

**ФИО соискателя:** Вильман Виктория Александровна

**Название диссертации:** Иницируемые 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](mailto: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**

*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

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. Газијева

## 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 каталитические 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 каталитическую функцию, инициируя превращения, которые ранее считались невозможными без участия традиционных катализаторов гидрометаллирования. В отличие от хорошо изученного тандема ЕТ/РТ, где перенос электрона сопровождается последующим протонированием, реакции с гидридами представляют собой альтернативный механизм, сочетающий перенос электрона и атома водорода (НАТ), 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 Алабугиным (*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 каталитический 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-триазилин-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 p-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-триазилин-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 гидрометаллирования, таких как гидроборирование и гидросилилирование 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 апротонной среде сопровождается разрывом его центральной С-С-связи. Последующие за разрывом химические процессы замыкают каталитический цикл и приводят к количественному образованию бензофенона и бензгидрола, а общее достаточное 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 апротонных 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 каталитических 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-триазаолин-3,5-диона в апротонных 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 свыше 50 ккал·моль<sup>-1</sup>. Для полного превращения 4-фенил-1,2,4-триазаолин-3,5-диона достаточно пропускания 0,1 электрона на молекулу субстрата. Механизм реакции включает быструю обратимую димеризацию в  $\pi$ -димер первично образующихся анион-радикалов, который относительно медленно превращается в ключевой интермедиат всего процесса —  $\sigma$ -димерный дианион. В дальнейшем  $\sigma$ -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 каталитический 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 электроиницирования, сопровождающегося гидроэлементацией. Электрон выступает эффективным катализатором реакций гидроборирования и гидросилилирования в реакции бензофенона с пинаколбораном и дифенилсиланом, борилирования и силилирования 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. Сыроешкину, академику М. П. Егорову, к.х.н. П. Г. Шангину и к.х.н. А. Я. Акыевой за всестороннее помощь 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. Иницированный 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  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  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  $\pi$ -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.<sup>1</sup> 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  $^1\text{H}$  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**.

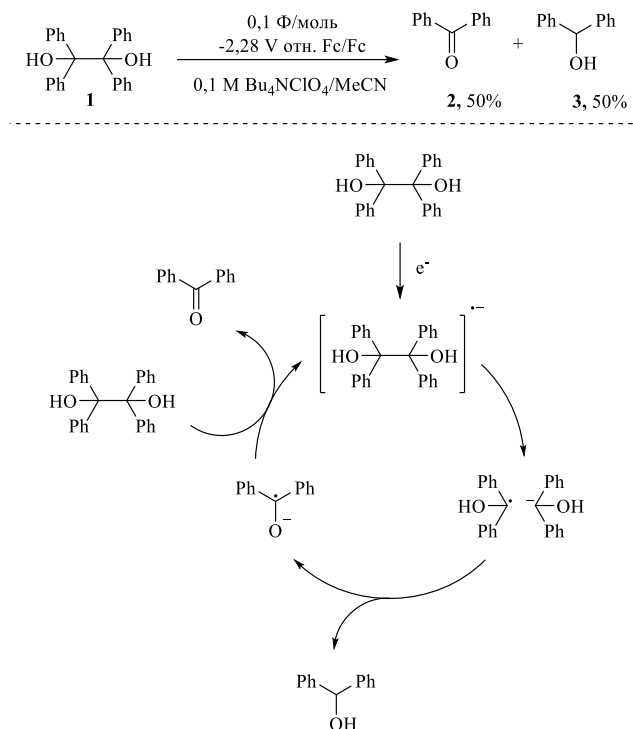
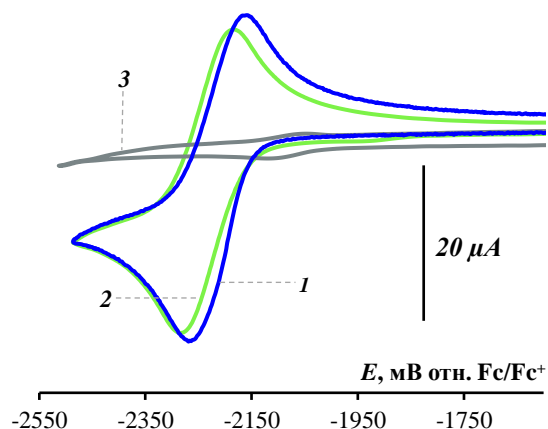


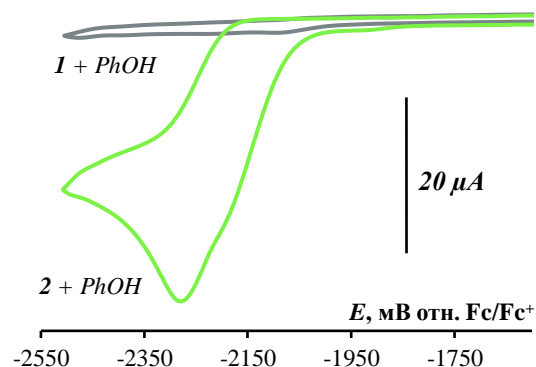
Схема 1. Электроинициируемый распад **1** на **2** и **3** и его механизм.

<sup>1</sup> Данные квантово-химические расчеты выполнены н.с. А.В. Лаловым.



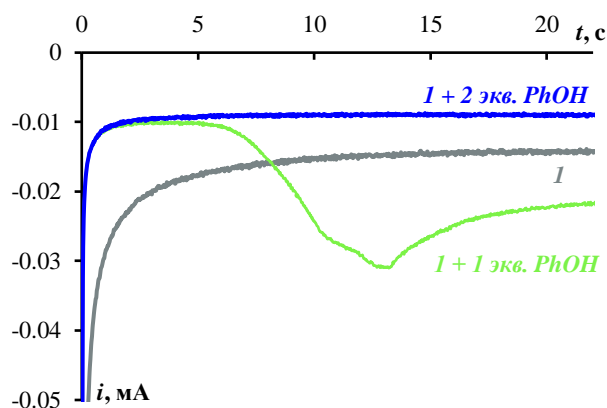


**Рисунок 1.** ЦВА-кривые восстановления 0,005 М растворов **1**, **2** и **3** снятые на стеклоглеродном электроде в 0,1 М  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ /ДМФА при 0,1 В/с.

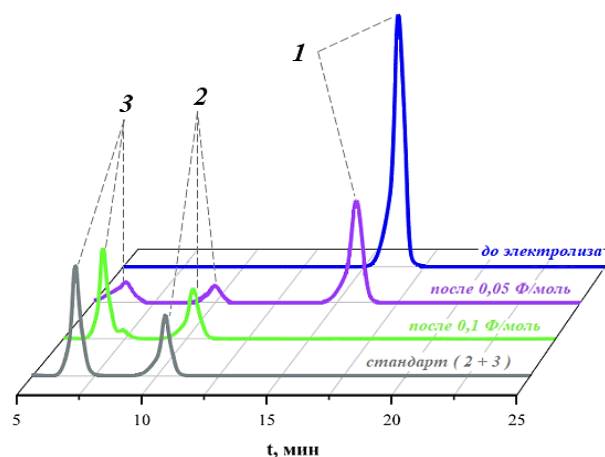


**Рисунок 2.** ЦВА-кривые восстановления 0,005 М растворов **1** и **2** снятые в присутствии 0,010 М фенола на стеклоглеродном электроде в 0,1 М  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ /ДМФА при 0,1 В/с.

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,  $\text{Bu}_4\text{NOH}$ ). 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 контролирующимися диффузией деполаризатора из объема раствора.



**Рисунок 3.**  $i/t$ -Кривые 0,005 М раствора **1** в отсутствие и присутствии 1 и 2 мольн. экв. фенола снятые на стеклоглеродном электроде в 0,1 М  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ /ДМФА при потенциале -2,35 В.

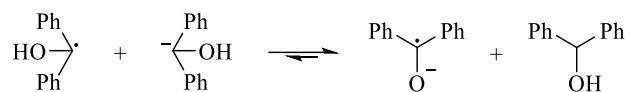


**Рисунок 4.** Данные ВЭЖХ раствора 0,01 М **1** в 0,1 М  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ /MeCN до и после пропускания при потенциале -2,28 В 5 и 10% от теоретически необходимого  $1e^-$  количества электричества, а также стандартного раствора смеси **2** и **3**.

Также установлено, что электроинициируемый распад **1** подавляется катионами двухвалентных металлов ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ), тогда как одновалентные катионы ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) 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 апротонных 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  $\text{Ph}_2\text{CONH}^-$  протонируется



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

радикалом  $\text{Ph}_2\text{CONH}^\bullet$ . Высокая основность  $\text{Ph}_2\text{CONH}^-$  обусловлена жестко локализованным зарядом, а  $\text{Ph}_2\text{CONH}^\bullet$ , напротив, проявляет кислотные свойства за счет стабилизации продукта его депротонирования  $\pi$ -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 апротонных средах представлен на схеме 1.

## 2. Иницированные переносом электрона реакции разрыва связи Si-Si в 1,1,2,2-тетраметил-3,4,5,6-тетрафенил-1,2-дисила-3,5-циклогексадиене

Из литературы известно (*Tetrahedron Letters*, 1997, 38, 3525-3528), что одноэлектронное окисление дилациклогексадиена **4** приводит к сужению цикла с образованием силациклопентадиена **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

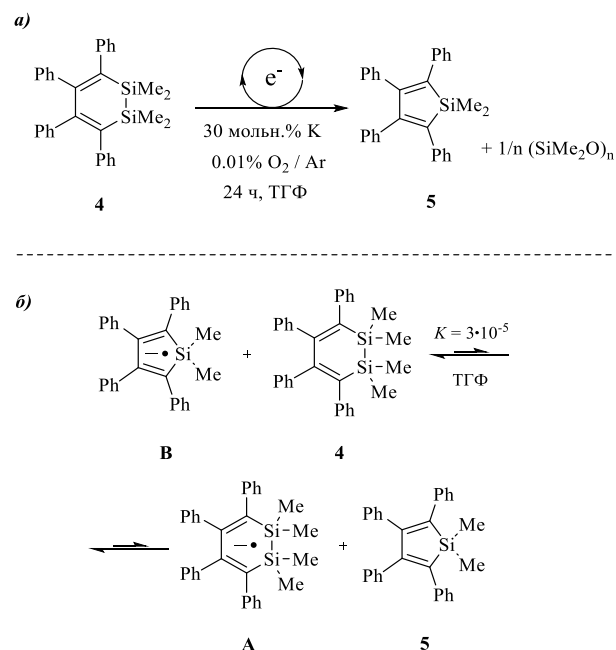
при потенциальном превращении **4** в **5**. В отличие от этого, соотношение потенциалов их окисления является противоположным (0,890 В для **4** и 1,155 В для **5**) и редокс-апконверсия возможна в окислительном режиме. В отличие от ацетонитрила, в ТГФ восстановление как **4**, так и **5**, является 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 апротонных 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

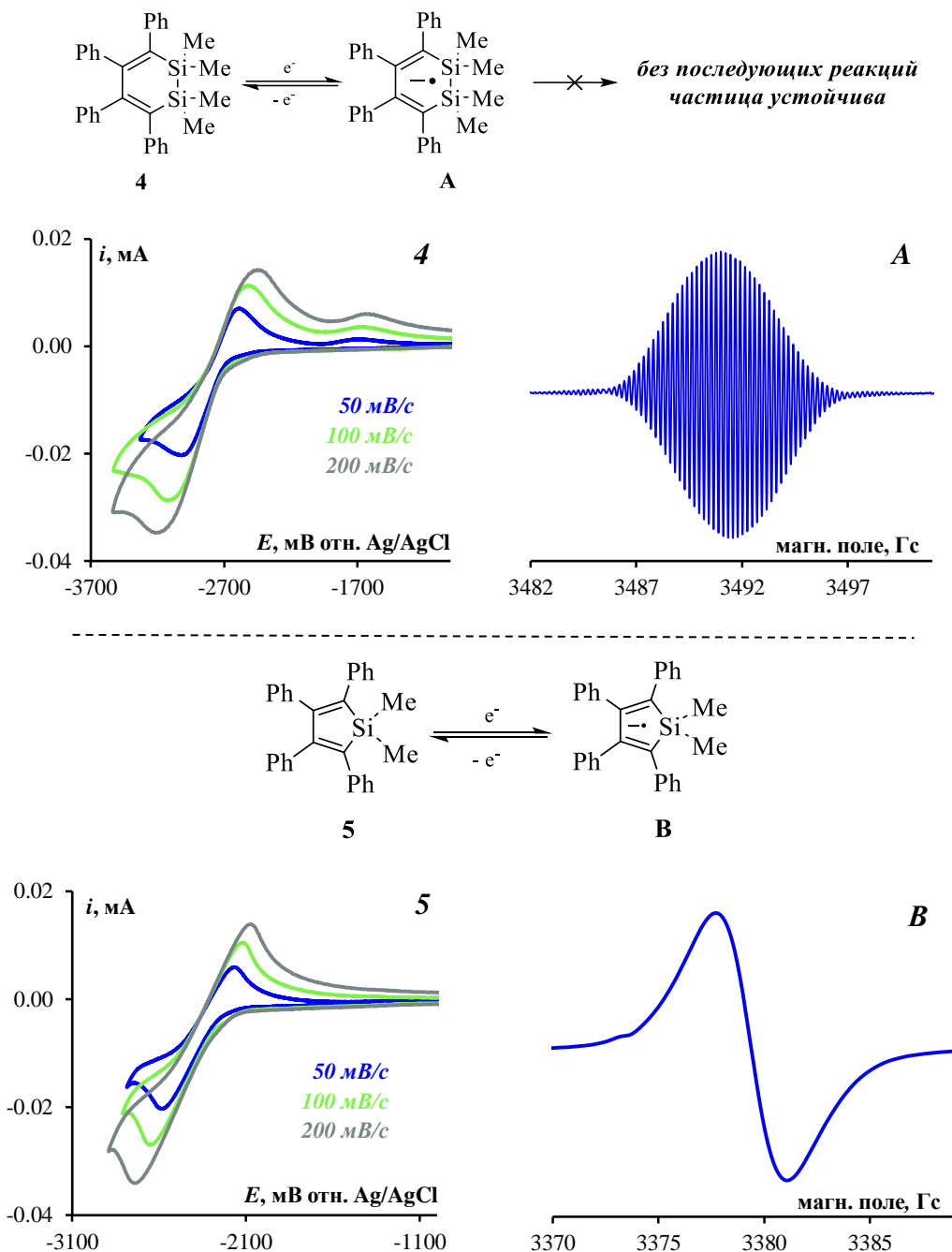
Исследование показало, что при перемешивании раствора **A** и **4** в мольном соотношении 3:7 в ТГФ в атмосфере сухого (<1 м.д.  $H_2O$ ) аргона содержащего 0,01%  $O_2$  через 24 часа количественно образуется **5** и олигомеры силаацетона (схема 3а).

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).

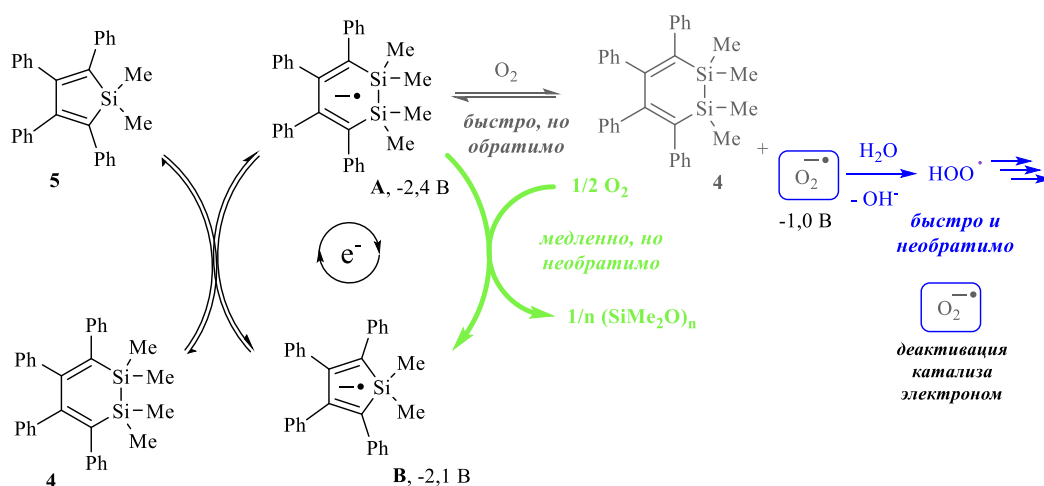


**Рисунок 5.** (верхн. лев.) ЦВА-кривые восстановления 5 мМ раствора **4** в 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{TGF}$  (содержание воды <5 м.д. / 0,25 мМ) на стеклогуглеродном электроде. (верхн. прав.) ЭПР-спектр 100 мМ раствора **A** в ТГФ/бензоле (5:1), полученного взаимодействием **4** с мольн. 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 смещено вправо, анион-радикалы **A** и **B** постоянно присутствуют в системе, и каталитический

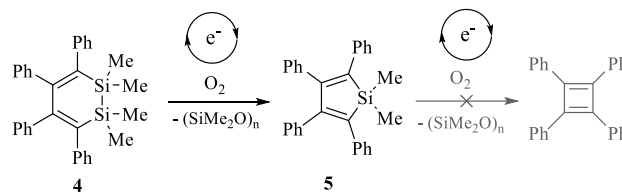
электрон ее не покидает, хоть и находится в «охлажденном» состоянии. При этом образование олигосилоксанов при взаимодействии **A** с кислородом происходит полностью необратимо, что способствует медленному, но неизбежному, превращению **4** в **5**. Таким образом, электрон и молекулярный кислород в данном 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 **A/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  $SiMe_2$  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  $SiMe_2$  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  $SiMe_2$ , 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.

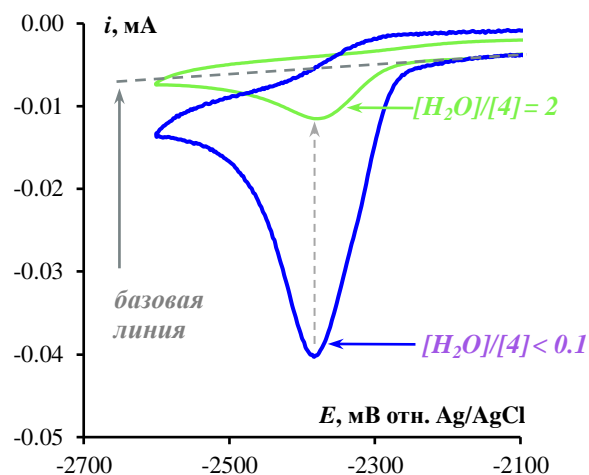


**Схема 5.** В условиях катализа электроном  $O_2$  способен «вытащить» только первый фрагмент  $SiMe_2$  из шестичленного цикла **4**, но не второй.

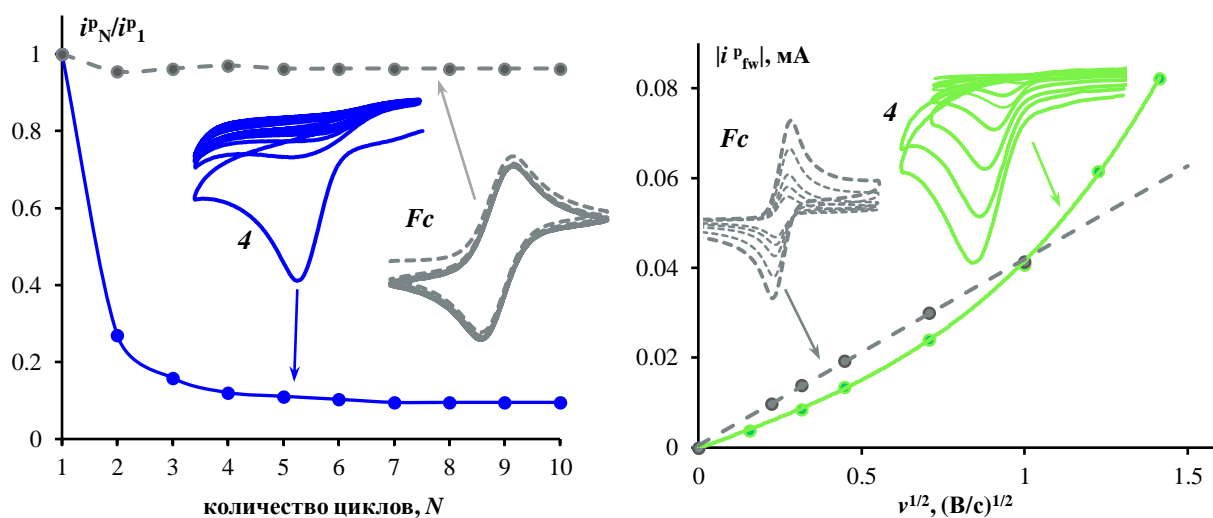
## 2.2 Цепная реакция, промотированная водой

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 ( $[\text{H}_2\text{O}] < 10$  м.д. / 0,5 мМ) и в присутствии воды ( $[\text{H}_2\text{O}] = 200$  м.д. / 10 мМ) в 0,1 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$  на стеклоуглеродном электроде при скорости сканирования 100 мВ/с.



**Рисунок 7.** ЦВА-кривые восстановления 5 мМ **4** (сплошные линии) и окисления 1,6 мМ ферроцена (пунктирные линии) в 0,1 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$  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 прототирование 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 мольн.% металлического калия в перчаточном боксе, после чего экспонировали в раствор в закрытой камере насыщенной парами дейтерированной воды. В результате были получены дейтерированный **ТФБ** и  $(\text{SiMe}_2\text{O})_n$ .

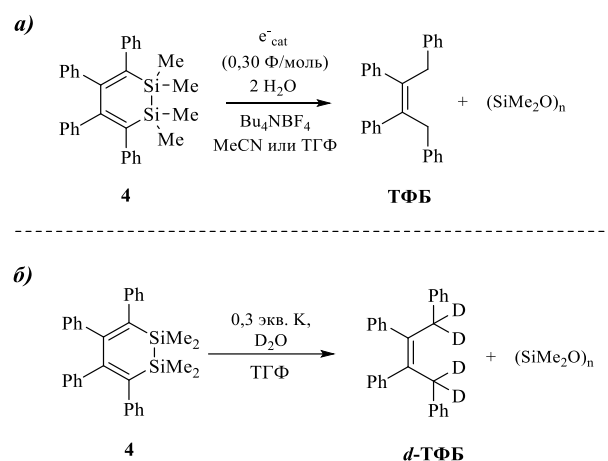


Схема 6. а) Электролиз **4** с использованием каталитического количества электричества и его идентифицированные продукты. б) Электрон-катализируемая реакция распада **4** прототированная  $\text{D}_2\text{O}$ .

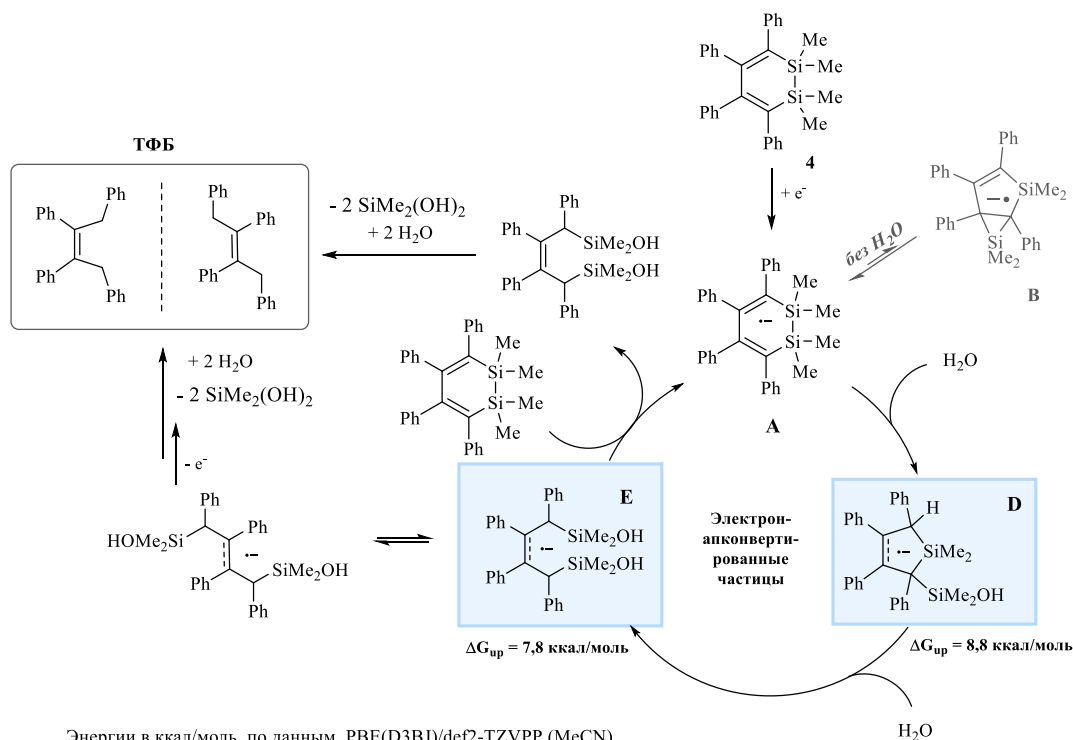


Схема 7. Механизм электрокаталитического распада **4** прототированного водой.

Сопоставление экспериментальных данных с результатами квантово-химического исследования позволило прийти к заключению о следующем механизме наблюдаемой реакции (схема 7).<sup>2</sup> 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. Иницированное переносом электрона образование связи C-N: апконверсия при восстановлении 1,2,4-триазолин-3,5-диона

Ранее теоретические расчеты показали, что триазолиндионы 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 апротонных 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  $E^p_c = 62$  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  $E^p_a = 2541$  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  $E^p_c = -2329$  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

---

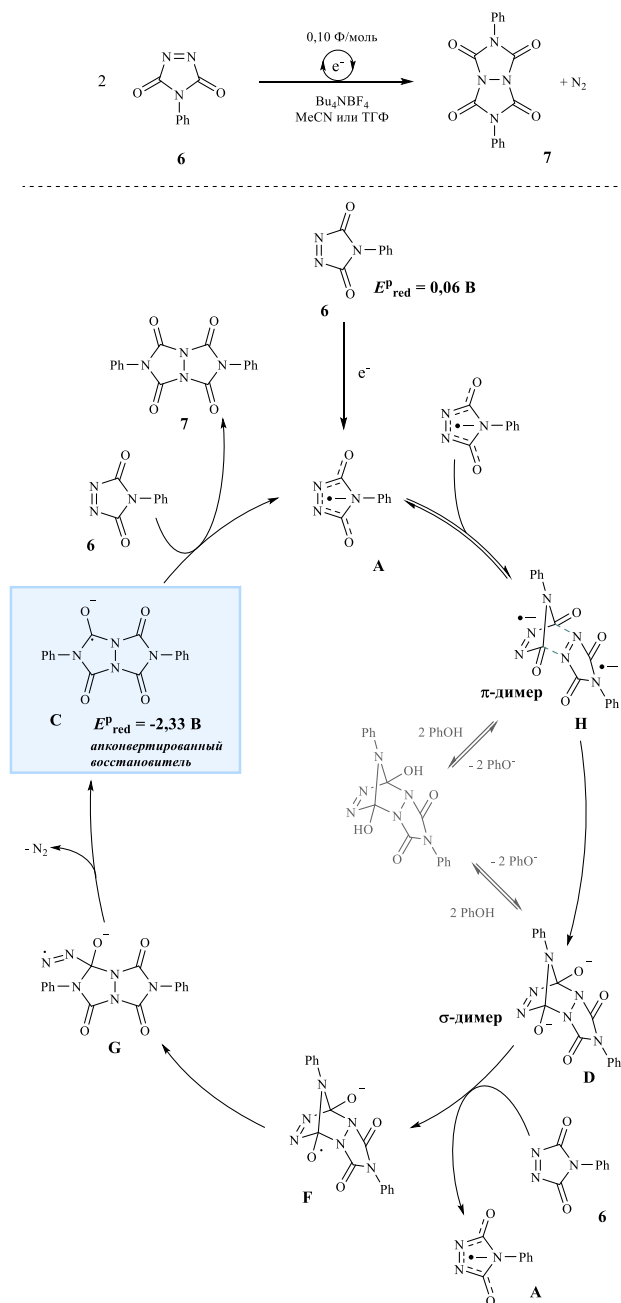
<sup>2</sup> Данные квантово-химические расчеты выполнены В. К. Chabuka.



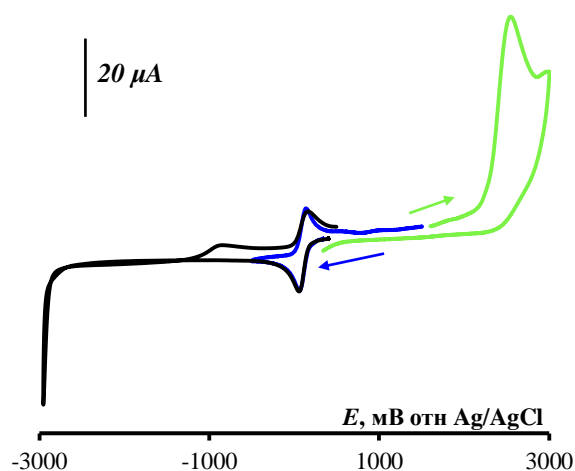
**6** в **7** относительно медленна для вольтамперометрии (секунды), но завершается в условиях электролиза (минуты).

Таким образом механизм реакции включает катализ электроном. Для установления и описания механизма электроиницируемого 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.

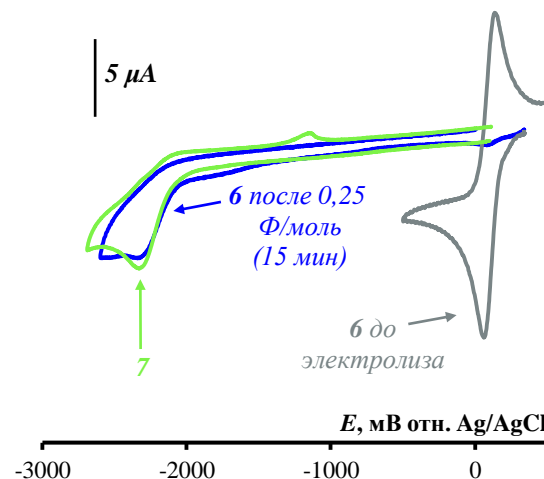
Вопрос об участии **F** в качестве возможной ключевой частицы сводится к конкуренции двух механизмов димеризации: анион-радикал/исходное соединение (*rs*) и анион-радикал/анион-радикал (*rr*), представленных на схеме 9. Для ответа на вопрос были проанализированы зависимости токов пиков вольтамперных 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.** Электроиницируемое превращение **6** в **7** и его механизм.



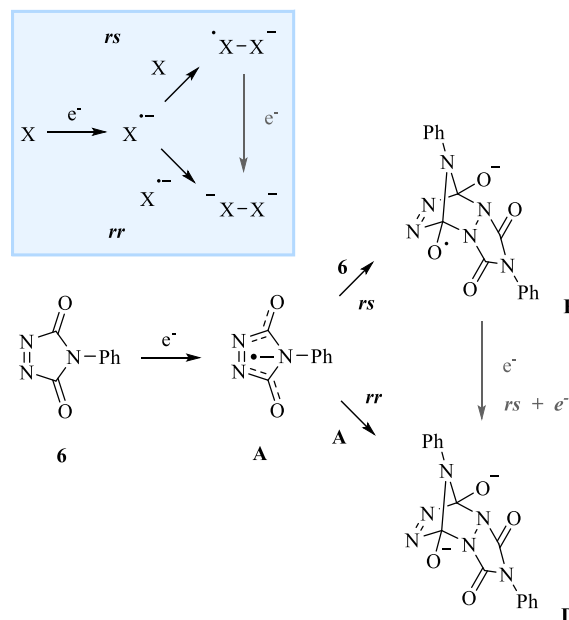
**Рисунок 8.** ЦВА-кривые восстановления (син. — реверс с первой волны, черн.- от разряда фона) и окисления (зелен.)  $2,5 \cdot 10^{-3}$  М **6** в  $0,1$  М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$  на стеклоуглеродном рабочем электроде при скорости наложения потенциала  $0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$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



**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  $0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$  до (серая) и после (син.) пропускания  $0,25 \text{ Ф/моль}$  (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.).

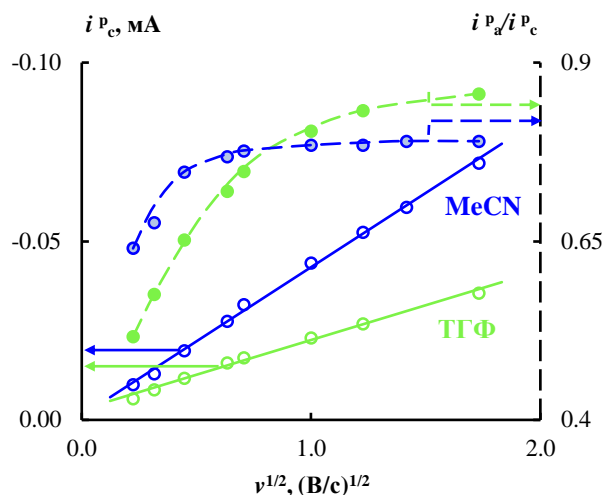
Изменения вольтамперных кривых после электрохимического инициирования цепной реакции привели к выводу, что ключевым интермедиатом является дианион **D**, который присутствует в растворе на всем протяжении процесса. В ходе электролиза ток пика реокисления анион-радикала **A** снижался пропорционально 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  $\text{C-O}^\bullet$ , склонного к стабилизации в карбонильный фрагмент. Оба этих фактора приводят к перегруппировке **F** в **G**, затем анион-радикал **G** легко элиминирует химически сверхстабильную молекулу  $\text{N}_2$  до образования анион-радикала **C**, обеспечивая цикличность процесса.

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

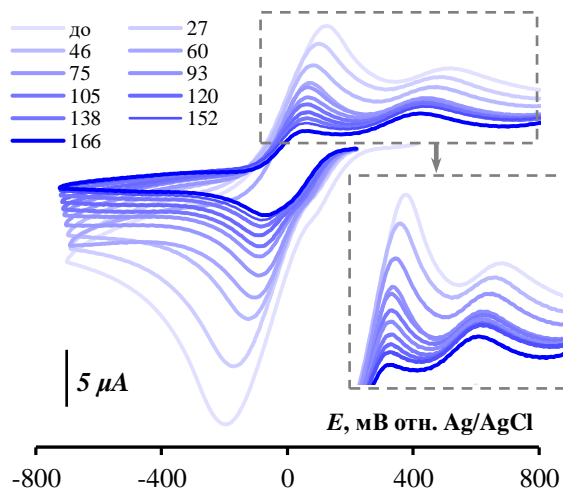


**Схема 9.** Конкуренция механизмов димеризации анион-радикал/исходное (rs, radical/starting) и анион-радикал/анион-радикал (rr, radical/radical).

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  $\pi$ -димер **H**, который затем медленно превращается в  $\sigma$ -димер **D**.

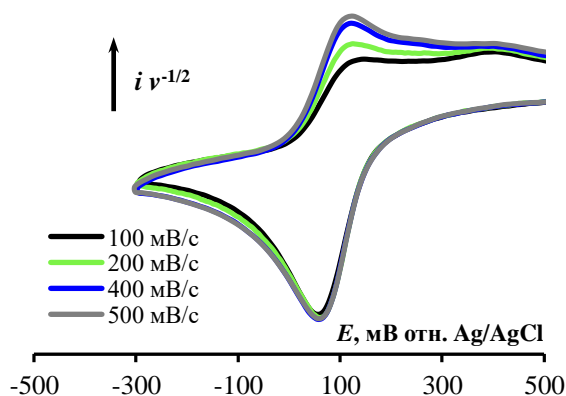


**Рисунок 10.** Зависимости токов катодных пиков и соотношения анодных и катодных пиков **6** в ТГФ и MeCN при концентрации  $2,5 \cdot 10^{-3}$  М от квадратного корня из скорости наложения потенциала.



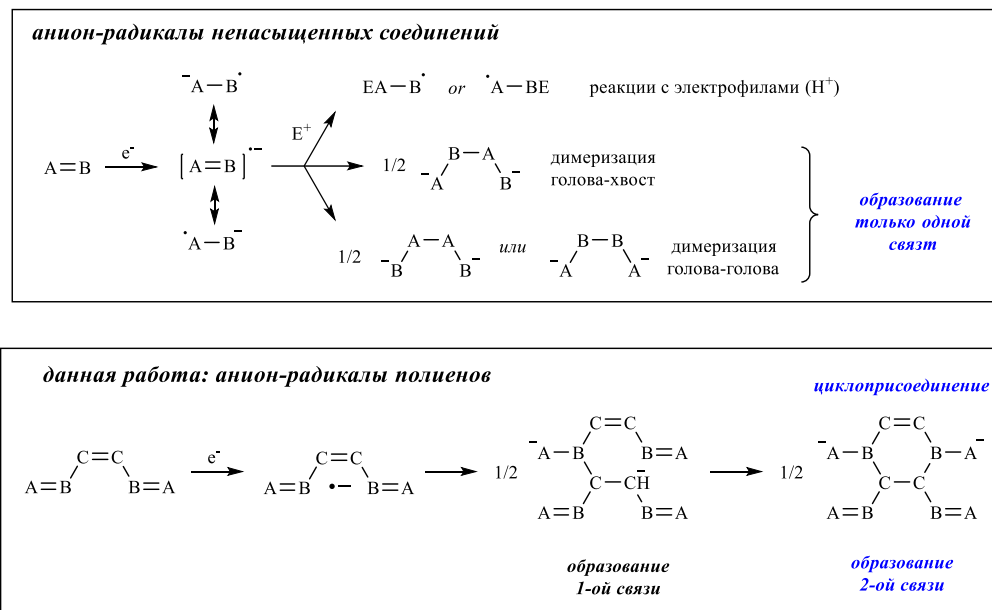
**Рисунок 11.** Вольтамперные кривые  $10^{-2}$  М **6** в 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{ТГФ}$  на стеклоуглеродном рабочем электроде при скорости наложения потенциала  $0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$  до и после пропускания  $0,10 \text{ Ф/моль}$  электричества при контролируемом потенциале 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



**Рисунок 12.** Вольтамперные кривые  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л **8** в 0,1 моль/л  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$  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  $\pi$ -димер **H**, сравнительно медленно превращающийся в  $\sigma$ -димер **D**. Фенол протонирует  $\pi$ -димер **H**, поскольку он является относительно более основным, чем анион-радикал **A**.



**Схема 10.** Типичные реакции электрогенерированных органических анион-радикалов.

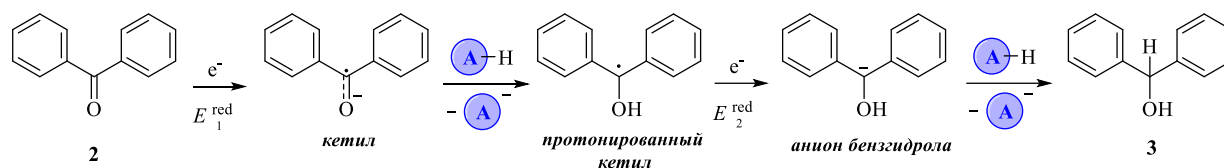
Предложенный механизм на схеме 8, вероятно, является одним из достаточно необычных примеров, когда в результате реакции димеризации анион-радикалов происходит образование не одной, а двух ковалентных связей (схема 10).

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

В химии и биохимии широко распространены тандемные реакции переноса электрона и протона (ЕТ/РТ), 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 р-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 апротонных 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).

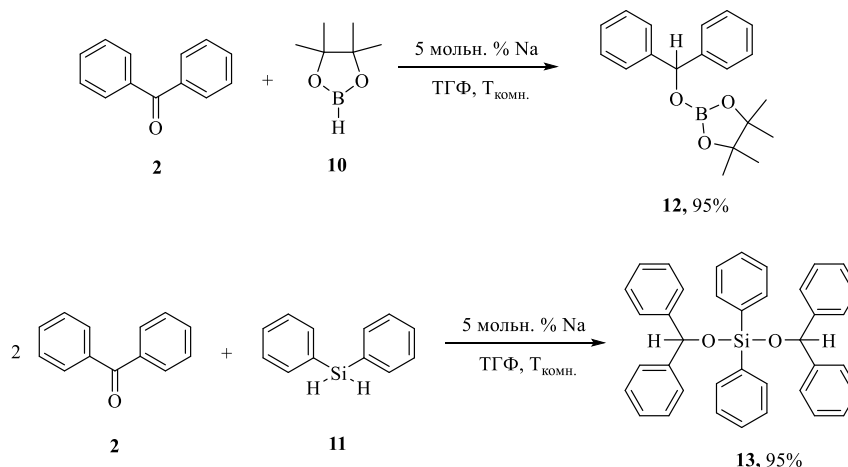


**Схема 11.** Реакция по механизму ET/PT при восстановлении бензофенона ( $|E_2^{\text{red}}| < |E_1^{\text{red}}|$ ).

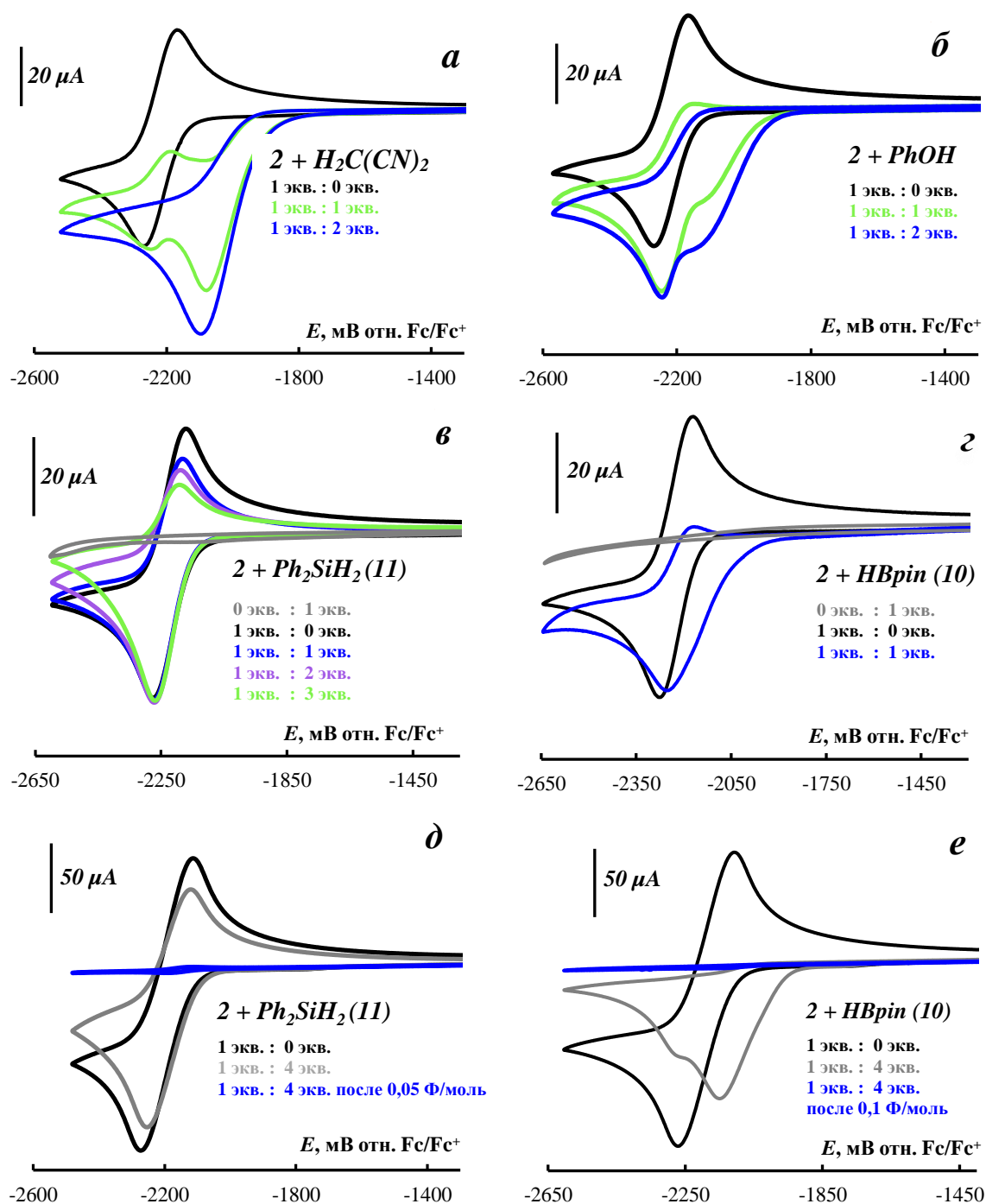
Исследование электрохимического восстановления **2** с помощью циклической вольтамперометрии (рис. 13 а-б) демонстрирует то, что при добавлении кислот наблюдается рост пикового тока, свидетельствуя об электрохимической активности продуктов протонирования. В то же время введение гидридов, таких как пинаколборан 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 каталитическое 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 электроиницирования 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).



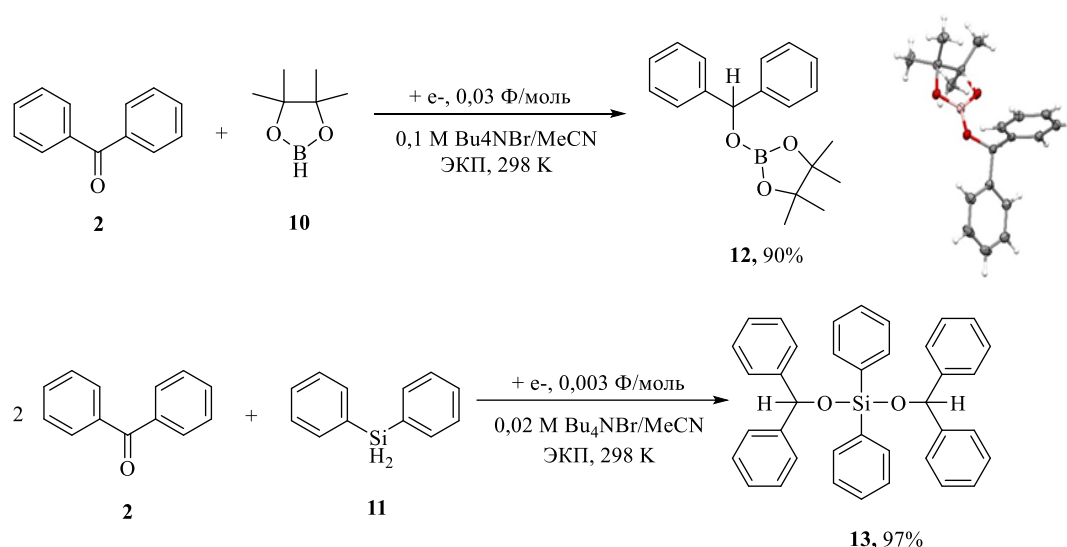
**Схема 12.** Гидросилилирование и гидроборирование карбонильных соединений в присутствии каталитических количеств щелочного металла.



**Рисунок 13.** ЦВА-кривые восстановления **2**: (а)-(б): В присутствии  $\text{H}_2\text{C}(\text{CN})_2$  и  $\text{PhOH}$  (процесс двухэлектронный); (в)-(г): В присутствии  $\text{HBpin}$  **10** и  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  **11** (гидридов) (процесс не требует более одного электрона); (д)-(е): Пропускание каталитического 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 °С, фоновый электролит: (а)-(б) —  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ , (в)-(г) —  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  (0,1 моль/л). Концентрация **2**: (а)-(г) — 5 ммоль/л, (д)-(е) — 15 ммоль/л. На рисунках указано молярное соотношение участников реакции.

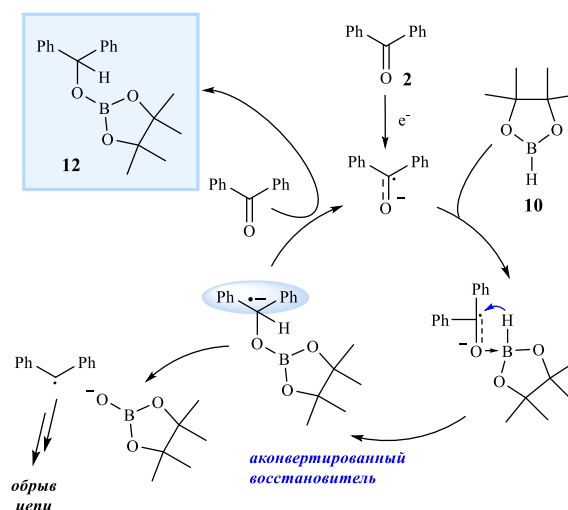
На основании полученных данных нами предложен метод электрохимического инициирования реакций гидросилилирования и гидроборирования. В отличие от традиционных подходов, использующих соединения переходных металлов в качестве катализаторов реакции гидрометаллирования, в данном случае катализатором является 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 каталитического количества электричества. РСА монокристалла продукта гидроборирования **12**.

Нами установлен механизм катализируемого электроном превращения **2** в **12** (схема 14). Квантово-химическое моделирование,<sup>3</sup> 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 сродства к электрону промежуточных частиц. Так, в ходе протонирования образуется свободный радикал, обладающий высоким сродством к электрону и легко подвергающийся дальнейшему восстановлению. В случае добавления гидридов гипотетически возможные радикальные промежуточные частицы обладают еще более высоким сродством к электрону, что исключает возможность замыкания каталитического цикла. Таким образом, катализ реакций



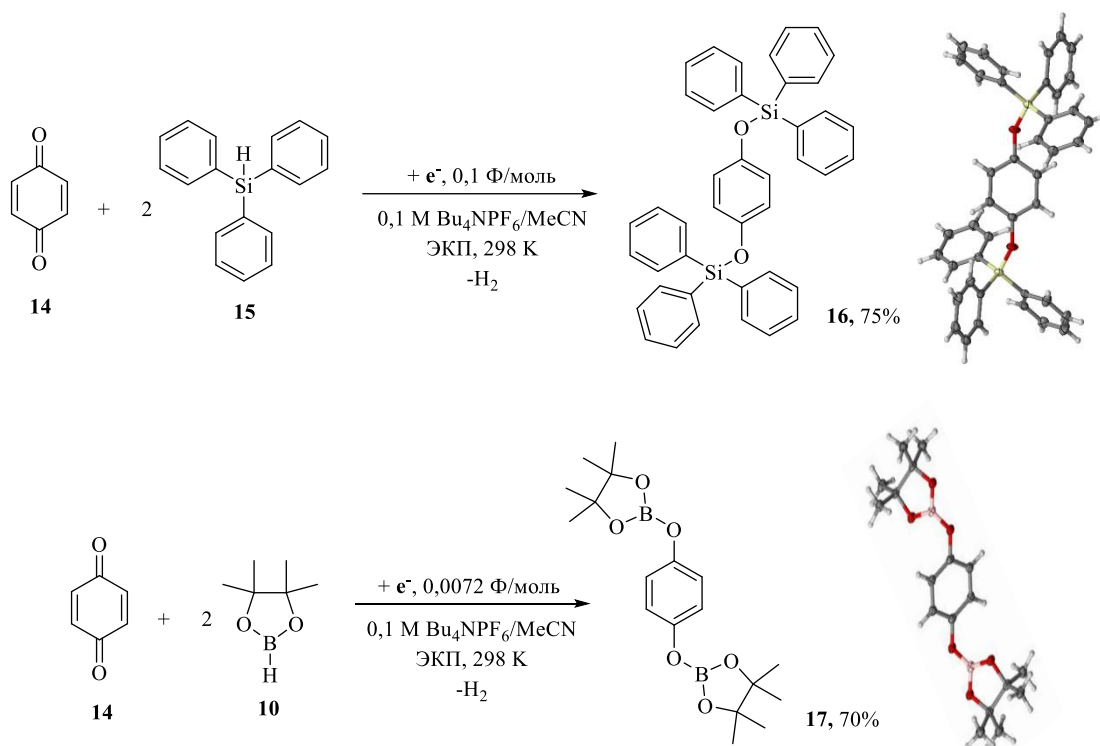
**Схема 14.** Механизм электронно-катализируемой реакции гидроборирования **2** в **12**.

<sup>3</sup> 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.

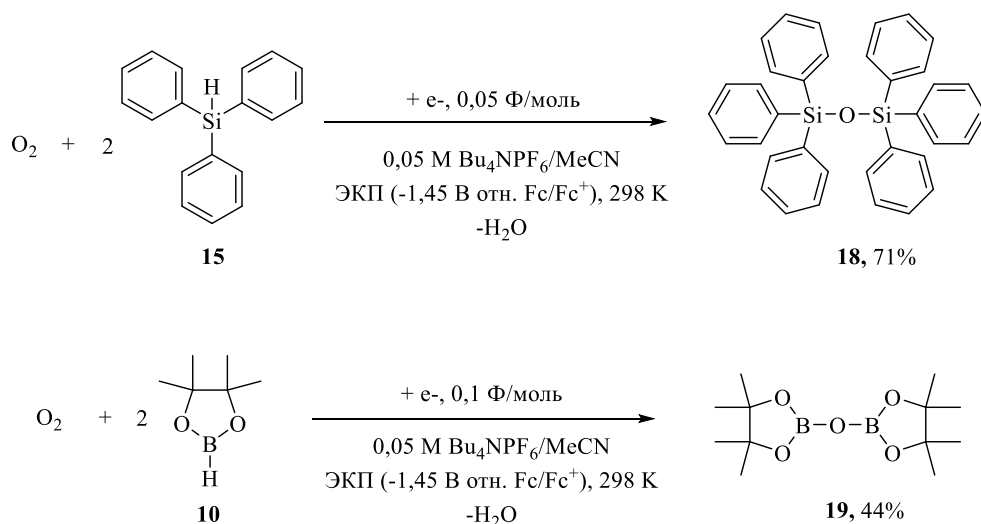
Для расширения круга субстратов был выбран 1,4-бензохинон **14** — более сильный акцептор электронов, чем бензофенон **2** ( $E^{\text{red}} = 1,3 \text{ В}$ ,  $\sim 30 \text{ ккал/моль}$ ). Реакционная способность **14** оказалась даже выше: он легко реагирует с трифенилсиланом **15**, не взаимодействующим 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 гидроида с  $\text{O}_2$  с отщеплением воды.





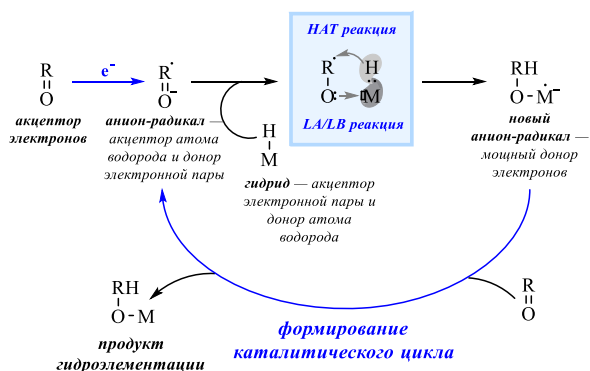
**Схема 16.** Реакции молекулярного кислорода с **10** и **15**, катализируемые электрохимическим восстановлением.

Схема 17 демонстрирует различия между классическим тандемом ЕТ/РТ 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

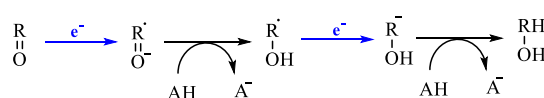
- Реакция происходит с М–Н, где М — р-элемент, менее электроотрицательный, чем водород.
- Механизм ЕТ/гидрид приводит к более сильному донору электронов, чем исходный анион-радикал.
- Система возвращает электрон — реализуется электрон-катализируемая гидроэлементация.



#### Реакции с донорами протонов

ЕТ/РТ реакции

- Реакция происходит с А–Н, где А — р-элемент, более электроотрицательный, чем водород.
- Механизм ЕТ/РТ 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 каталитические 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 каталитические 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 каталитическим методам, которые открывает путь к разработке масштабируемых и экологически чистых процессов, отвечающих принципам «зелёной химии».

2. Установлено, что электрохимическое восстановление бензпинакона в апротонной среде сопровождается разрывом центральной связи C-C с последующей активацией каталитического цикла и количественным образованием бензофенона и бензгидрола в эквимольном соотношении. Реакция полностью протекает при пропускании каталитического 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 апротонных 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 электрокаталитического процесса требуется лишь 0,3  $e^-$  на молекулу субстрата. В результате происходит количественное элиминирование одной (в присутствии  $O_2$ ) или двух (в присутствии  $H_2O$ ) молекул диметилсиланона из исходного субстрата.

4. Экспериментально подтверждена ранее предсказанная высокая величина апконверсии электрона ( $>50$  ккал/моль) при электровосстановлении 4-фенил-1,2,4-триазилин-3,5-диона до триазоло[1,2-а]триазол-1,3,5,7-тетраона. Установлен механизм данной электрокаталитической реакции, включающей стадию быстрой обратимой димеризации в  $\pi$ -димер первично образующихся анион-радикалов, который относительно медленно превращается в ключевой интермедиат всего процесса —  $\sigma$ -димерный дианион. Он в свою очередь, выступает донором электрона, обеспечивающим замыкание каталитического 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 гидросилилирования бензофенона и борилирования и силилирования 1,4-бензохинона. Показано, что электроинициируемые реакции молекулярного 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. Королёв, 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 бензпинакона // *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. Королёв, 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. Королёв, 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. политехн. 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 benzopinacol // «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)