

РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 12*H*-ХИНОКСАЛИНО[2,3-*b*]ФЕНОКСАЗИНОВ С π -АКЦЕПТОРАМИ

© 2024 г. Е. П. Ивахненко^{1,*}, П. А. Князев¹, Н. И. Макарова¹, О. П. Демидов²,
А. Г. Стариков¹, В. И. Минкин¹

¹ Научно-исследовательский институт физической и органической химии, Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, 344091 Россия

² Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, 355017 Россия

*e-mail: ivakhnenko@sfedu.ru

Поступило в редакцию 4 декабря 2023 г.

После доработки 18 января 2024 г.

Принято к печати 17 марта 2024 г.

На примерах взаимодействия 2,4-ди-(*трет*-бутил)-12-(4-метоксифенил)-10-метокси-12*H*-хиноксалино[2,3-*b*]феноксазина с π -электронными акцепторами [тетрацианохинодиметаном и 3,6-ди-(*трет*-бутил)-*о*-хиноном] показано, что производные этой N,O-пентагетероциклической системы являются эффективными электронодонорами, в мягких условиях реализующими реакции электронного переноса с образованием устойчивых катион- и анион-радикальных структур.

Ключевые слова: хиноксалино[2,3-*b*]феноксазины, ион-радикалы, тетрацианохинодиметан, спектроскопия ЭПР, молекулярная структура

DOI: 10.31857/S0044460X24020072, **EDN:** GVAIUD

ВВЕДЕНИЕ

Полициклические N,O-гетеропентаценовые структуры, проявляющие свойства полевых органических транзисторов *n*-типа [1], эффективных люминофоров [2] и красителей-сенситизаторов-важнейших компонентов всех типов солнечных ячеек [3, 4] привлекли к себе значительное внимание исследователей. Ранее нами был разработан удобный метод синтеза и изучены оптоэлектронные и электрохимические свойства производных 14*H*- и 12*H*-хиноксалино[2,3-*b*]феноксазиновых (QOPO) систем, на основе которых были получены солнечные ячейки типа ВНЖ с объемным гетеропереходом с КПД (Power Conversion Efficiency) 2.43% [5]. При совершенствовании составов и конструкций органических солнечных ячеек, направленных на

увеличение их КПД, достигших уже 18% [6], недавно было обращено внимание также на использование комплексов переноса заряда, образуемых красителями-сенситизаторами с π -акцепторами [7, 8]. При поглощении квантов солнечного света эти комплексы претерпевают реакцию электронного переноса и образуют стабильные (D^+/A^-)-структуры, необходимые для генерации тока и возникающие в стандартных ячейках, исходя из первичных возбужденных состояний – экситонов (DA)* [9]. В настоящей работе поставлена задача изучить взаимодействие одного из ранее синтезированных нами QOPO, 2,4-ди-(*трет*-бутил)-10-метокси-12-(4-метоксифенил)-12*H*-хиноксалино[2,3-*b*]феноксазина **1**, с сильными π -электроноакцепторами – тетрацианохинодиметаном (TCNQ) и 3,6-ди-(*трет*-бутил)-*о*-хиноном.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция 2,4-ди-(*tert*-бутил)-10-метокси-12-(4-метоксифенил)-12*H*-хиноксалино[2,3-*b*]феноксазина **1** с тетрацианхинодиметаном протекает гладко в растворе хлороформа в аэробных условиях при комнатной температуре при добавлении каталитических количеств концентрированной соляной кислоты и ведет к получению солеобразного комплекса переноса заряда (КПЗ) типа $D^+/A^{\cdot-}$ **2** (схема 1). В КПЗ $I^{\cdot+}/TCNQ^{\cdot-}$, образующемся на первой стадии реакции, исходный донорный лиганд QOPO находится в форме катион-радикала, который при осуществлении реакции в присутствии кислорода воздуха быстро окисляется до катиона в составе комплекса **2**.

Анион-радикальная структура продукта реакции подтверждается данными спектров ЭПР комплекса **2** в растворе хлороформа (рис. 1), фиксирующих СТС спектра, образованную в результате взаимодействия неспаренного электрона с четырьмя эквивалентными атомами азота ($I = 1$) и четырьмя эквивалентными атомами водорода ($I = 1/2$). что свидетельствует о существовании TCNQ в комплексе в виде анион-радикала [10].

Строение ионного комплекса **2** подтверждено с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 2, табл. 1, 2). Образование комплекса сопровождается протонированием его донорного компонента, сохраняющего характерную для исходного хиноксалинофеноксазина [5] практически плоскую

Схема 1.

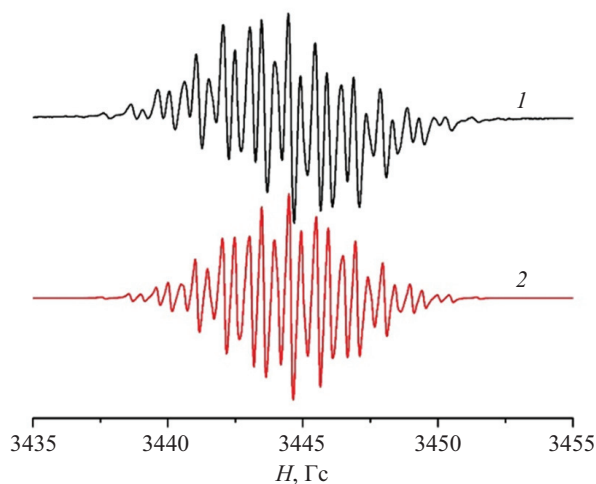
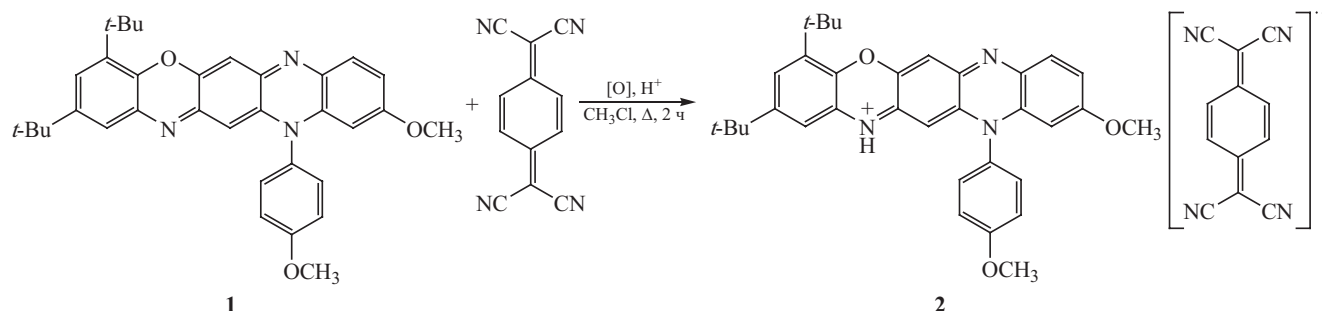


Рис. 1. Экспериментальный (1) и теоретический (2) спектры ЭПР анион-радикала TCNQ в комплексе **2** ($CHCl_3$, $g = 2.000$, $a^{4N} = 1.05$ Гс, $a^{4H} = 1.46$ Гс).

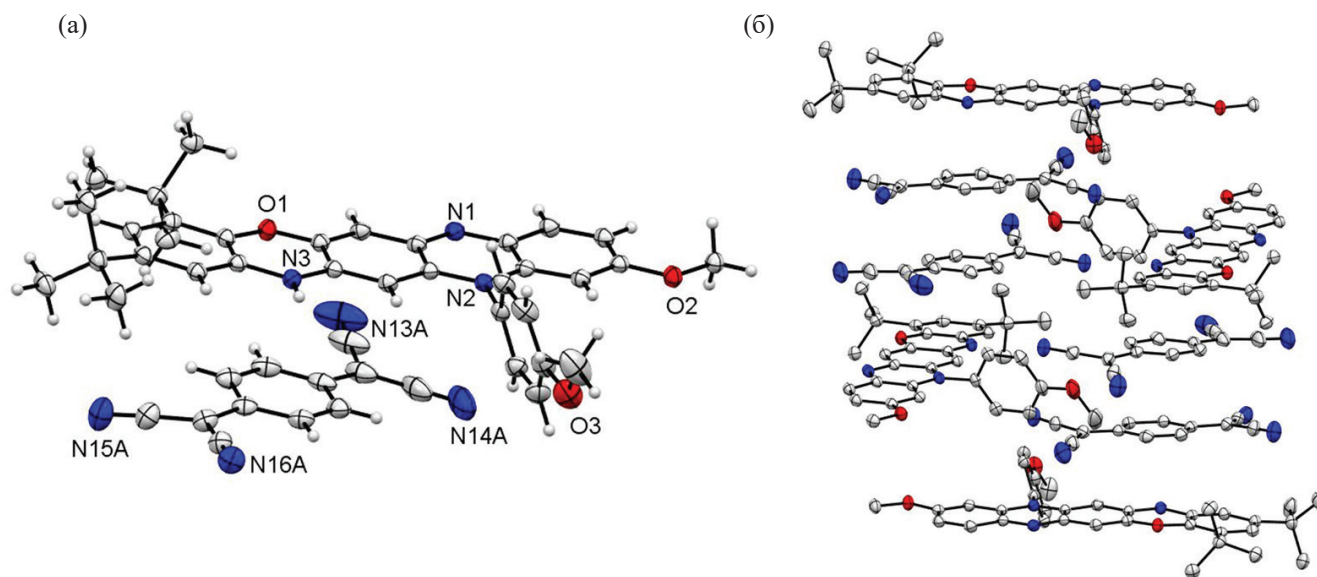


Рис. 2. Молекулярное строение комплекса **2** (а) и упаковка в кристалле (б).

Таблица 1. Основные кристаллографические параметры комплекса **2**.

Параметр	2
Брутто-формула	$C_{34}H_{36}N_3O_3$, $C_{12}H_4N_4$
Молекулярная масса	738.85
T , К	100.01(11)
Кристаллическая система	Триклинная
Пространственная группа	$P-1$
Z	4
a , Å	15.5032(3)
b , Å	15.6528(3)
c , Å	19.1975(3)
α , град	70.173(2)
β , град	73.352(2)
γ , град	73.249(2)
V , Å ³	4103.37(15)
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1.196
μ , мм ⁻¹	0.613
$F(000)$	1556
$2\theta_{\text{max}}$, град	75.6680
Число измеренных отражений	87957
Число независимых отражений	17097
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	15302
Количество уточняемых параметров	1025
R_1	0.0411
wR_2	0.1101
GOF	1.022
Остаточная электронная плотность ($\rho_{\text{min}}/\rho_{\text{max}}$), е/Å ³	-0.276/0.395

Таблица 2. Длины связей и валентные углы в комплексе 2.

Длина связи, Å			
O ¹ –C ⁶	1.3624(13)	N ³ –C ¹⁷	1.3356(14)
O ¹ –C ⁵	1.3913(13)	N ³ –C ¹⁸	1.3941(14)
N ¹ –C ⁹	1.3580(15)	N ³ –H ³	0.8800
N ¹ –C ⁸	1.3210(14)	N ^{13A} –C ^{9A}	1.148(3)
N ² –C ¹⁴	1.3915(14)	N ^{14A} –C ^{8A}	1.161(3)
N ² –C ¹⁵	1.3708(14)	N ^{15A} –C ^{12A}	1.154(2)
N ² –C ²⁸	1.4533(14)	N ^{16A} –C ^{11A}	1.1477(17)
Валентный угол, град			
C ⁶ O ¹ C ⁵	120.00(9)	C ¹⁵ N ² C ²⁸	120.87(9)
C ⁸ N ¹ C ⁹	118.38(10)	C ¹⁷ N ³ C ¹⁸	122.54(10)
C ¹⁴ N ² C ²⁸	118.12(9)	C ¹⁷ N ³ H ³	118.7
C ¹⁵ N ² C ¹⁴	121.00(9)	C ¹⁸ N ³ H ³	118.7

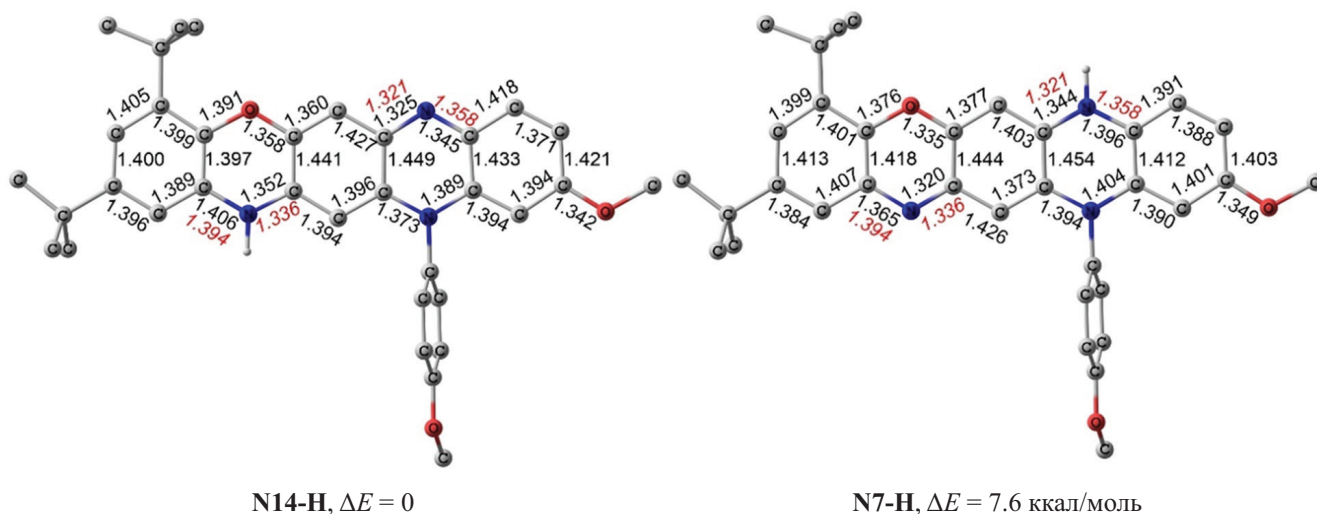


Рис. 3. Геометрические характеристики изомеров N14-H и N7-H, вычисленные методом DFT [B3LYP/6-311G++(d,p)]. Длины связей даны в Å, атомы водорода, за исключением определяющего место протонирования, не показаны. Красным шрифтом показаны данные PCA.

структуру. Наблюдается незначительное (на 4.46°) отклонение плоскости бензольного кольца с *трет*-бутильными заместителями от общей плоскости молекулы. Анион TCNQ, выступающий в качестве противоиона, располагается параллельно феноксазинового цикла за счет π -стекинг-взаимодействия на межплоскостном расстоянии 3.45 Å. Упаковка в кристалле происходит за счет попарного плоскопараллельного расположения ионных пар по принципу катион–анион–анион–катион (рис. 26).

Подобные стопки анионов характерны для многих изученных кристаллических ион-радикальных солей TCNQ [11].

При проведении реакции (схема 1) в кислой среде протонирование исходного QOPO 1 может происходить по донорным атомам азота как оксазинового, так и пиразинового циклов, приводя к изомерным структурам N14-H и N7-H соответственно. Согласно данным DFT B3LYP/6-311G++(d,p) расчетов (рис. 3) альтернативная форма N7-H значительно

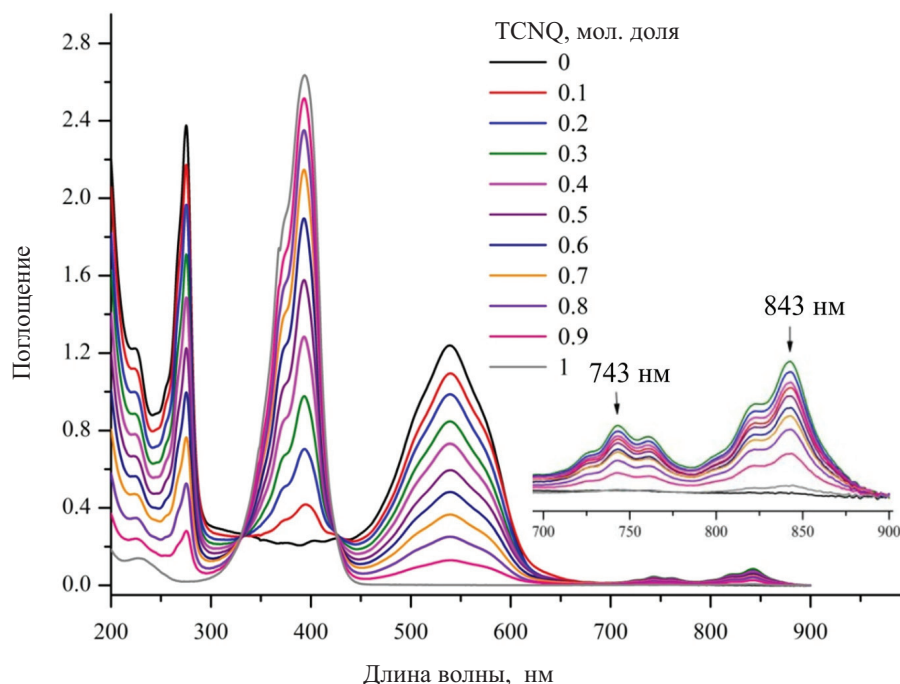


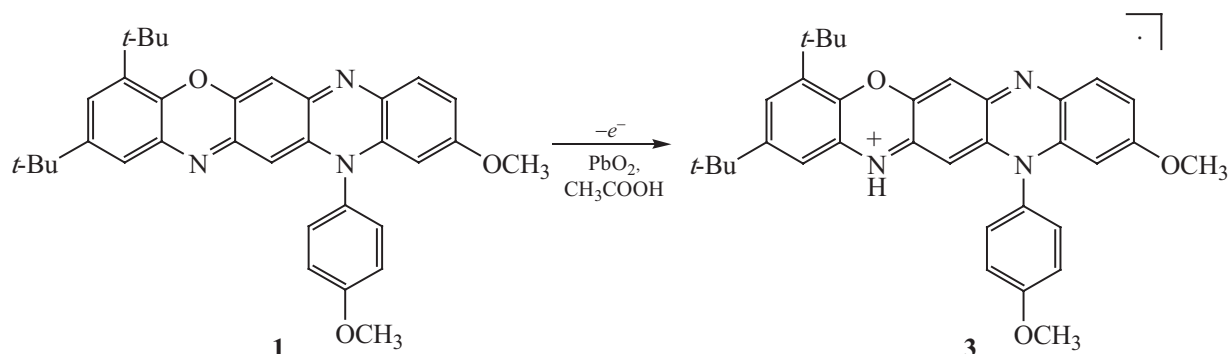
Рис. 4. Эволюция электронных спектров поглощения в зависимости от мольной доли TCNQ в растворе соединения QORO 1 (ацетонитрил, $c = 4 \cdot 10^{-5}$ М, $l = 1$ см, $T = 293$ К).

дестабилизирована относительно формы **N14-H** и, следовательно, протонирование QORO 1 должно преимущественно осуществляться по атому азота его оксазинового цикла с сохранением исходной 12*H*-хиноксалино[2,3-*b*]феноксазиновой изомерной формы лиганда. Сопоставление вычисленных длин связей в гетероциклах с данными РСА (рис. 1) показывает, что отклонения рассчитанных длин

связей C–N в структуре **N14-H** от экспериментальных почти не превышает 0.01 Å, в то же время в структуре **N7-H** разница доходит до 0.04 Å.

Реакция комплексообразования соединения **1** с TCNQ изучена также в растворе ацетонитрила методом спектрофотометрии путем измерения светопоглощения изомольярных растворов. Рис. 4 показывает снижение интенсивности полосы поглощения QORO

Схема 2.



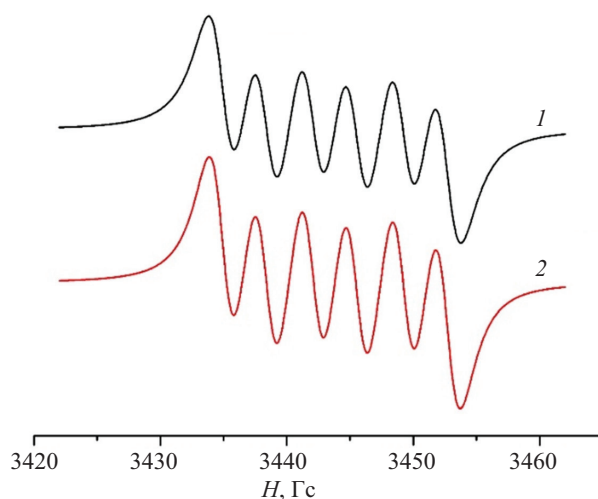


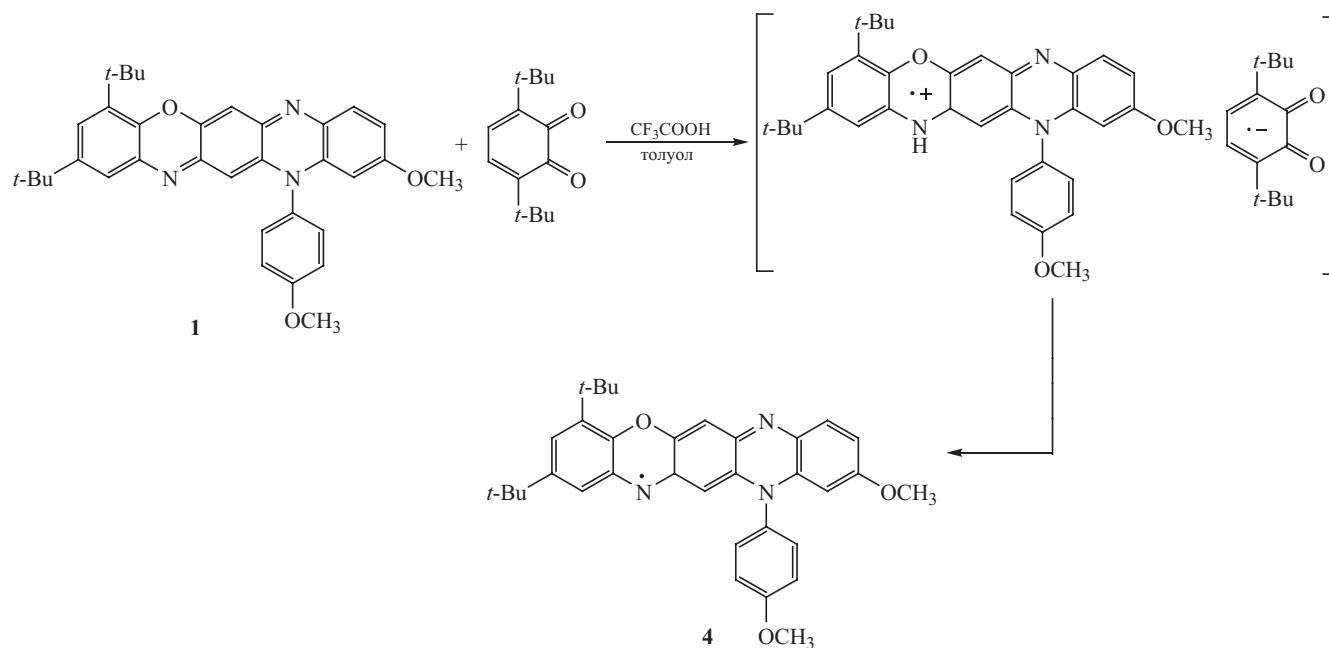
Рис. 5. Экспериментальный (1) и теоретический (2) спектры ЭПР катион-радикала QORO 3 (CH_3COOH , PbO_2 , $g = 2.000$, $a^N = 7.15$ Гс, $a^H = 3.44$ Гс).

1 при 539 нм [5] и появление характерной для TCNQ полосы при 394 нм. Две структурированные малоинтенсивные полосы поглощения в области от 700 до 900 нм с максимумами при 743 и 843 нм соответственно, которые отсутствуют в спектрах

растворах соединения **1** и TCNQ, принадлежат анион-радикалу TCNQ [11, 12].

С целью дальнейшего исследования высокой подвижности электронной системы соединений хиноксалино[2,3-*b*]феноксазинового ряда нами

Схема 3.



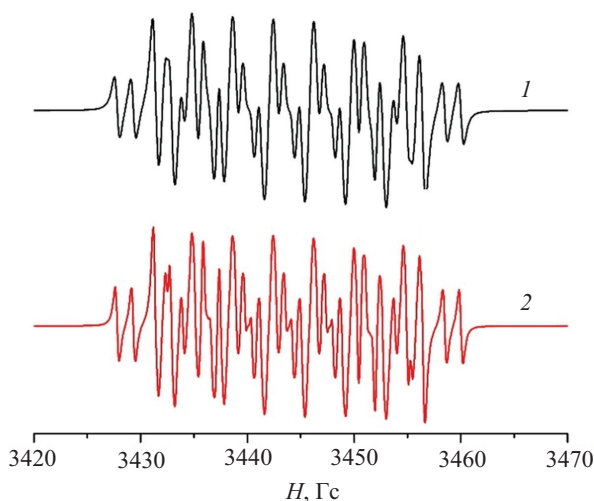


Рис. 6. Экспериментальный (1) и расчетный (2) спектры ЭПР радикала **4** (CF_3COOH , толуол, $g = 2.002$, $a^{\text{N}} = 7.59$ Гс, $a^{\text{H}} = 4.64$ Гс, $a^{\text{H}} = 3.79$ Гс, $a^{2\text{H}} = 3.54$ Гс, $a^{\text{H}} = 1.52$ Гс).

также изучены реакции окисления 2,4-ди-(*трет*-бутил)-10-метокси-12-(4-метоксифенил)-12*H*-хиноксалино[2,3-*b*]феноксазина **1** другим сильным π -акцептором – 3,6-ди-(*трет*-бутил)-*о*-хиноном, а также двуокисью свинца. Одноэлектронное окисление протонированной формы **1** двуокисью свинца в среде ледяной уксусной кислоты приводит к образованию его стабильного катион-радикала **3** (схема 2). Спектр ЭПР катион-радикала представлен на рис. 5.

Спектр ЭПР катион-радикала, СТС которого образована за счет взаимодействия неспаренного электрона с атомом азота ($I = 1$) и атомом водорода ($I = 1/2$), представлен на рис. 5.

Реакция **1** с 3,6-ди-(*трет*-бутил)-*о*-хиноном в растворе толуола, содержащем следовые количества трифторуксусной кислоты, приводит к образованию стабильного радикала **4** (схема 3), который, по-видимому, возникает в результате депротонирования катион-радикала **3**, возникающего на первой стадии одноэлектронного окисления. Спектр ЭПР соединения **4** представлен на рис. 6.

ВЫВОДЫ

Таким образом, реакции 2,4-ди-(*трет*-бутил)-12-(4-метоксифенил)-10-метокси-12*H*-хиноксалино[2,3-*b*]феноксазина с тетрацианохинодиметаном и 3,6-ди-(*трет*-бутил)-*о*-хиноном в качестве π -электронных

акцепторов в мягких условиях приводят к образованию устойчивых катион- и анион-радикальных структур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все использованные реагенты и растворители являются коммерчески доступными (Aldrich) и применялись без дополнительной очистки.

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Varian Excalibur 3100 FTIR. Элементный анализ выполняли на анализаторе Elementar Vario El cube. Рентгеноструктурные данные соединения **2** получены на автоматизированном дифрактометре (Agilent SuperNova) с использованием стандартной процедуры. Структура расшифрована прямым методом и уточнена МНК в анизотропном полноматричном приближении для неводородных атомов. Координаты атомов и другие параметры структуры **2** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2305536). DFT расчеты проведены при помощи программы Gaussian 16 с функционалом B3LYP [13] и базисом 6-311++G(d,p).

π -Комплекс 2,4-ди-*трет*-бутил-10-метокси-12-(4-метоксифенил)-13а,14-дигидро-12*H*-хиноксалино[2,3-*b*]феноксазина с тетрацианохинодиметаном **2.** К раствору 54 мг (0.1 ммоль) 2,4-(ди-*трет*-бутил)-10-метокси-12-(4-метоксифенил)-12*H*-хиноксалино[2,3-*b*]феноксазина

1 в 30 мл хлороформа прибавляли 20 мг (0.1 ммоль) тетрацианохинодиметана. Полученную смесь кипятили в течение 2 ч, затем охлаждали и оставляли на ночь при комнатной температуре. Отфильтровывали темно-синий осадок в виде мелких игольчатых кристаллов и сушили. Выход 61 мг (82%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2955 ср (CH_3), 2870 ср (CH_3), 2557 ш (NH^+), 2223 ср (CN), 2179 ср (CN), 1609 ср ($\text{C}=\text{N}_{\text{цикл}}$). Найдено, %: С 74.71; Н 5.41; N 13.25. $\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{N}_3\text{O}_7$. Вычислено, %: С 74.78; Н 5.46; N 13.27.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ивахненко Евгений Петрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0338-6466>

Князев Павел Анатольевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6627-8329>

Макарова Надежда Ивановна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7196-9842>

Демидов Олег Петрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3586-0487>

Стариков Андрей Георгиевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5613-6308>

Минкин Владимир Исаакович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6096-503X>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (№ 19-13-00022, <https://rscf.ru/project/19-13-00022/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gruntz G., Lee H., Hirsch L., Castet F., Toupance T., Briseno A., Nicolas Y. // Adv. Electron. Mater. 2015. Article no. 1500072. doi 10.1002/aelm.201500072
2. Tanaka T., Ashida T., Matsumoto S. // Chem. Lett. 2011. Vol. 40. P. 573. doi 10.1246/cl.2011.573
3. Sharma K., Sharma V., Sharma S.S. // Nanoscale Res. Lett. 2018. Vol. 13. P. 381. doi 10.1186/s11671-018-2760-6
4. Wadsworth A., Moser M., Marks A., Little M.S., Gasparini N., Brabec C.J., Baran D., McCulloch I. // Chem. Soc. Rev. 2019. Vol. 48. P. 1596. doi 10.1039/c7cs00892a
5. Ivakhnenko E.P., Knyazev P.A., Omelichkin N.I., Makarova N.I., Starikov A.G., Aleksandrov A.E., Ezhov A.V., Tameev A.R., Demidov O.P., Minkin V.I. // Dyes Pigm. 2022. Vol. 197. P. 109848. doi 10.1016/j.dyepig.2021.109848
6. Mishra A. // Energy Environ. Sci. 2020. Vol. 13. P. 4738. doi 10.1039/d0ee02461a
7. Fu G., Wang T., Cai J., Shi J., Luo Z., Li G., Li X., Zhang Z., Yang S. // Org. Electronics. 2015. Vol. 18. P. 70. doi 10.1016/j.orgel.2015.01.011
8. Chen X.-K., Coropceanu V., Bredas J.-L. // Nature Commun. 2018. Vol. 9. P. 5295. doi 10.1038/s41467-018-07707-8
9. Hustings J., Bonné R., Cornelissen R., Morini F., Valcke R., Vandewal K., Manca J. // Front. Photon., Sec. Photovoltaic Materials and Devices. 2022. Vol. 3. doi 10.3389/fphot.2022.1050189
10. Haran N., Luz Z., Shporer M. // J. Am. Chem. Soc. 1974. Vol. 96. P. 4788. doi 10.1021/ja00822a012
11. Беспалов Б.П., Тумов В.В. // Усп. хим. 1975. Т. 54. С. 2249.
12. Melby L.R., Harder R.J., Hertler W.R., Mahler W., Benson R.E., Mochel W.E. // J. Am. Chem. Soc. 1962. Vol. 84. P. 3374. doi 10.1021/ja00876a029
13. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 5648. doi 10.1063/1.464913

Electron Transfer in Reaction of 12*H*-Quinoxalino[2,3-*b*]phenoxazines with π -Acceptors

E. P. Ivakhnenko^{a,*}, P. A. Knyazev^a, N. I. Makarova^a, O. P. Demidov^b,
A. G. Starikov^a, and V. I. Minkin^a

^a Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344091 Russia

^b North-Caucasus Federal University, Stavropol, 355017 Russia

*e-mail: ivakhnenko@sfedu.ru

Received December 4, 2023; revised January 18, 2024; accepted March 17, 2024

Using the reaction of 2,4-di-(*tert*-butyl)-12-(4-methoxyphenyl)-10-methoxy-12*H*-quinoxalino[2,3-*b*]phenoxazine with π -electron acceptors such as tetracyanoquinodimethane and 3,6-di-(*tert*-butyl)-*o*-quinone) as an example it was shown that derivatives of this *N,O*-pentaheterocyclic system are effective electron donors that, under mild conditions, carry out electron transfer reactions with the formation of stable cation and anion radical structures.

Keywords: quinoxalino[2,3-*b*]phenoxazines, radical ions, tetracyanoquinodimethane, ESR spectroscopy, molecular structure