

ФИО соискателя: Вильман Виктория Александровна

Название диссертации: Инициируемые переносом электрона реакции разрыва (C-C, Si-Si) и образования (C-N, O-B, O-Si) химических связей

Шифр специальности – 1.4.3 – Органическая химия Химические науки

Шифр диссертационного совета: 24.1.092.01 Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.: +7 (499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института <http://zioc.ru/> **8 декабря 2025 года**

Дата приема к защите **17 декабря 2025 года**

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru> **17 декабря 2025 года**

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)

На правах рукописи

Вильман

ВИЛЬМАН ВИКТОРИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

**ИНИЦИИРУЕМЫЕ ПЕРЕНОСОМ ЭЛЕКТРОНА РЕАКЦИИ
РАЗРЫВА (C-C, Si-Si) И ОБРАЗОВАНИЯ (C-N, O-B, O-Si)
ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ**

1.4.3 — Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 2026

Работа выполнена в Лаборатории химии карбенов и других нестабильных молекул №1 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

Сыроешкин Михаил Александрович,

к.х.н., старший научный сотрудник Лаборатории химии карбенов и других нестабильных молекул №1 Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

Куропатов Вячеслав Александрович,

д.х.н., в.н.с. Лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Бермешев Максим Владимирович,

д.х.н., чл.-корр. РАН, заместитель директора по научной работе Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Защита диссертации состоится «18» февраля 2026 г. в 11:00 часов на заседании Диссертационного совета Д 24.1.092.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991 Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН и на официальном сайте Института <http://zioc.ru>.

Автореферат разослан «15» января 2026 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
Д 24.1.092.01 ИОХ РАН
доктор химических наук



Г.А. Газиева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Изучение реакций разрыва и образования химических связей, инициируемых переносом электрона, представляет собой одно из ключевых направлений современной химии. Теоретические основы данного направления были заложены в середине XX века Рудольфом Маркусом, который предложил модель, описывающую кинетику электронного переноса в растворах и других конденсированных средах. Несмотря на значительный прогресс с тех пор, механизмы многих процессов, особенно с участием радикалов и цепных превращений, до сих пор остаются малоизученным и требует дальнейшего системного анализа.

Концепция электрона-катализатора, которую предложили Armido Studer и Dennis P. Curran (*Nature Chem.*, **2014**, 6, 765), рассматривает электрон в качестве активного участника химических процессов, способного не только вступать в стехиометрические взаимодействия, но и инициировать катализитические циклы. Это позволяет снизить энергетические затраты и сократить зависимость от дорогих и токсичных катализаторов на основе переходных металлов.

Логическим развитием концепции электрона-катализатора является принципиально новый подход — реакции электрогенерируемых анион-радикалов с гидридами, в которых атом водорода связан с элементами, обладающими меньшей электроотрицательностью, чем сам водород. В таких системах электрон выполняет катализитическую функцию, инициируя превращения, которые ранее считались невозможными без участия традиционных катализаторов гидрометаллизации. В отличие от хорошо изученного тандема ET/PT, где перенос электрона сопровождается последующим протонированием, реакции с гидридами представляют собой альтернативный механизм, сочетающий перенос электрона и атома водорода (HAT), открывая путь к новым стратегиям активации связей без использования тяжёлых металлов.

Дополнительный импульс развитию данного направления придала теория апконверсии электрона, описанная недавно нашей группой совместно с профессором Алабутиным (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 5532). По аналогии с фотонной апконверсией, она описывает возможность процесса, при котором в результате переноса электрона образуется электрон, имеющий более высокую энергию, что позволяет инициировать катализитический цикл. Теоретические расчёты показали потенциал этого механизма для управления химическими превращениями, в частности для активации связей, таких как C-C и Si-Si.

Также среди известных соединений, участвующих в апконверсии электрона, выделяется триазолиндион, который, согласно литературным данным, восстанавливается одноэлектронными химическими восстановителями с образованием продукта циклоприсоединения и элиминированием азота. Теоретические расчёты подтверждают его высокую редокс-активность и способность инициировать сложные химические превращения.

Таким образом, несмотря на наличие теоретических оснований для процессов, инициируемых переносом электрона, включающих апконверсию электрона, дальнейшие исследования должны быть направлены на их экспериментальное подтверждение. В частности, взаимодействие анион-радикалов с гидридами представляет собой новую

гипотезу, требующую проверки с целью подтверждения предполагаемого механизма или выявления ранее неописанных аспектов такого типа взаимодействий.

Целью работы:

- исследование инициированного переносом электрона реакции разрыва связи C-C и последующих процессов на примере электровосстановления 1,1,2,2-тетрафенил-1,2-этандиола (бензпинакона);
- исследование инициированных переносом электрона реакций разрыва связи Si-Si на примере восстановления 1,1,2,2-тетраметил-3,4,5,6-тетрафенил-1,2-дисила-3,5-циклогексадиена;
- экспериментальное подтверждение описанного ранее теоретического процесса апконверсии электрона при электровосстановлении 1,2,4-триазолин-3,5-диона, а также детальное исследование механизма, сопровождающегося образованием связей C-N;
- исследование инициированного переносом электрона образования связей O-B и O-Si в реакциях химически и электрохимически генерируемых анион-радикалов соединений, содержащих карбонильный фрагмент (бензофенон, хинон), и кислорода с гидридами элементов р-блока Периодической системы, в частности, с гидридами на основе кремния (ди- и трифенилсилана) и бора (пинаколборана).

Научная новизна заключается в том, что впервые было проведено комплексное исследование с экспериментальным установлением механизмов электроинициируемых процессов разрыва важнейших в органической химии связей C-C и Si-Si. На модельных соединениях показано: восстановление 1,1,2,2-тетрафенил-1,2-этандиола приводит к разрыву связи C-C с последующим замыканием электрокаталитического цикла; для 1,2-дисила-3,5-циклогексадиена подтверждён механизм электроинициируемого разрыва связи Si-Si. Обнаружен новый тип электрокаталитических процессов, в которых продукт переноса электрона стабилен, но в присутствии воды или кислорода запускается цепная радикальная реакция, сопровождающаяся количественным элиминированием диметилсиланона.

Экспериментально подтверждена ранее предсказанная высокая величина апконверсии электрона (50 ккал/моль) при восстановлении 1,2,4-триазолин-3,5-диона. В ходе инициируемого переносом электрона данного каталитического процесса наблюдается одновременное образование двух химических связей. Это принципиально отличает реакцию от ранее известных, где электронный перенос приводил лишь к формированию одной связи, как, например, в реакциях димеризации анион-радикалов.

Впервые предложена и подтверждена гипотеза направленного взаимодействия анион-радикалов с гидридами, катализируемого переносом электрона. Показано, что реакции с гидридами на основе кремния и бора приводят к целевым продуктам гидроэлементации.

Практическая значимость работы заключается в выявлении ряда принципиально новых электроинициируемых процессов, что открывает путь к более глубокому пониманию механизмов и реакционной способности органических и металлоорганических соединений, а также к рациональному дизайну их структуры и целевому синтезу. В частности, разработаны удобные, безопасные и экологически чистые методы проведения практически важных реакций гидрометаллования, таких как гидроборирование и гидросилирирование карбонильных соединений без использования тяжёлых или благородных металлов.

Реакции эффективно протекают как в условиях электрохимического восстановления, так и при использовании химических одноэлектронных восстановителей (например, щелочных металлов), что соответствует принципам зелёной химии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Электрохимическое восстановление бензпинакона в аprotонной среде сопровождается разрывом его центральной С-С-связи. Последующие за разрывом химические процессы замыкают катализитический цикл и приводят к количественному образованию бензофенона и бензгидрола, а общее достаточно количество электронов, необходимых для его протекания не превышает 0,1 на молекулу субстрата. При этом протекание цепной реакции может полностью быть подавлено при добавлении в раствор доноров протонов или катионов двухвалентных металлов.

2. При одноэлектронном восстановлении 1,2-дисила-3,5-циклогексадиена в аprotонных условиях образуется полностью устойчивый в течение длительного времени анион-радикал, который может быть охарактеризован с помощью ЭПР и другими инструментальными методами. При этом присутствие в системе воды или молекулярного кислорода вызывает развитие цепной анион-радикальной реакции, для протекания которой необходим только один из этих компонентов, в то время как совместное присутствие воды и кислорода вызывает обрыв цепи и тушение цикла. Для полного протекания катализитических реакций достаточно 0,3 электрона на молекулу субстрата, а их результатом является образование продуктов количественного элиминирования одной (в присутствии кислорода) или двух (в присутствии воды) молекул диметилсиланона из органической части.

3. При электровосстановлении 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-диона в аprotонных условиях инициируется цепная реакция его превращения в триазоло[1,2-*a*]триазол-1,3,5,7-тетраон, причем механизм включает превращение первично образовавшегося анион-радикала исходного соединения в анион-радикал продукта, разница в потенциалах образования которых составляет 2,39 В, что соответствует величине апконверсии электрона выше 50 ккал·моль⁻¹. Для полного превращения 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-диона достаточно пропускания 0,1 электрона на молекулу субстрата. Механизм реакции включает быструю обратимую димеризацию в π-димер первично образующихся анион-радикалов, который относительно медленно превращается в ключевой интермедиат всего процесса — σ-димерный дианион. В дальнейшем σ-димерный дианион выступает донором электрона для молекулы исходного соединения, а сам превращается в разделенный димерный анион-радикал, который в свою очередь элиминирует азот с образованием анион-радикала продукта, также восстанавливающего молекулу исходного субстрата, что замыкает катализитический цикл.

4. Результаты исследования серии реакций органических (бензофенон, хинон) и неорганических (кислород) анион-радикалов с гидридами элементов р-блока Периодической системы, а именно кремния (ди- и трифенилсилан) и бора (пинаколборан), в условиях электроинициирования, сопровождающегося гидроэлементацией. Электрон выступает эффективным катализатором реакций гидроборирования и гидросилирования в реакции бензофенона с пинаколбораном и дифенилсиланом, борилирования и силирования в реакциях 1,4-бензохинона с пинаколбораном и трифенилсиланом, а также

образования силоксанов и бороксанов в реакциях молекулярного кислорода с пинаколбораном и трифенилсиланом.

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 4 статьи в российских и международных журналах, а также 4 тезиса докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на молодёжной школе-конференции «Актуальные проблемы органической химии» АПОХ-2022 (20-26 марта 2022 г., п. Шерегеш, Кемеровская обл., устный доклад), XX Всероссийском совещании «Электрохимия органических соединений» ЭХОС-2022 (18-22 октября 2022 г., Новочеркасск, стендовый доклад) и Международной конференции «*New Emerging Trends in Chemistry*» NewTrendsChem-2023 (24-28 сентября 2023 г., Ереван, респ. Армения, стендовый доклад), Всероссийская конференция им. академика В.И. Овчаренко «Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты» (12-14 ноября 2025 г., г. Москва, устный доклад).

Структура и объем работы. Материал диссертации изложен на 150 страницах и состоит из списка сокращений, введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Библиографический список состоит из 176 наименований.

Личный вклад автора. Личный вклад соискателя заключается в получении, выделении и очистке всех обсуждаемых в диссертации соединений, регистрации их ЯМР-спектров, записи вольтамперных кривых, съемке УФ-спектров и выполнении экспериментальной работы в перчаточном боксе. Автор производил поиск, анализ и обобщение литературных данных, участвовал в постановке задач, обсуждении полученных результатов и написании статей.

Автор искренне благодарит коллектив лаборатории и всех коллег, выступивших соавторами представленных в работе публикаций. Особую благодарность автор выражает научному руководителю к.х.н. М. А. Сыроежкину, академику М. П. Егорову, к.х.н. П. Г. Шангину и к.х.н. А. Я. Акыеву за всестороннее помошь и поддержку на протяжении всех лет работы в лаборатории. А также профессору И. В. Алабугину (Университет штата Флорида) за содействие в развитии данной работы на всех ее этапах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Инициированный переносом электрона разрыв центральной связи С-С в 1,1,2,2-тетрафенил-1,2-этандиоле (бензпинаконе)

При исследовании электрохимического поведения бензпинакона **1** нами было обнаружено, что он подвергается электроинициируемому распаду на бензофенон **2** и бензгидрол **3** (схема 1).

Кривые циклической вольтамперометрии (ЦВА-кривые) восстановления **1**, **2** и **3** в ДМФА с Bu_4NClO_4 в качестве фонового электролита представлены на рисунке 1. **2** восстанавливается обратимо при -2,28 В с образованием устойчивого анион-радикала благодаря сопряжению его карбонильной группы с бензольными кольцами. **3**, не обладая аналогичной π -системой, не восстанавливается в доступной области потенциалов. При этом из трех представленных соединений неожиданное поведение демонстрирует **1**, на ЦВА-кривой которого наблюдается полностью химически обратимая волна эквивалентная по току и потенциалу кривой бензофенона.

Квантово-химически были рассчитаны адиабатические величины сродства к электрону трех соединений.¹ При этом для **2** было получено значение 0,66 эВ. Для **3** оно составило -0,43 эВ, что намного отрицательнее и объясняет отсутствие у него способности к электрохимическому восстановлению. Для **1** получено 0,13 эВ, что заметно ниже, чем у **2**, что делает идентичность их потенциалов восстановления маловероятной. Таким образом, можно заключить что на ЦВА-кривой раствора **1** наблюдается именно электровосстановление **2**.

Предположение о разложении бензпинакона с образованием бензофенона и бензгидрола в объеме раствора в условиях записи вольтамперных кривых опровергается экспериментальными данными. ВЭЖХ и ^1H ЯМР раствора в ДМФА выявляют только **1** без примесей **2** и **3**. Кроме того, вольтамперные кривые в ацетонитриле и ТГФ показывают аналогичную картину идентичную рисунку 1, подтверждая электрохимическую активность **1** и **2** при отсутствии таковой у **3**.

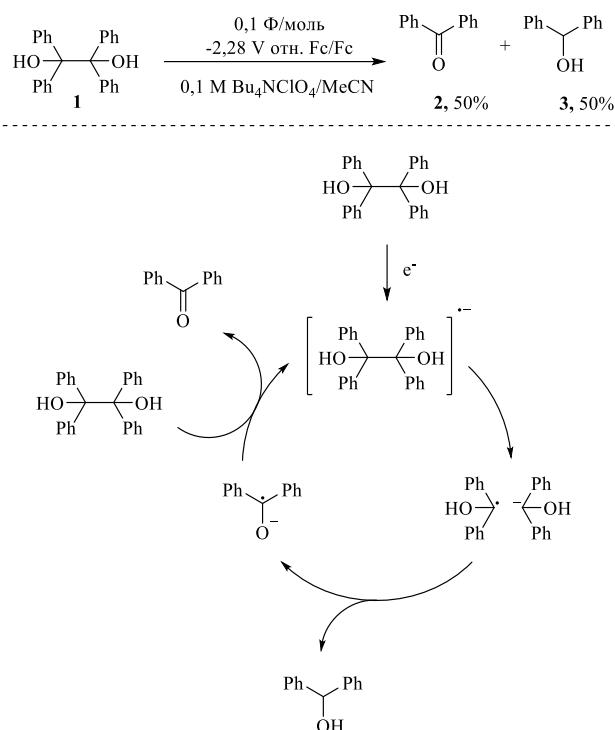


Схема 1. Электроинициируемый распад **1** на **2** и **3** и его механизм.

¹ Данные квантово-химические расчеты выполнены н.с. А.В. Лаловым.

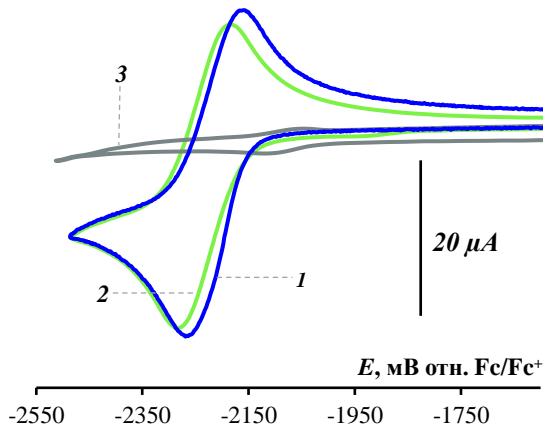


Рисунок 1. ЦВА-кривые восстановления 0,005 М растворов **1**, **2** и **3** снятые на стеклоуглеродном электроде в 0,1 М Bu_4NClO_4 /ДМФА при 0,1 В/с.

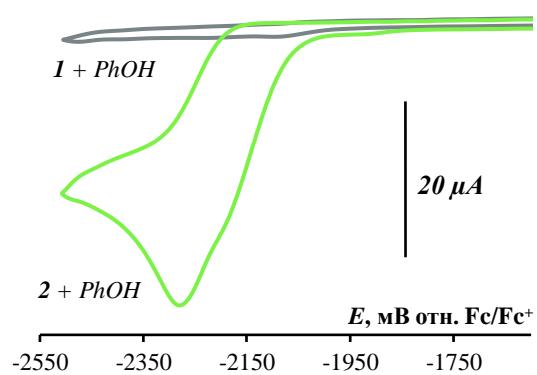


Рисунок 2. ЦВА-кривые восстановления 0,005 М растворов **1** и **2** снятые в присутствии 0,010 М фенола на стеклоуглеродном электроде в 0,1 М Bu_4NClO_4 /ДМФА при 0,1 В/с.

Была выполнена серия электроаналитических экспериментов, подтверждающих, что схожее электрохимическое поведение **1** и **2** наблюдается только в отсутствие доноров протонов и катионов металлов. Анион-радикал **2** легко протонируется, что приводит к исчезновению обратимости пика восстановления и росту тока (рис. 2). Добавление фенола в раствор **1** полностью подавляет пик восстановления **2**, однако его обратимость восстанавливается при введении основания (например, Bu_4NOH). Аналогичные результаты получены с бензойной и уксусной кислотами. Опыт с i/t -кривыми бензпинакона (рис. 3) показывает, что в отсутствие фенола происходит электроинициированное образование **2** и его восстановление, сопровождающееся высоким током. При избытке фенола ток падает до фонового уровня, а при его промежуточном количестве временно снижается, но затем возрастает. Такое явление возможно только для процессов, связанных с участием наложенного на электрод потенциала, а не контролирующими диффузией деполяризатора из объема раствора.

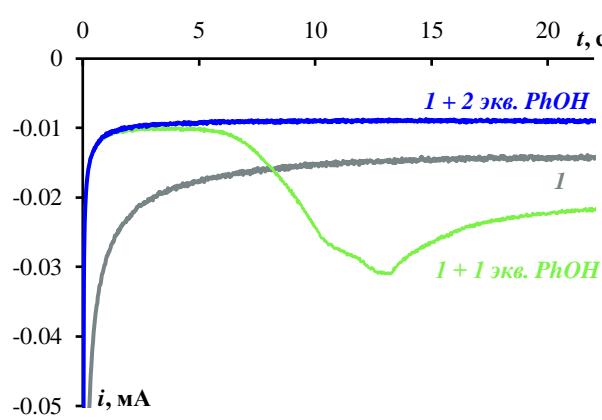


Рисунок 3. i/t -Кривые 0,005 М раствора **1** в отсутствии и присутствии 1 и 2 мольн. экв. фенола снятые на стеклоуглеродном электроде в 0,1 М Bu_4NClO_4 /ДМФА при потенциале -2,35 В.

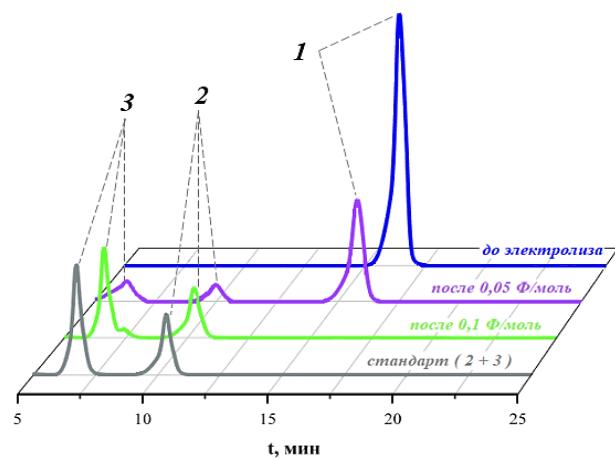


Рисунок 4. Данные ВЭЖХ раствора 0,01 М **1** в 0,1 М Bu_4NClO_4 /MeCN до и после пропускания при потенциале -2,28 В 5 и 10% от теоретически необходимого 1e^- количества электричества, а также стандартного раствора смеси **2** и **3**.

Также установлено, что электроинициируемый распад **1** подавляется катионами двухвалентных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}), тогда как одновалентные катионы (Li^+ , Na^+ , K^+) не оказывают влияния. Это подтверждает, что наблюдаемая электрохимическая активность **1** обусловлена процессами, инициируемыми непосредственно в приэлектродной области.

Таким образом, электроаналитические данные подтверждают, что при электровосстановлении **1** в аprotонных средах с однозарядными катионами в растворе инициируется его распад с образованием **2**. Однако вольтамперные кривые сами по себе не доказывают структуру продуктов, поэтому был проведен электролиз при контролируемом потенциале (-2,28 В) с анализом состава раствора методом ВЭЖХ. Хроматограммы на рис. 4 показывают, что до наложения потенциала в растворе присутствует только **1**, а при пропускании 0,05 Ф/моль электричества его количество снижается до 45% с одновременным появлением **2** и **3**. После 0,10 Ф/моль **1** полностью исчезает, а **2** и **3** образуются в соотношении 1:1 с количественным выходом, что подтверждает цепной характер реакции.

Представляет интерес механизм электровосстановления **1**, включающий каталитический цикл и следующую последовательность стадий: перенос электрона на субстрат приводит к его диссоциации на радикал и анион, после чего анион Ph_2COH^- протонируется радикалом $Ph_2COH\cdot$. Высокая основность Ph_2COH^- обусловлена жестко локализованным зарядом, а $Ph_2COH\cdot$, напротив, проявляет кислотные свойства за счет стабилизации продукта его депротонирования π -системой (схема 2). Выполнив запись вольтамперных кривых восстановления **2** в отсутствии и присутствии **3**, было установлено, что **3** не протонирует анион-радикал **1**, что свидетельствует о смещении равновесия реакции вправо.

Заключительной стадией каталитического цикла вероятно является передача электрона от анион-радикала **2** к **1**. Хотя равновесие реакции термодинамически смещено влево, устойчивость анион-радикала **2** и быстрый распад анион-радикала **1** обеспечивают развитие цепного процесса. Общий механизм электроинициируемого распада **1** на **2** и **3** в аprotонных средах представлен на схеме 1.

2. Инициированные переносом электрона реакции разрыва связи Si-Si в 1,1,2,2-тетраметил-3,4,5,6-тетрафенил-1,2-дисида-3,5-циклогексадиене

Из литературы известно (*Tetrahedron Letters*, 1997, 38, 3525-3528), что одноэлектронное окисление дисидациклогексадиена **4** приводит к сужению цикла с образованием силацикlopентадиена **5**. При этом до настоящего времени отсутствовали примеры, связанные с разрывом связи Si-Si в восстановительном режиме. Поэтому в данной части работы были исследованы анион-радикальные превращения соединения **4**, а также возможность апконверсии электрона, сопровождающейся разрывом связи Si-Si.

В ацетонитриле восстановление **4** и **5** протекает химически необратимо по одноэлектронному механизму. При этом **5** имеет более низкий потенциал восстановления, чем **4** (-2,125 и -2,379 В отн. Ag/AgCl), что исключает возможность апконверсии электрона



Схема 2. Кислотно-основное взаимодействие радикала и аниона со смещением равновесия в сторону образования анион-радикала и бензидрола.

при потенциальном превращении **4** в **5**. В отличие от этого, соотношение потенциалов их окисления является противоположным (0,890 В для **4** и 1,155 В для **5**) и редокс-апконверсия возможна в окислительном режиме. В отличие от ацетонитрила, в ТГФ восстановление как **4**, так и **5**, является химически обратимым даже при низких скоростях сканирования (рис. 5). Их анион-радикалы **A** и **B**, образующиеся при восстановлении **4** и **5** щелочными металлами, являются устойчивыми в инертной атмосфере до нескольких недель и более. На рис. 5 представлены их ЭПР-спектры. Обращает на себя внимание, что спектры резко отличаются: если **B** имеет простейшее строение, то **A** — развитую сверхтонкую структуру. Это объясняется тем, что в отличие от плоского пятичленного кольца **5**, имеющего полностью эквивалентные ароматические протоны, с которыми взаимодействует неспаренный электрон, структура **4** сильно искажена, что создает множество неэквивалентных внутримолекулярных взаимодействий в **A**.

Необходимо отметить, что при использовании нестехиометрического количества восстановителя (например, 30 мольн.% калия), т.е. в условиях, когда в системе длительное время одновременно присутствуют субстрат и его восстановленная форма, ЭПР спектр остается без изменений в течение длительного времени (недели). При этом окисление такого раствора кислородом воздуха или другими окислителями (I_2 , $EtBr$, PCl_3 , $TCNE$ и др.), а также электрохимически, приводит к количественному образованию исходного **4**. Таким образом восстановление **4** в аprotонных и анаэробных условиях не инициирует каких-бы то ни было цепных реакций. При этом неожиданно было обнаружено, что электрокаталитические реакции могут быть инициированы в присутствии кислорода и воды — стереотипно типичных «тушителей» радикальных цепных процессов.

2.1 Цепная реакция, промотированная кислородом

Исследование показало, что при перемешивании раствора **A** и **4** в мольном соотношении 3:7 в ТГФ в атмосфере сухого (<1 м.д. H_2O) аргона содержащего 0,01% O_2 через 24 часа количественно образуется **5** и олигомеры силаацетона (схема 3а).

Как обсуждалось выше, апконверсия электрона в такой системе невозможна, поскольку потенциал восстановления **4** значительно более отрицательный, чем **5**, что затрудняет инициирование цепной реакции с участием анион-радикалов **A** и **B**. Разница соответствующих потенциалов в ТГФ составляет 0,267 В, что соответствует значительному смещению равновесия влево и константе примерно $3 \cdot 10^{-5}$ (схема 3б). Это небольшая, но все же

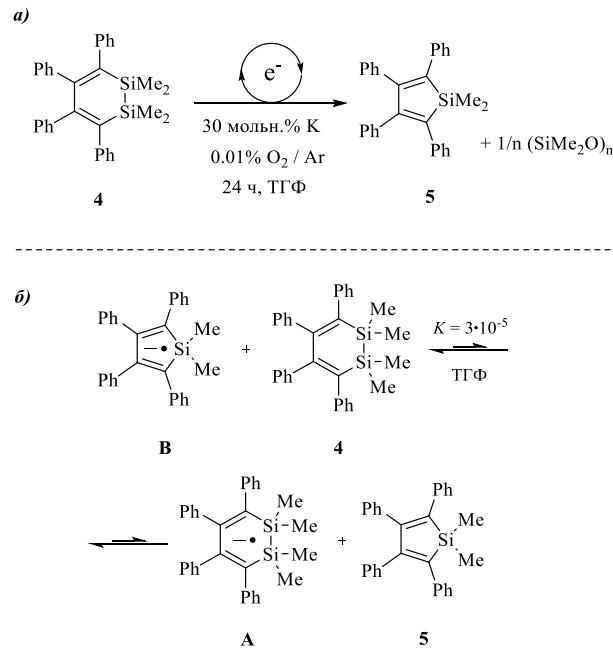


Схема 3. а) Электрокаталитическое образование **5** из **4** в присутствии кислорода. б) Равновесие при обратимом переносе электрона между **4** и **5** и их восстановленными формами **A** и **B**.

существенная величина и медленно протекающая цепная реакция является возможной, если сопродукт превращения **4** в **5** быстро и необратимо выводится из цикла. Этим сопродуктом являются силоксаны (схема 3а).

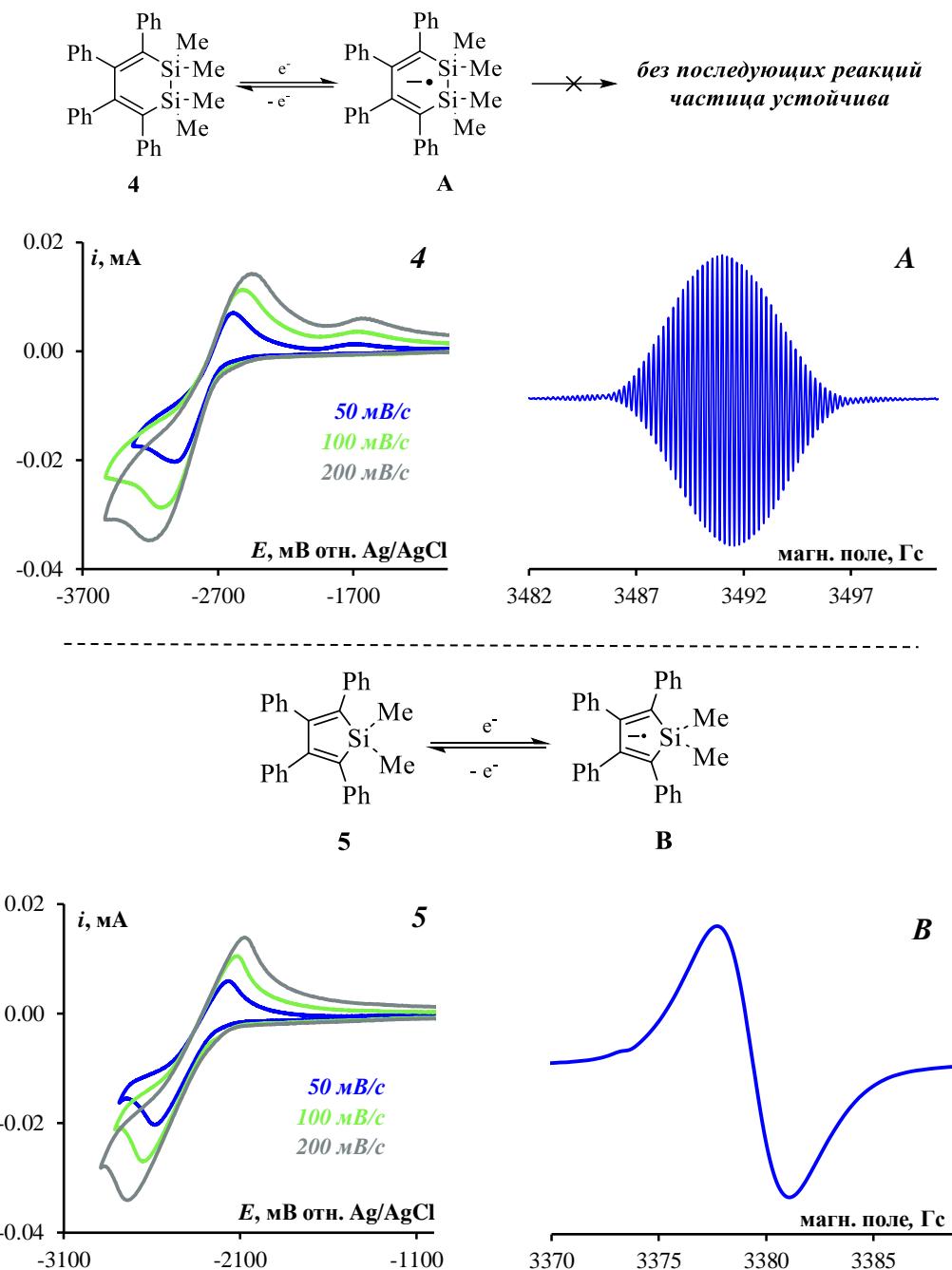


Рисунок 5. (верхн. лев.) ЦВА-кривые восстановления 5 мМ раствора **4** в 0.1 М Bu_4NBF_4 /ТГФ (содержание воды <5 м.д. / 0,25 мМ) на стеклоуглеродном электроде. (верхн. прав.) ЭПР-спектр 100 мМ раствора **A** в ТГФ/бензole (5:1), полученного взаимодействием **4** с мольн. экв. калия. (нижн.) Аналогично для **5** и **B**.

Характерно, что данный процесс протекает только в сухой атмосфере содержащей кислород. В присутствии влаги, например, при контакте смеси **A/4** с воздухом, происходит быстрое количественное окисление **A** в исходный **4**. Это, по-видимому, связано с тем, что хотя кислород и выступает одноэлектронным окислителем для **A** и **B**, однако образующийся при этом супероксид-анион-радикал $\text{O}_2^{\cdot-}$ является стабильным, а реакция переноса электрона является обратимой (схема 4). Несмотря на то, что ее равновесие смешено вправо, анион-радикалы **A** и **B** постоянно присутствуют в системе, и катализитический

электрон ее не покидает, хоть и находится в «охлажденном» состоянии. При этом образование олигосилоксанов при взаимодействии **А** с кислородом происходит полностью необратимо, что способствует медленному, но неизбежному, превращению **4** в **5**. Таким образом, электрон и молекулярный кислород в данном процессе неожиданно оказываются союзниками, так как оба необходимы для запуска и развития каталитического процесса. В свою очередь присутствие в системе не только кислорода, но и воды (например, на воздухе) приводит к необратимому быстрому протонированию супероксида, в результате чего каталитический электрон покидает систему и происходит тушение цикла (схема 4).

Таким образом, было продемонстрировано, как даже термодинамически неблагоприятная реакция может ускоряться за счет наличия одной благоприятной и необратимой стадии.

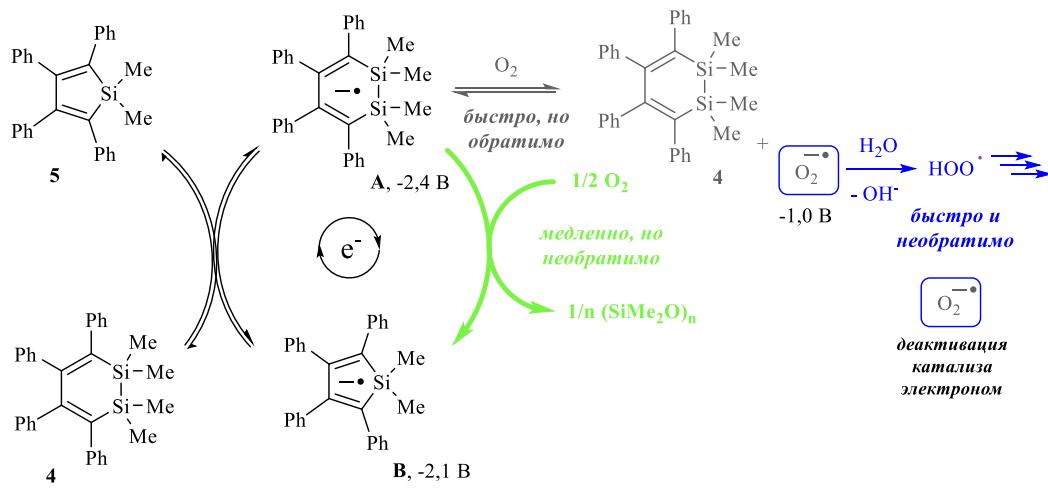


Схема 4. Механизм образования **5** при длительном (24 часа) воздействии кислорода (0,01%) на систему **А/4** в безводных условиях и быстрого (несколько секунд) образования исходного **4** в условиях избытка воды и кислорода (перемешивание на воздухе).

Также можно отметить, что присутствие молекулярного кислорода позволяет «вытащить» один фрагмент SiMe₂ из шестичленного цикла **4** с образованием пятичленного цикла **5**, благодаря очень высокой стабильности связи Si-O, делающей образование соответствующего продукта крайне выгодным. При этом «вытащить» второй фрагмент SiMe₂ оказалось невозможным, очевидно потому, что дальнейшее сужение цикла привело бы к образованию антиароматического циклобутадиена (схема 5), неустойчивого настолько, что даже образование прочных Si-O связей не способно компенсировать его нестабильность. Таким образом, более глубокий, сопровождающийся «извлечением» двух фрагментов SiMe₂, катализируемый электроном процесс деструкции **4** должен сопровождаться раскрытием цикла. Однако, это приводит к открытию валентных вакансий у двух атомов углерода, которые необходимо чем-то заполнить, в простейшем случае атомами водорода. Т.е. сореагентом для электрона может быть соединение, содержащее не только кислород, но и водород — вода.

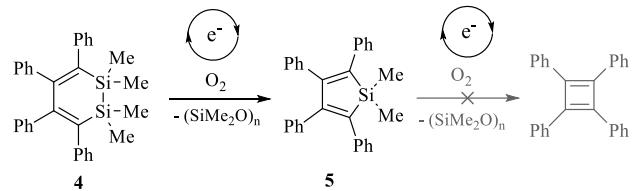


Схема 5. В условиях катализа электроном O₂ способен «вытащить» только первый фрагмент SiMe₂ из шестичленного цикла **4**, но не второй.

2.2 Цепная реакция, промотированная водой

Как показано на рисунке 6, добавление двукратного молярного избытка воды в раствор приводит к снижению тока пика восстановления **4** примерно в 5 раз по сравнению с уровнем одноэлектронного восстановления, наблюдающегося в безводных условиях. Это указывает на возникновение быстрой (< 1 с) последующей цепной реакции.

В таком случае можно было бы ожидать, что ток пика восстановления будет уменьшаться с каждым последующим сканированием, что и наблюдается в действительности (рис. 7). Уже на втором сканировании ток уменьшается в четыре раза, а к четвертому — в десять раз, что указывает на активное потребление субстрата в электрокаталитическом процессе. График зависимости тока пика восстановления **4** от квадратного корня скорости сканирования демонстрирует нелинейность с относительным увеличением тока при увеличении скорости, что свидетельствует о меньшем вкладе последующей реакции в профиль ЦВА-кривой. Сравнение аналогичных зависимостей со стандартом (ферроценом) показывает отсутствие снижения тока пика в последующих сканированиях, а также линейную зависимость от корня из скорости.

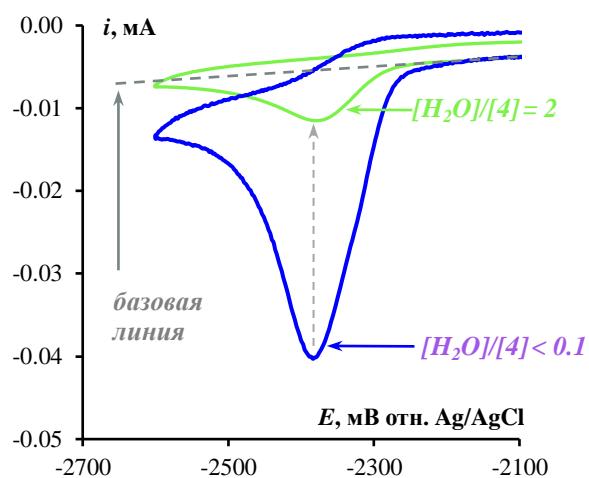


Рисунок 6. ЦВА-кривые 5 мМ раствора **4** в отсутствии ($[H_2O] < 10$ м.д. / 0,5 мМ) и в присутствии воды ($[H_2O] = 200$ м.д. / 10 мМ) в 0,1 М Bu_4NBF_4 /MeCN на стеклоуглеродном электроде при скорости сканирования 100 мВ/с.

На рисунке 7 (справа) показано, что зависимость токов пиков восстановления **4** и окисления ферроцена от квадратного корня скорости сканирования нелинейна.

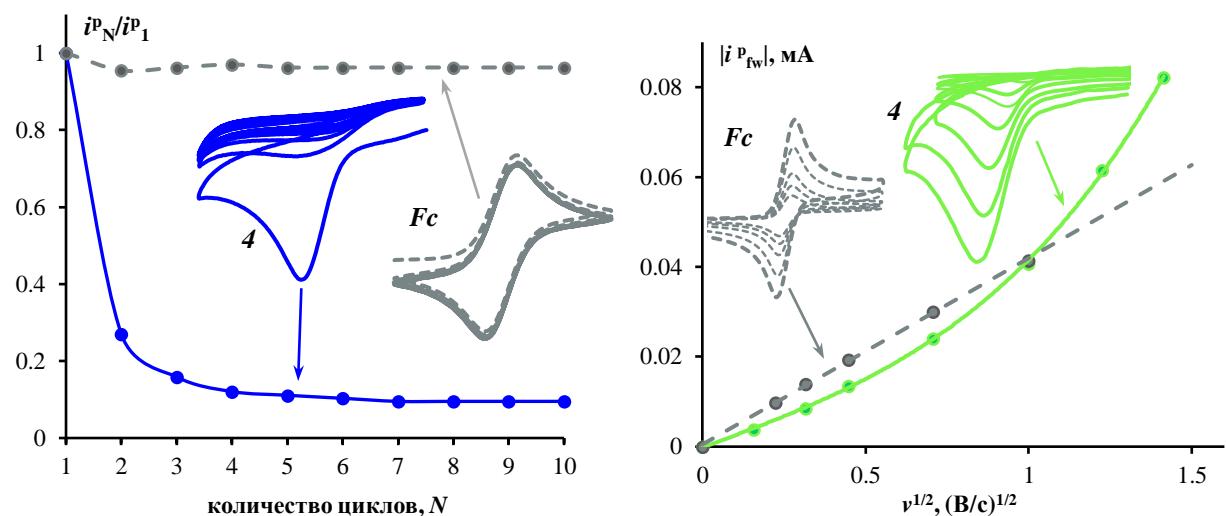


Рисунок 7. ЦВА-кривые восстановления 5 мМ **4** (сплошные линии) и окисления 1,6 мМ ферроцена (пунктирные линии) в 0,1 М Bu_4NBF_4 /MeCN в присутствии воды (200 м.д./10 мМ) на стеклоуглеродном электроде. (слева) Десятикратное повторное сканирование при скорости 100 мВ/с. Ток пика в каждом цикле нормирован на ток при первом сканировании (токи скорректированы относительно базовой линии). (справа) Зависимость токов пиков восстановления **4** и окисления ферроцена от квадратного корня скорости наложения потенциала.

На стеклоуглеродном рабочем электроде был проведен электролиз при контролируемом потенциале восстановления **4** (5 мМ) в ацетонитриле содержащем 10 мМ воды. После пропускания 0,30 Ф/моль электричества пик восстановления **4** полностью исчез с ЦВА-кривой, а также **4** перестал обнаруживаться с помощью ГХ-МС. Единственными продуктами реакции согласно ГХ-МС и ЯМР оказались тетрафенилбутен (**ТФБ**) и силоксаны $(\text{SiMe}_2\text{O})_n$, образующиеся при олигомеризации диметилсиланона (схема 6а). Аналогичные результаты были получены в ТГФ. Можно отметить, что образование **ТФБ** было трудно ожидать априори, поскольку он является формальным продуктом четырехэлектронного и четырехпротонного восстановления **4**. В подтверждение полученных результатов, указывающих на промотирование водой как источником кислорода и водорода для образования продуктов электрокаталитической реакции распада **ТФБ** был выполнен эксперимент с тяжелой водой (схема 6б). При этом **4** растворяли в ТГФ и частично восстанавливали 30 моль.% металлического калия в перчаточном боксе, после чего экспонировали в раствор в закрытой камере насыщенной парами дейтерированной воды. В результате были получены дейтерированный **ТФБ** и $(\text{SiMe}_2\text{O})_n$.

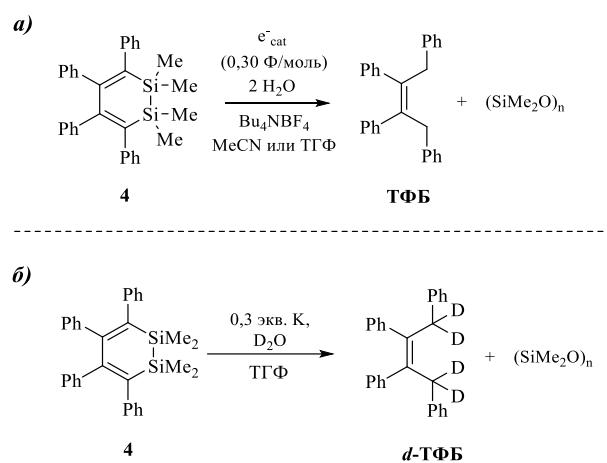
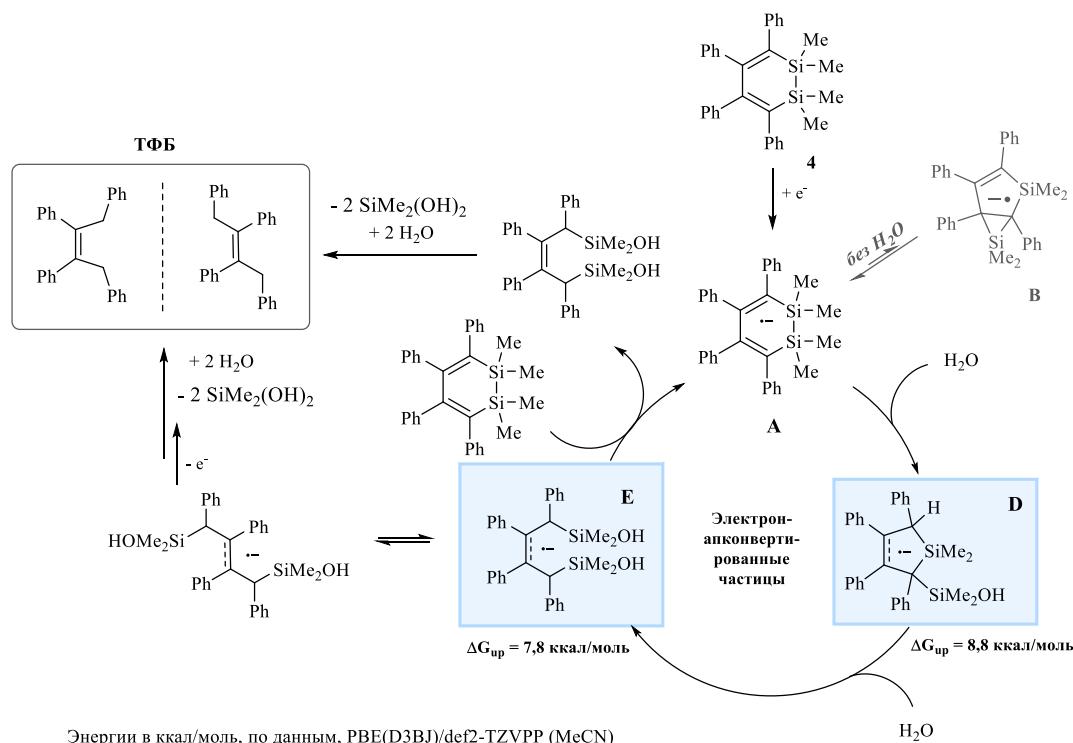


Схема 6. а) Электролиз **4** с использованием катализитического количества электричества и его идентифицированные продукты. б) Электрон-катализируемая реакция распада **4** промотированная D_2O .



Сопоставление экспериментальных данных с результатами квантово-химического исследования позволило прийти к заключению о следующем механизме наблюдаемой реакции (схема 7).² Первичным продуктом переноса электрона на **4** является его анион-радикал **A**, в котором разрыв связи Si-Si термодинамически крайне невыгоден (на ~ 46 ккал/моль), что объясняет его наблюдаемую высокую устойчивость. Однако в присутствии воды может образовываться анион-радикал **D**, стабилизированный за счет высокой энергии связи Si-O, что инициирует дальнейшее раскрытие цикла и образование конечного продукта. Процесс протекает через несколько последовательных стадий сопровождающихся апконверсией электрона, что объясняет каталитический характер реакции при затратах всего 0,30 Ф/моль электричества на исчерпывающее протекание, а также ее большую скорость особенно в сравнении с реакцией промотированной кислородом.

3. Инициированное переносом электрона образование связи C-N: апконверсия при восстановлении 1,2,4-триазолин-3,5-диона

Ранее теоретические расчеты показали, что триазолидионы могут являться мощными участниками процессов апконверсии электронов, достигая энергии 47,1 ккал/моль. В данной работе нами представлены экспериментальные подтверждения этого. А именно, при электровосстановлении 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-диона **6** в аprotонных условиях инициируется цепная реакция его превращения в триазоло[1,2-*a*]триазол-1,3,5,7-тетраон **7**, а также установлен полный механизм данного процесса (схема 8).

Исследование электрохимического поведения **6** в ацетонитриле показало, что его восстановление происходит при потенциале $E_{\text{c}}^{\text{p}} = 62$ мВ, что указывает на его сильные акцепторные свойства (рис. 8). Процесс химически обратим и протекает по одноэлектронному механизму, что делает продукт восстановления достаточно устойчивым. В отличие от восстановления, окисление **6** представляет собой мультиэлектронный необратимый процесс с максимумом при $E_{\text{a}}^{\text{p}} = 2541$ мВ. Это свидетельствует о нестабильности его катион-радикала, который быстро разрушается и вступает в последующие реакции окисления, следуя механизму ECE (electrochemical-chemical-electrochemical).

Был проведён электролиз **6** в режиме восстановления при контролируемом потенциале в ячейке с разделёнными анодным и катодным пространствами. После пропускания 0,25 Ф/моль электричества через раствор **6** в ацетонитриле при -200 мВ пик его восстановления практически исчезает (рис. 9). В области $E_{\text{c}}^{\text{p}} = -2329$ мВ появляется новый необратимый пик. Хромато-масс-спектрометрия подтвердила образование триазоло[1,2-*a*]триазол-1,3,5,7-тетраона **7** без примесей. Разница потенциалов восстановления **6** и **7** составляет 2.39 В (55,1 ккал/моль), что даже немного превышает ранее предсказанную теоретическую величину апконверсии 47,1 ккал/моль. При шестикратном увеличении концентрации, чтобы выделить продукт, для полного превращения **6** в **7** достаточно 0,1 Ф/моль с выходом 95%. Электрон-катализируемая реакция восстановления

² Данные квантово-химические расчеты выполнены В. К. Chabuka.

6 в **7** относительно медленна для вольтамперометрии (секунды), но завершается в условиях электролиза (минуты).

Таким образом механизм реакции включает катализ электроном. Для установления и описания механизма электроинициируемого превращения **6** в **7** первостепенным являлось определение лимитирующей стадии и соответственно её ключевого интермедиата, реагирующего медленно и наряду с **6** и **7** присутствующим в растворе в наибольшей концентрации при развитии реакции. Согласно вышеприведенным потенциалам восстановления, частица **C**, т.е. анион-радикал продукта **7**, не может таким интермедиатом. Поскольку при столь большой разнице потенциалов **6** и **7** константа равновесия реакции между **C** и **6** с образованием анион-радикала **A** составляет более, чем 10^{40} . Возможным ключевым интермедиатом рассматривался **A**, но экспериментальные данные не подтвердили его накопления в значительных количествах в реакционной смеси.

Вопрос об участии **F** в качестве возможной ключевой частицы сводится к конкуренции двух механизмов димеризации: анион-радикал/исходное соединение (*rs*) и анион-радикал/анион-радикал (*rr*), представленных на схеме 9. Для ответа на вопрос были проанализированы зависимости токов пиков вольтамперных кривых восстановления **6**, а также соотношения токов обратного и прямого пиков (рис. 10) от скорости наложения потенциала. Было показано, что во всей области скоростей, где меняется обратимость пика восстановления процесс остается одноэлектронным, что соответствует *rr*-механизму. Анион-радикал **F**, как кислород-центрированный радикал, очевидно мог бы быть восстановлен электрохимически. Однако, каких-либо пиков на всем протяжении кривой восстановления **6** вплоть до разряда фона не наблюдается (рис. 8). Это позволило заключить, что *rr*-механизм является предпочтительным (схема 9).

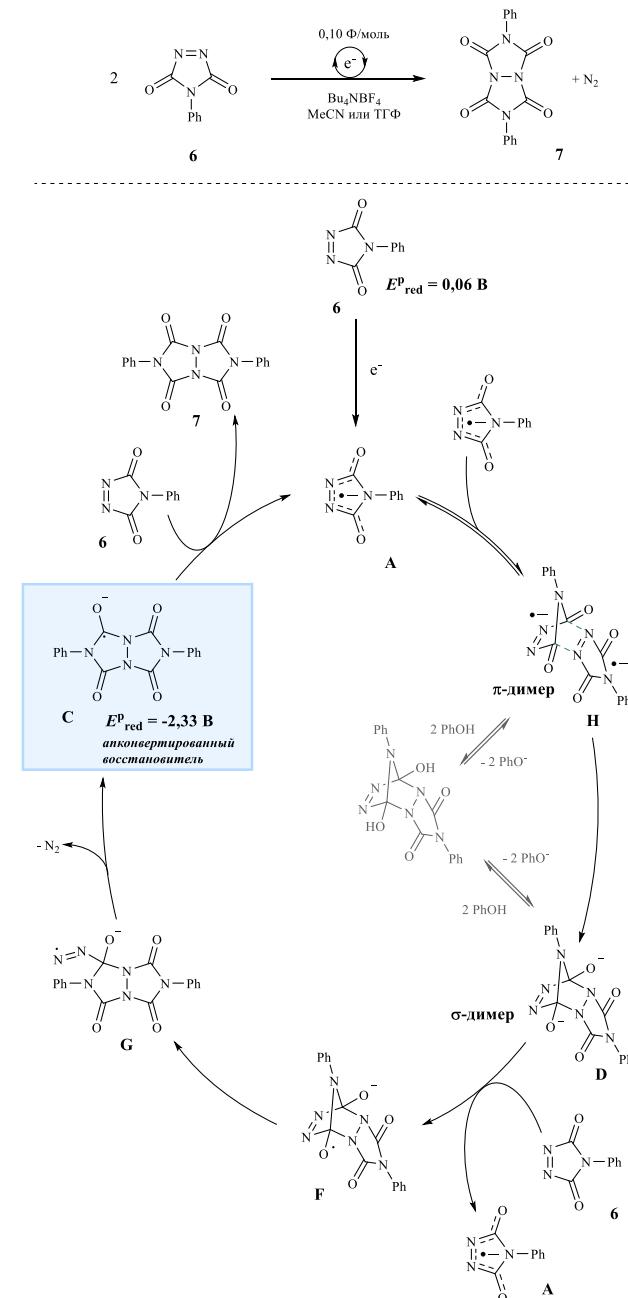


Схема 8. Электроинициируемое превращение **6** в **7** и его механизм.

Для ответа на вопрос были проанализированы зависимости токов пиков вольтамперных кривых восстановления **6**, а также соотношения токов обратного и прямого пиков (рис. 10) от скорости наложения потенциала. Было показано, что во всей области скоростей, где меняется обратимость пика восстановления процесс остается одноэлектронным, что соответствует *rr*-механизму. Анион-радикал **F**, как кислород-центрированный радикал, очевидно мог бы быть восстановлен электрохимически. Однако, каких-либо пиков на всем протяжении кривой восстановления **6** вплоть до разряда фона не наблюдается (рис. 8). Это позволило заключить, что *rr*-механизм является предпочтительным (схема 9).

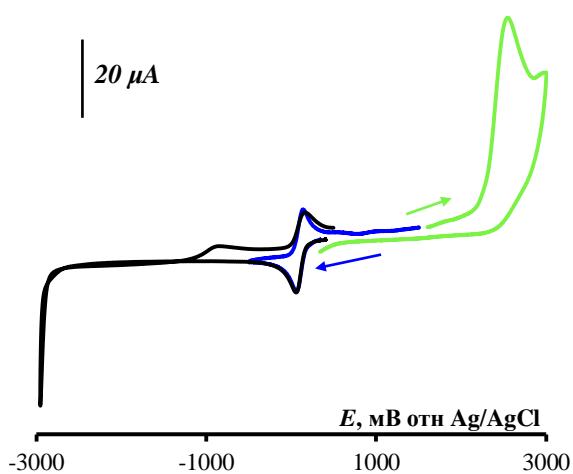


Рисунок 8. ЦВА-кривые восстановления (син. — реверс с первой волны, черн.- от разряда фона) и окисления (зелен.) $2,5 \cdot 10^{-3}$ М **6** в 0,1 М $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$ на стеклоуглеродном рабочем электроде при скорости наложения потенциала 0,1 В·с⁻¹.

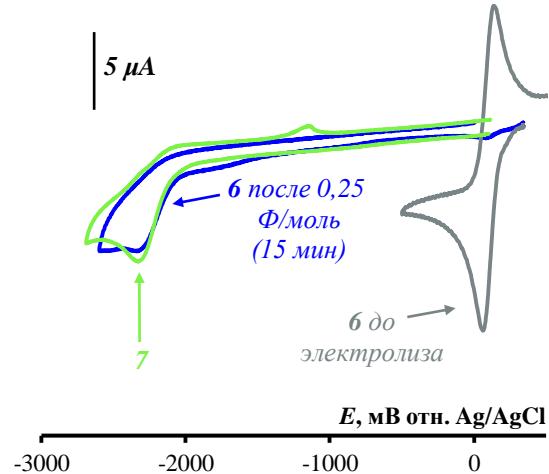


Рисунок 9. ЦВА-кривые $2,5 \cdot 10^{-3}$ М **6** в 0,1 М $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$ на стеклоуглеродном рабочем электроде при скорости наложения потенциала 0,1 В·с⁻¹ до (серая) и после (син.) пропускания 0,25 Ф/моль (15 мин) после старта электролиза электричества при контролируемом потенциале его восстановления в сопоставлении с кривой $1,25 \cdot 10^{-3}$ М **7** в тех же условиях (зелен.).

Изменения вольтамперных кривых после электрохимического инициирования цепной реакции привели к выводу, что ключевым интермедиатом является дианион **D**, который присутствует в растворе на всем протяжении процесса. В ходе электролиза ток пика реокисления анион-радикала **A** снижался пропорционально концентрации субстрата, в то время как ток пика окисления **D** оставался неизменным (рис. 11). Это позволило заключить, что димеризация анион-радикалов **A** приводит к образованию дианиона **D**, который затем окисляется до разделённого анион-радикала **F**, который едва ли может быть устойчивым, учитывая наличие нестабильной алифатической азогруппы свободнорадикального мотива С-O[•], склонного к стабилизации в карбонильный фрагмент. Оба этих фактора приводят к перегруппировке **F** в **G**, затем анион-радикал **G** легко элиминирует химически сверхстабильную молекулу N_2 до образования анион-радикала **C**, обеспечивая цикличность процесса.

Присутствие доноров протонов, таких как фенол, существенно замедляет электроинициируемую реакцию, но не останавливает её полностью. Анализ вольтамперных кривых показал, что фенол не

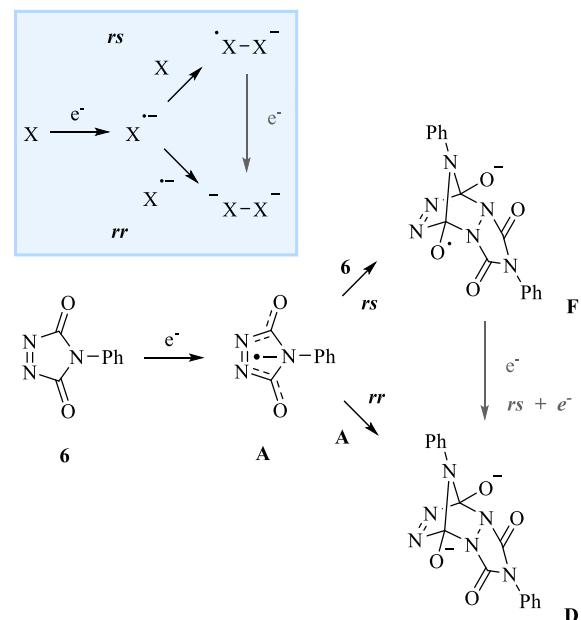


Схема 9. Конкуренция механизмов димеризации анион-радикал/исходное (*rs*, radical/start) и анион-радикал/анион-радикал (*rr*, radical/radical).

протонирует анион-радикал **6**, но влияет на последующие стадии реакции, уменьшая химическую обратимость процесса восстановления. Наблюдаемая картина объясняется тем, что фенол протонирует не **A**, а продукт димеризации, что связано со сдвигом равновесия димеризации вправо (рис. 12). Это указывает на быструю, но обратимую реакцию димеризации анион-радикалов в π -димер **H**, который затем медленно превращается в σ -димер **D**.

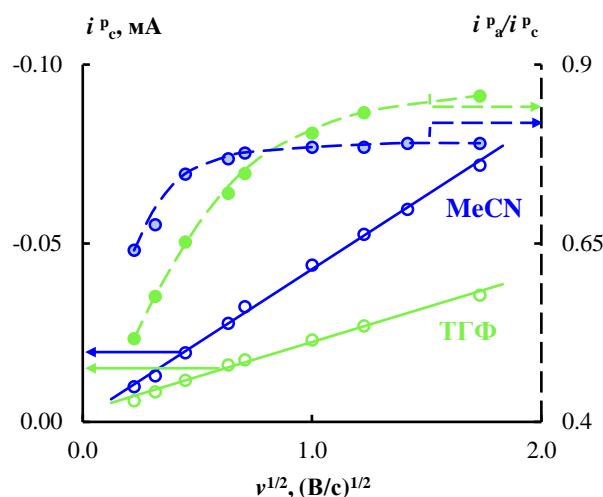


Рисунок 10. Зависимости токов катодных пиков и соотношения анодных и катодных пиков **6** в ТГФ и MeCN при концентрации $2,5 \cdot 10^{-3}$ М от квадратного корня из скорости наложения потенциала.

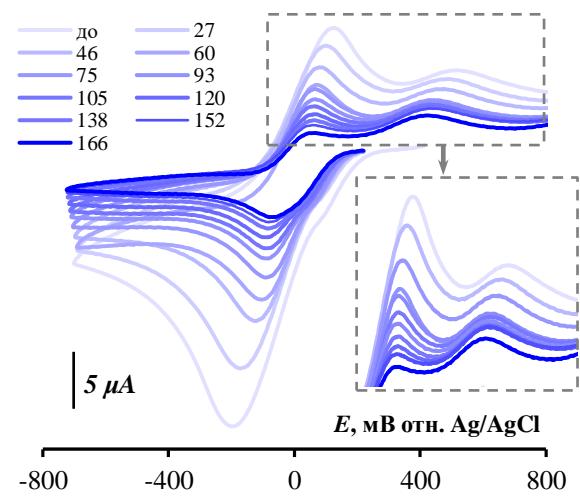


Рисунок 11. Вольтамперные кривые 10^{-2} М **6** в 0.1 М Bu_4NBF_4 /ТГФ на стеклоуглеродном рабочем электроде при скорости наложения потенциала 0.1 $\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$ до и после пропускания $0,10$ Ф/моль электричества при контролируемом потенциале его восстановления через 27 , 46 , 60 , 75 , 93 , 105 , 120 , 138 , 152 и 166 мин после старта электролиза (электролиз длился 25 мин).

Также обращает на себя внимание, что протонирование димерной частицы происходит сравнительно быстро. В то время как согласно полученным данным образование димерного дианиона **D** происходит относительно медленно и его приэлектродная концентрация при скорости наложения потенциала $0,1$ $\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$ не превышает концентрации **A**, однако добавление фенола при тех же условиях вызывает практически полный сдвиг реакции димеризации вправо. Важным является то, что увеличение скорости наложения потенциала хотя и приводит к росту соотношения токов анодного и катодного пиков восстановления **6**, однако с выраженной тенденцией выхода на предел меньше теоретического значения, равного единице. В совокупности это

протонирование димерной частицы

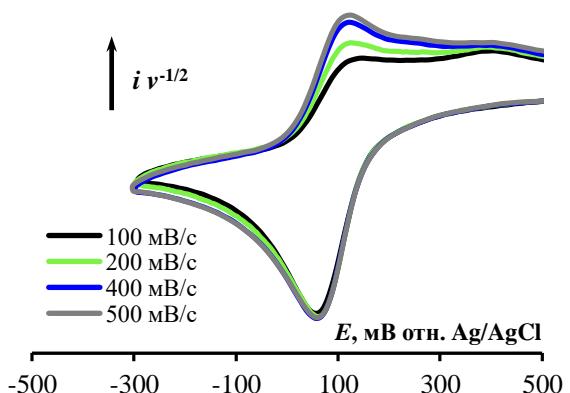


Рисунок 12. Вольтамперные кривые $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л **8** в $0,1$ моль/л Bu_4NBF_4 /MeCN в присутствии 2 мольн. экв. фенола на стеклоуглеродном рабочем электроде при скоростях наложения потенциала $0,1$, $0,2$, $0,4$ и $0,5$ В/с .

означает быструю обратимую (со сдвинутым влево равновесием) реакцию димеризации анион-радикалов **A** в π -димер **H**, сравнительно медленно превращающийся в σ -димер **D**. Фенол протонирует π -димер **H**, поскольку он является относительно более основным, чем анион-радикал **A**.

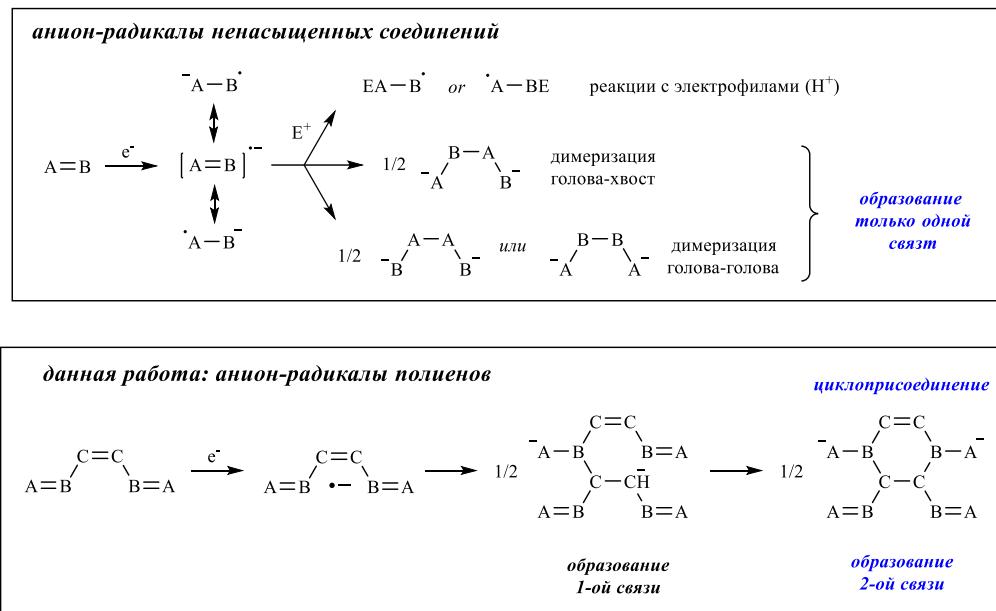


Схема 10. Типичные реакции электрогенерированных органических анион-радикалов.

Предложенный механизм на схеме 8, вероятно, является одним из достаточно необычных примеров, когда в результате реакции димеризации анион-радикалов происходит образование не одной, а двух ковалентных связей (схема 10).

4. Инициированное переносом электрона образование связей O-B и O-Si: реакции анион-радикалов с гидридами

В химии и биохимии широко распространены tandemные реакции переноса электрона и протона (ET/PT), в которых участвуют доноры протонов — кислоты Бренстеда, содержащие водород, связанный с более электроотрицательными элементами. В отличие от них, гидриды бора и кремния содержат элементы с меньшей электроотрицательностью, чем водород, поэтому не способны выступать в роли доноров протонов. Однако, обладая кислотными свойствами по Льюису, гидриды могут потенциально вступать во взаимодействие с анион-радикалами — продуктами переноса электрона. Несмотря на теоретическую возможность таких реакций, до настоящего момента они оставались малоизученными. Поэтому целью данной работы являлось исследование реакций химически и электрохимически генерируемых анион-радикалов с гидридами элементов p-блока, в частности гидридами кремния и бора.

В качестве модельного предшественника анион-радикала был взят бензофенон **2**, выбор которого обусловлен его известными электрохимическими свойствами и устойчивостью анион-радикала в аprotонных средах. При восстановлении **2** в отсутствие протонных доноров образуется стабильный кетил-анион, что подтверждается данными циклической вольтамперометрией. Введение в систему кислот (например, фенола) приводит к его протонированию и последующему двухэлектронному восстановлению до

бензгидрола **3**. Данный процесс представлен на схеме 11, иллюстрирующей традиционный тандем реакций переноса электрона и переноса протона (ET/PT).



Схема 11. Реакция по механизму ET/PT при восстановлении бензофенона ($|E_2^{\text{red}}| < |E_1^{\text{red}}|$).

Исследование электрохимического восстановления **2** с помощью циклической вольтамперометрии (рис. 13 а-б) демонстрирует то, что при добавлении кислот наблюдается рост пикового тока, свидетельствуя об электрохимической активности продуктов протонирования. В то же время введение гидридов, таких как пинаколборан или дифенилсилан, приводит к расходованию кетил-аниона, однако не сопровождается увеличением тока восстановления **2** (рис. 13 в-г). Это указывает на иной механизм взаимодействия, исключающий последовательное двухэлектронное восстановление.

Для определения природы химических превращений, протекающих при взаимодействии пинаколборана **10** и дифенилсилана **11** с бензофеноном, нами были проведены электрохимические и химические эксперименты. В условиях электрохимического восстановления **2** в присутствии **10** и **11** наблюдается катализитическое расходование исходного **2**, что подтверждается снижением тока пика восстановления при увеличении концентрации **2** и сореагентов (рис. 13 д-е). Это указывает на возможность электроинициируемой каталитической реакции. Необходимо отметить, что отдельно выполненный холостой эксперимент показывает отсутствие протекания реакции без электроинициирования в течение длительного времени (недели и более).

Для дальнейшего изучения механизма был использован химический донор электрона — металлический натрий в среде тетрагидрофурана. При добавлении натрия к раствору **2** наблюдалось образование характерного синего окрашивания, свидетельствующего об образовании кетил-аниона. При добавлении **10** или **11** окраска исчезала, а анализ продуктов реакции показал образование соединений, характерных для реакций гидросилилирования и гидроборирования (схема 12).

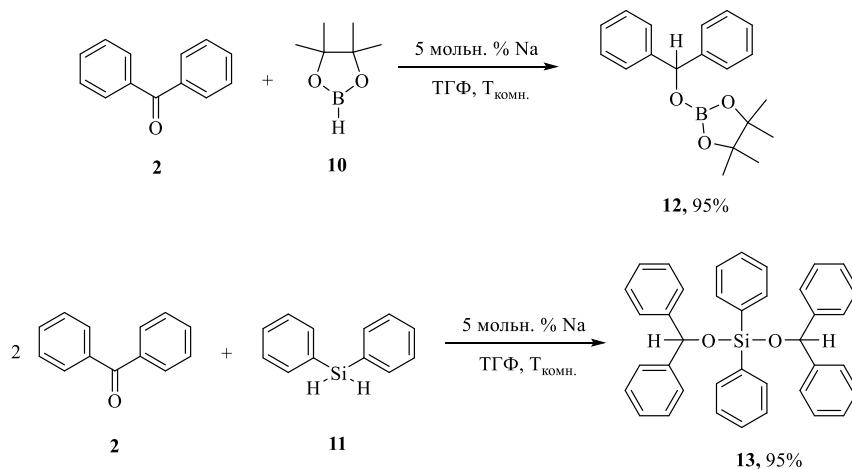


Схема 12. Гидросилилирование и гидроборирование карбонильных соединений в присутствии катализитических количеств щелочного металла.

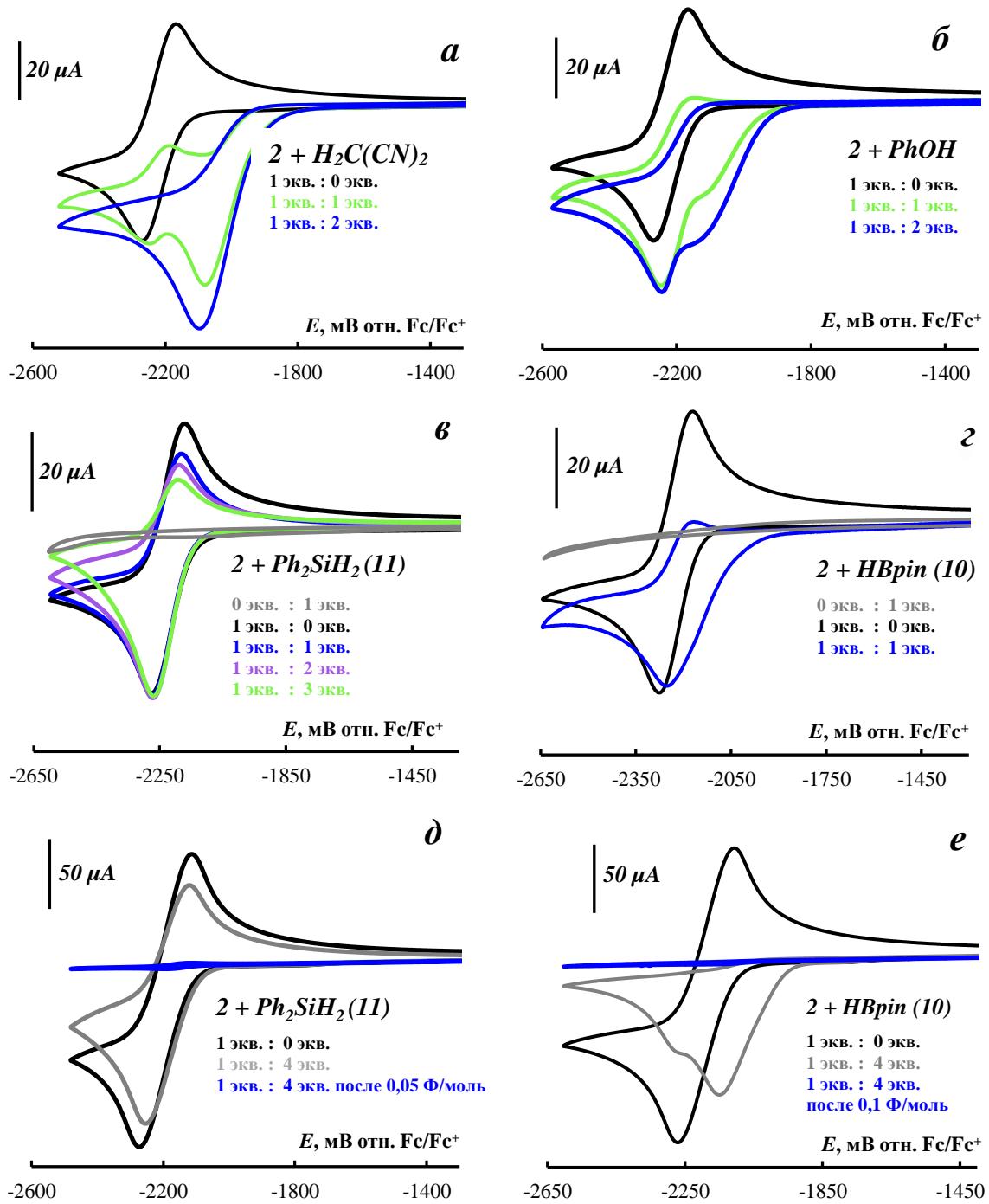


Рисунок 13. ЦВА-кривые восстановления 2: (a)-(b): В присутствии $\text{H}_2\text{C}(\text{CN})_2$ и PhOH (процесс двухэлектронный); (c)-(e): В присутствии HBpin **10** и Ph_4SiH_2 **11** (гидридов) (процесс не требует более одного электрона); (d)-(e): Пропускание катализитического количества электричества 0,05-0,10 Ф/моль (соответствует 5-10 мол.% электрона на молекулу бензофенона) при потенциале восстановления бензофенона. Использовался стеклоуглеродный рабочий электрод, скорость развертки потенциала 100 мВ/с, температура 25 °C, фоновый электролит: (a)-(b) — Bu_4NClO_4 , (c)-(e) — Bu_4NBr (0,1 моль/л). Концентрация 2: (a)-(e) — 5 ммоль/л, (d)-(e) — 15 ммоль/л. На рисунках указано молярное соотношение участников реакции.

На основании полученных данных нами предложен метод электрохимического инициирования реакций гидросилирирования и гидроборирования. В отличие от традиционных подходов, использующих соединения переходных металлов в качестве катализаторов реакции гидрометаллизации, в данном случае катализатором является сам

электрон. Реакция протекает в мягких условиях, при комнатной температуре, и не требует добавления дополнительных реагентов. Электрохимический синтез целевых продуктов был успешно проведен и в граммовых масштабах. На схеме 13 представлены условия проведения данных синтезов. Важным преимуществом предложенного метода является возможность выделения чистого продукта без применения хроматографического разделения. Это достигнуто за счет использования бромида тетрабутиламмония в качестве фонового электролита, который после завершения электролиза легко удаляется экстракцией.

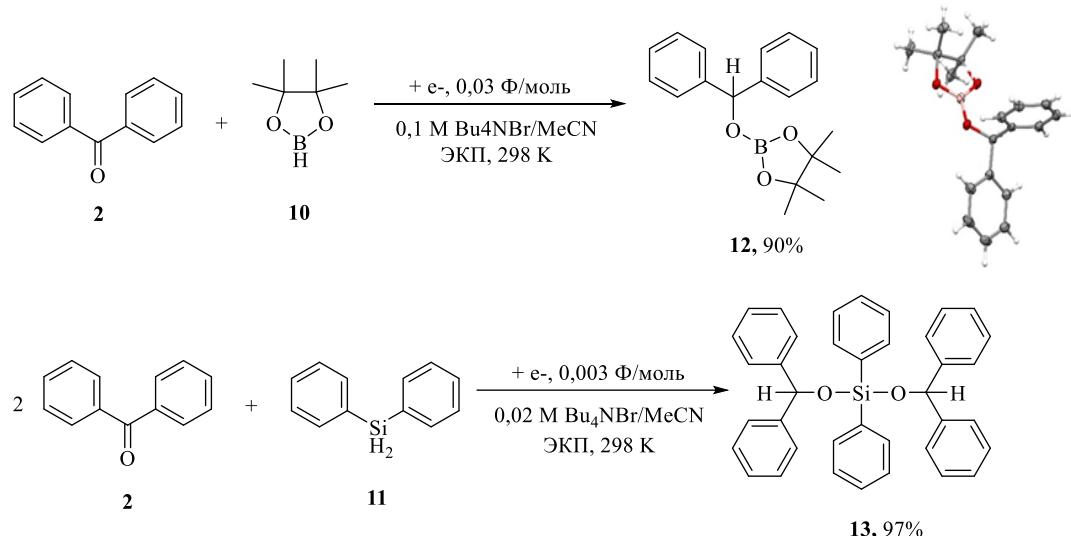


Схема 13. Гидросилилирование и гидроборирование соединения **2** под действием катализитического количества электричества. РСА моноокристалла продукта гидроборирования **12**.

Нами установлен механизм катализируемого электроном превращения **2** в **12** (схема 14). Квантово-химическое моделирование,³ проведенное в рамках данного исследования, позволило установить, что традиционный механизм двухэлектронного переноса, характерный для протонирования, не реализуется в случае реакции с гидридами. Данный вывод основан на анализе средства к электрону промежуточных частиц. Так, в ходе протонирования образуется свободный радикал, обладающий высоким средством к электрону и легко подвергающийся дальнейшему восстановлению. В случае добавления гидридов гипотетически возможные radicalные промежуточные частицы обладают еще более высоким средством к электрону, что исключает возможность замыкания катализического цикла. Таким образом, катализ реакций

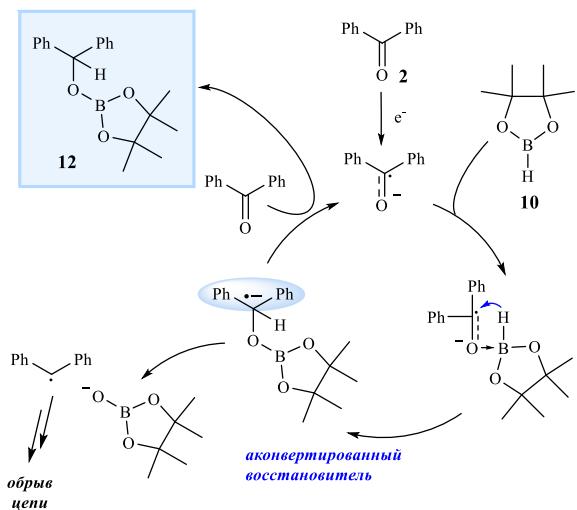


Схема 14. Механизм электронно-катализируемой реакции гидроборирования **2** в **12**.

³ Данные квантово-химические расчеты выполнены н.с. А.В. Лаловым.

гидрометаллирования осуществляется не через классический радикальный путь, а посредством образования более сильного восстановителя, чем исходный кетил-анион.

Для расширения круга субстратов был выбран 1,4-бензохинон **14** — более сильный акцептор электронов, чем бензофенон **2** ($E^{\text{red}} = 1,3$ В, ~30 ккал/моль). Реакционная способность **14** оказалась даже выше: он легко реагирует с трифенилсиланом **15**, не взаимодействующим с **2** в аналогичных условиях. Для полного превращения требуется всего 0,10 эквивалента электрона. В случае с пинаколбораном **10** реакция идёт ещё эффективнее — достаточно лишь 0,007 эквивалента электрона на молекулу исходного субстрата (схема 15).

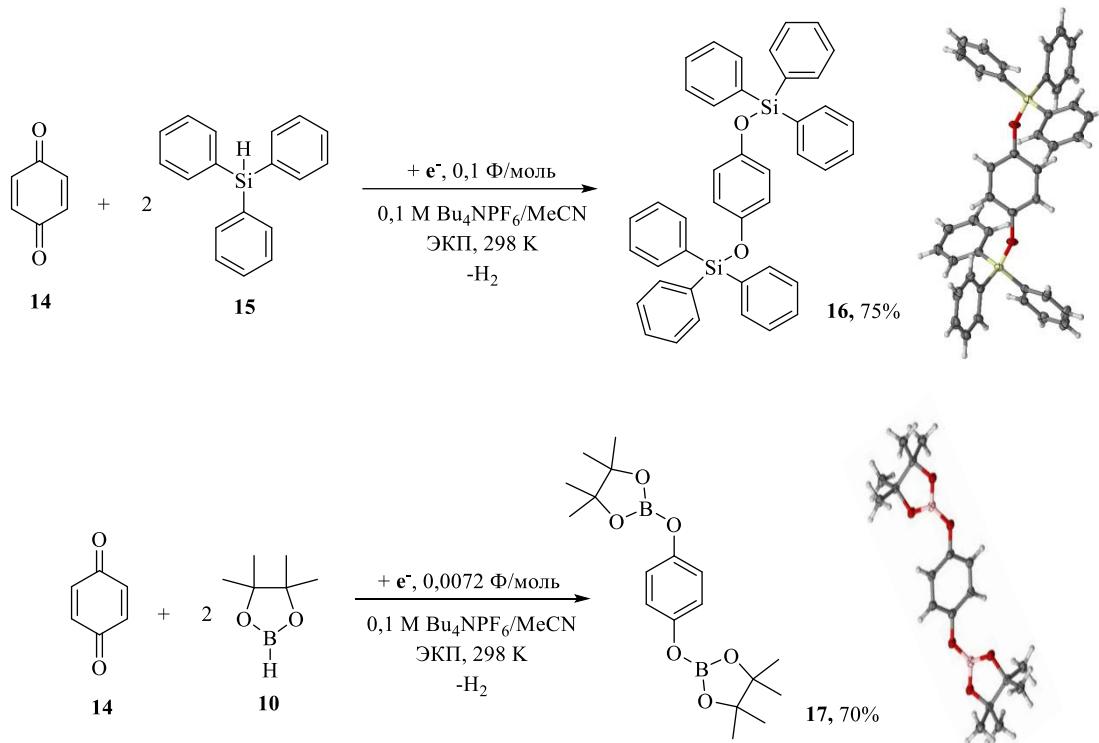


Схема 15. Силилирование и борилирование соединения **14** под действием каталитического количества электричества. РСА монокристаллов продуктов **16** и **17**.

Также было изучено, распространяется ли реакция на неорганические анион-радикалы. Показано, что супероксид — восстановленная форма кислорода — вступает в аналогичные реакции с **10** и **15** (схема 16), хотя продукты отличаются: вместо гидропероксидов образуются силоксан **18** и бороксан **19**, в результате взаимодействия двух молекул гидрида с O_2 с отщеплением воды.

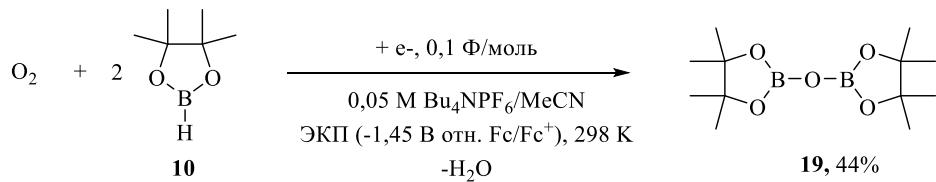
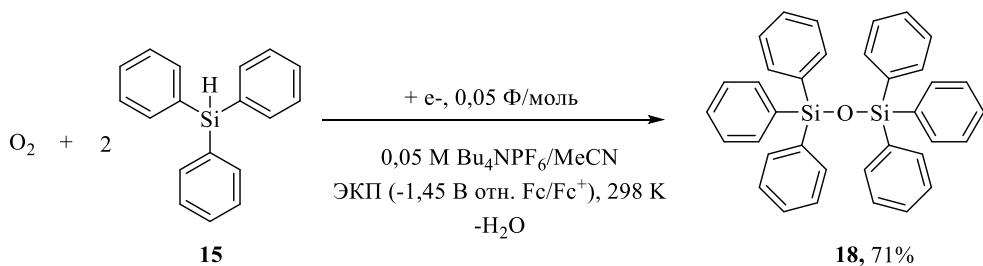
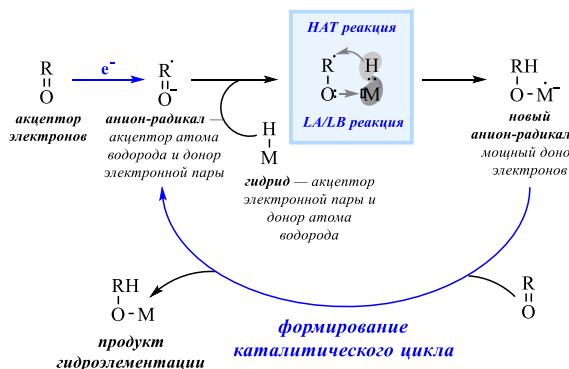


Схема 16. Реакции молекулярного кислорода с **10** и **15**, катализируемые электрохимическим восстановлением.

Схема 17 демонстрирует различия между классическим тандемом ET/PT и реакциями анион-радикалов с гидридами. В отличие от протонирования, которое запускает каскад редокс-процессов, гидриды инициируют внутримолекулярный НАТ-механизм с образованием стабильного восстановителя. Это связано с тем, что гидриды являются кислотами Льюиса и одновременно донорами атома водорода. Для их взаимодействия с анион-радикалами важны как основные, так и радикальные свойства последних.

Реакции с гидридами
данная работа

- Реакция происходит с $M-H$, где M — р-элемент, менее электроотрицательный, чем водород.
- Механизм ET/гидрид приводит к более сильному донору электронов, чем исходный анион-радикал.
- Система возвращает электрон — реализуется электрохимически катализируемая гидролегментация.



Реакции с донорами протонов
ET/PT реакции

- Реакция происходит с $A-H$, где A — р-элемент, более электроотрицательный, чем водород.
- Механизм ET/PT приводит к образованию более сильного акцептора электронов по сравнению с исходным субстратом.
- Система принимает новые электроны извне — реализуется восстановительное гидрирование.

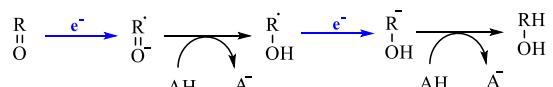


Схема 17. Сравнение механизмов реакций карбонильных анион-радикалов с гидридами и донорами протонов.

Таким образом, полученные результаты открывают новые перспективы для развития электрохимических методов синтеза, заменяющих традиционные катализитические процессы, основанные на использовании переходных металлов. В дальнейшем планируется расширение данного подхода на другие классы органических соединений, а также детальное изучение влияния структуры субстрата на эффективность катализа электронами.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что электрон может выступать в роли универсального катализатора, способного инициировать разрыв (C-C, Si-Si) и образование (C-N, O-B, O-Si) связей, запускать катализитические циклы и направлять реакции гидрометаллирования. Реакции, протекающие при мягком электро- или химическом восстановлении, позволяют проводить синтетически важные превращения органических и неорганических соединений без участия соединений переходных металлов. Продемонстрированы синтетические возможности электрона-катализатора как альтернативы традиционным катализитическим методам, которые открывает путь к разработке масштабируемых и экологически чистых процессов, отвечающих принципам «зелёной химии».

2. Установлено, что электрохимическое восстановление бензопинакона в аprotонной среде сопровождается разрывом центральной связи C-C с последующей активацией катализитического цикла и количественным образованием бензофенона и бензгидрола в эквимолярном соотношении. Реакция полностью протекает при пропускании катализитического количества электронов (менее 0,1 e⁻ на молекулу субстрата) и подавляется добавлением доноров протонов или ионов двухвалентных металлов.

3. Показано, что восстановление 1,2-дисила-3,5-циклогексадиена в аprotонных условиях приводит к образованию его устойчивого анион-радикала, способного вступать в цепную реакцию, сопровождающуюся разрывом связи Si-Si, только в присутствии одного из компонентов — воды или кислорода, тогда как их совместное присутствие приводит к обрыву цепи. Для полного протекания электрокатализитического процесса требуется лишь 0,3 e⁻ на молекулу субстрата. В результате происходит количественное элиминирование одной (в присутствии O₂) или двух (в присутствии H₂O) молекул диметилсиланона из исходного субстрата.

4. Экспериментально подтверждена ранее предсказанная высокая величина апконверсии электрона (>50 ккал/моль) при электровосстановлении 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-диона до триазоло[1,2-а]триазол-1,3,5,7-тетраона. Установлен механизм данной электрокатализитической реакции, включающей стадию быстрой обратимой димеризации в π-димер первично образующихся анион-радикалов, который относительно медленно превращается в ключевой интермедиат всего процесса — σ-димерный дианион. Он в свою очередь, выступает донором электрона, обеспечивающим замыкание катализитического цикла. Реакция сопровождается димеризацией с образованием двух новых ковалентных связей и завершается при пропускании всего 0,1 электрона на молекулу исходного субстрата.

5. Показано, что образующиеся в результате инициирования переносом электрона анион-радикалы органических (бензофенон, хинон) и неорганических (кислород) соединений взаимодействуют с гидридами кремния (ди- и трифенилсилан) и бора (пинаколборан) с образованием соответствующих продуктов гидрометаллированием. Установлено, что электрон также эффективно катализирует реакции гидроборирования и гидросилирования бензофенона и борилирования и силирования 1,4-бензохинона. Показано, что электроинициируемые реакции молекуларного кислорода с гидридами кремния и бора приводят к образованию соответствующих силоксанов и бороксанов.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. **В. А. Вильман (Балычева),** А. Я. Акыева, Е. А. Саверина, П. Г. Шангин, И. В. Крылова, В. А. Королев, М. П. Егоров, И. В. Алабугин, М. А. Сыроешкин / Апконверсия электрона в реакциях 1,2,4-Триазолин-3,5-диона // *Изв. АН, Сер. хим.*, **2022**, № 8, 1614-1625, doi: 10.1007/s11172-022-3570-7.
2. **В. А. Вильман (Балычева),** П. Г. Шангин, И. В. Крылова, А. В. Лалов, М. П. Егоров, М. А. Сыроешкин / Электроинициированный распад бензопинакона // *Изв. АН, Сер. хим.*, **2023**, №11, 2630-2636, doi: 10.1007/s11172-023-4067-8.
3. **V. A. Vilman (Balycheva),** B. K. Chabuka, L. R. Kuhn, P. G. Shangin, A. Ya. Akyeva, I. V. Krylova, V. A. Korolev, A. V. Lalov, M. P. Egorov, I. V. Alabugin, M. A. Syroeshkin / Redox Upconversion and Electrocatalytic Cycles in Activation of Si-Si Bonds: Diverging Reactivity in Hole- and Electron-Catalyzed Transformations // *J. Phys. Chem. C.*, **2024**, 128, 4581-4599, doi: 10.1021/acs.jpcc.4c00538.
4. **V. A. Vilman (Balycheva),** P. G. Shangin, B. K. Chabuka, A. V. Lalov, D. A. Velichko, M. E. Minyaev, M. P. Egorov, M. A. Syroeshkin, I. V. Alabugin. Reactions of Radical Anions with Hydrides: Supercharging Electron Upconversion for Electron Catalysis // *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, 147, 44539–44551, doi: 10.1021/jacs.5c17610.
5. **В. А. Вильман (Балычева),** А.Я. Акыева, И.В. Крылова, В.А. Королев, А.В. Лалов, М.П. Егоров, И.В. Алабугин, М.А. Сыроешкин / Редокс апконверсия и электрокаталитические циклы в реакциях дисилациклогексадиена // Всероссийская молодёжная научная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии»: 20-26 Марта, **2022**, Шерегеш, Кемеровская обл.: Сборник тезисов, 2022, с. 56 (устный доклад).
6. **В. А. Вильман (Балычева),** А. Я. Акыева, Е. А. Саверина, П. Г. Шангин, И. В. Крылова, В. А. Королев, М. П. Егоров, И. В. Алабугин, М. А. Сыроешкин. Апконверсия электрона в реакциях триазолиндиона // Тезисы докладов XX Всероссийского совещания «Электрохимия органических соединений» ЭХОС-2022: 18-22 октября, **2022**, Юж.-Рос. гос. политихн. ун-т (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск: изд-во «НОК», 2022, с. 31 (стендовый доклад).
7. **V. A. Vilman (Balycheva),** P. G. Shangin, I. V. Krylova, A. V. Lalov, M. P. Egorov, M. A. Syroeshkin / Electroinitiated dismutation of benzopinacole // «New Emerging Trends in Chemistry» Conference (NewTrendsChem-2023): September 24-28, **2023**, Yerevan, Armenia: Book of Abstracts, 2023, p. 119 (стендовый доклад).
8. **В. А. Вильман (Балычева),** П. Г. Шангин, Б. К. Чабука, А. В. Лалов, Д. А. Величко, М. Е. Миняев, М. П. Егоров, М. А. Сыроешкин, И. В. Алабугин / Реакции анион-радикалов с гидридами: концепция, основные особенности и механизм // Всероссийская конференция им. академика В.И. Овчаренко «Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты»: 12-14 ноября, **2025**, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва: Сборник тезисов докладов, с. 53. (устный доклад)