carbene Ligands for Palladium-Catalyzed Denitrative C–N Coupling of Nitroarenes with Amines. // ACS Catal. 2019. V. 9. №9. P. 8110–8115.
189. Levitskiy O.A., Dulov D.A., Bogdanov A. V., Grishin Y.K., Nefedov S.E., Magdesieva T. V. Chameleonic Behavior of the  $\alpha$ -Methylcyclopropyl Group and Its Through-Space Interactions: A Route to Stabilized Three Redox States in Diarylnitroxides. // Chem. - A Eur. J. 2020. V. 26. №30. P. 6793–6804.
190. Levitskiy O.A., Magdesieva T. V. Amination of Aryl Boronic Acids with Alkyl nitrites: A Convenient Complement to Cu-Promoted Reductive Amination. // Org. Lett. 2019. V. 21. №24. P. 10028–10032.



191. Manna K., Ganguly T., Baitalik S., Jana R. Visible-Light- and PPh<sub>3</sub>-Mediated Direct C–N Coupling of Nitroarenes and Boronic Acids at Ambient Temperature. // *Org. Lett.* 2021. V. 23. №21. P. 8634–8639.
192. Wang H., Zhao H., Chen S., Bai L., Su Z., Wu Y. Effective Synthesis of Ladder-type Oligo( *p*-aniline)s and Poly( *p*-aniline)s via Intramolecular S<sub>N</sub>Ar Reaction. // *Org. Lett.* 2021. V. 23. №6. P. 2217–2221.
193. Lam P.Y.S., Deudon S., Averill K.M., Li R., He M.Y., DeShong P., Clark C.G. Copper-Promoted C–N Bond Cross-Coupling with Hypervalent Aryl Siloxanes and Room-Temperature N-Arylation with Aryl Iodide. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. №31. P. 7600–7601.
194. Xu S., Guo H., Liu Y., Chang W., Feng J., He X., Zhang Z. Rh(I)-Catalyzed Coupling of Azides with Boronic Acids Under Neutral Conditions. // *Org. Lett.* 2022. V. 24. №30. P. 5546–5551.
195. Khadra A., Mayer S., Organ M.G. Pd-PEPPSI-IPent Cl: A Useful Catalyst for the Coupling of 2-Aminopyridine Derivatives. // *Chem. - A Eur. J.* 2017. V. 23. №13. P. 3206–3212.
196. Hoshimoto Y., Kinoshita T., Hazra S., Ohashi M., Ogoshi S. Main-Group-Catalyzed Reductive Alkylation of Multiply Substituted Amines with Aldehydes Using H<sub>2</sub>. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. №23. P. 7292–7300.