

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
Диссертация на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
Сыроешкин М. А.

Москва — 2026

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Общие положения и понятия: инициируемые переносом электрона реакции, катализ электроном, апконверсия электрона.....	10
1.1.1 Катализ электроном в реакциях органических пероксидов.....	12
1.1.2 Катализ электроном в реакциях соединений, содержащих связь N-O.....	15
1.1.3 Катализ электроном в реакциях соединений, содержащих связь C-C	18
1.1.4 Катализ электроном в реакциях ароматических азосульфидов.....	19
1.2 Реакции гидроборирования и гидросилилирования в современной элементоорганической химии: общие аспекты и текущее состояние	21
1.2.1 Актуальность гидроборирования ненасыщенных соединений	21
1.2.2 Каталитические системы на основе переходных металлов в реакциях гидроборирования карбонильных соединений.....	24
1.2.3 Актуальность гидросилилирования ненасыщенных соединений.....	28
1.2.4 Каталитические системы на основе переходных металлов в реакциях гидрогидросилилирования карбонильных соединений.....	32
Заключение к литературному обзору.....	42
ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	43
2.1 Инициированный переносом электрона разрыв центральной связи C-C в 1,1,2,2-тетрафенил-1,2-этандиоле (бензпинаконе)	43
2.2 Инициированные переносом электрона реакции разрыва связи Si-Si в 1,1,2,2-тетраметил-3,4,5,6-тетрафенил-1,2-дисила-3,5-циклогексадиене	52
2.2.1 Цепная реакция, промотированная кислородом.....	57
2.2.2 Цепная реакция, промотированная водой	60
2.3 Инициированное переносом электрона образование связи C-N: апконверсия при восстановлении 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-диона	69
2.4 Инициированное переносом электрона образование связей O-B и O-Si: реакции анион-радикалов с гидридами.....	87
2.4.1 Химическое инициирование	92
2.4.2 Электрохимическое инициирование	93
2.4.3 Механизм взаимодействия анион-радикалов с гидридами и его универсальность	95
2.4.4 Сравнение механизмов реакций с гидридами и донорами протонов	102

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	106
3.1 Материалы и оборудование	106
3.2 Экспериментальная часть к разделу 2.1	109
3.3 Экспериментальная часть к разделу 2.2.....	110
3.4 Экспериментальная часть к разделу 2.3	114
3.5 Экспериментальная часть к разделу 2.4.....	115
ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ	121
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	123
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	124

Введение

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 [1]. 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 [2], 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 [3]. 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 углерод-углерод (C-C) и кремний-кремний (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-дисида-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 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-триазолин-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⁻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 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 3 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.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Общие положения и понятия: инициируемые переносом электрона реакции, катализ электроном, апконверсия электрона

Органическая электрохимия как самостоятельное научное направление сформировалась около века назад и с тех пор постоянно развивается. Это связано как с общим прогрессом в понимании активации органических молекул посредством переноса электрона, так и с углублением представлений о реакционной способности различных классов органических соединений. Необходимо подчеркнуть, что данная область касается не только использования электрического тока, но и химических сореагентов — доноров или акцепторов электрона.

Данная работа посвящена реакциям, инициируемым переносом электрона на молекулы органических или элементоорганических соединений, то есть их восстановлению. В связи с этим в рамках настоящего литературного обзора не рассматривается обширная область, связанная с активацией соединений посредством одноэлектронного окисления, поскольку внимание сосредоточено исключительно на электроинициируемых процессах восстановления.

К настоящему времени накопленный опыт химиков-исследователей в области органической электрохимии позволяет утверждать, что перенос электрона на органические или элементоорганические молекулы способен активировать самые разнообразные химические превращения. Несмотря на их многообразие, такие реакции в целом можно классифицировать на три основные категории (схема 1) [4, 5].

Во-первых, перенос электрона придаёт молекуле отрицательный заряд, что резко повышает её основность и нуклеофильность. Это, в свою очередь, значительно увеличивает её способность вступать в реакции с донорами протонов и другими электрофильными реагентами. Во-вторых, передача электрона сопровождается появлением неспаренного электрона, в результате чего молекула приобретает свойства, характерные для радикалов — в первую очередь склонность

к димеризации. В-третьих, избыточный электрон может существенно дестабилизировать молекулу, инициируя разрыв как лабильных, так и достаточно стабильных химических связей (например, связи C-Hal и др.). Таким образом, всё многообразие электроинициируемых превращений может быть классифицировано в рамках этих трёх типов реакций.

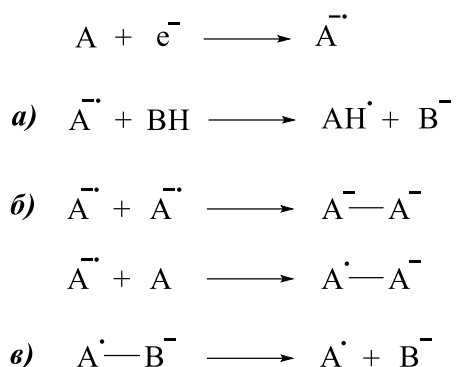


Схема 1. Общая схема реакций инициируемых переносом электрона: (а) протонирование, (б) димеризация, (в) разрыв связи.

В последние годы возникло и активно развивается новое направление в редокс-химии, связанное с исследованием электроинициируемых реакций, для количественного протекания которых требуется количество электронов, значительно меньшее одного электрона на молекулу субстрата. Так, в 2014 году Armido Studer и Dennis P. Curran [2] ввели понятие электрон-катализатора, объединившее такие реакции в единую концепцию (схема 2).

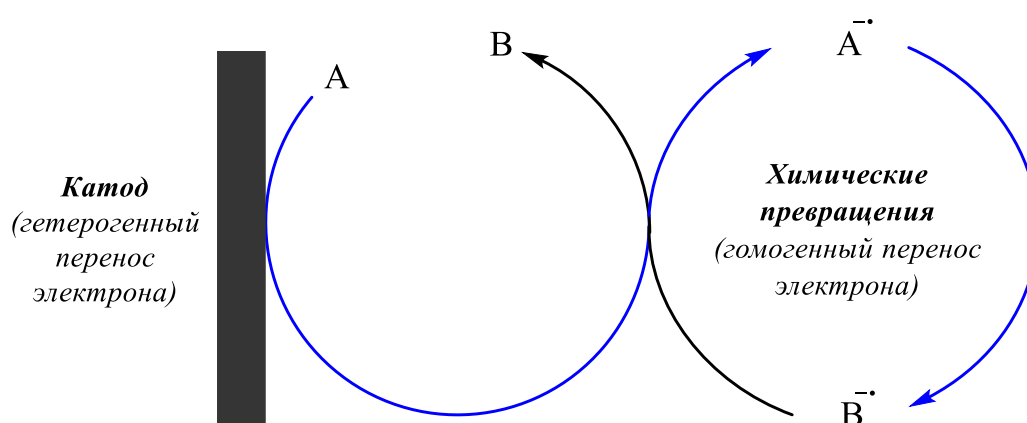


Схема 2. Механизм реакций апконверсии электрона.

Позднее нашей группой совместно с профессором Алабугиным [3] было введено понятие апконверсии электрона как необходимого критерия для эффективного протекания данных процессов. Оно заключается в том, что если в ходе каскада химических процессов, следующих за переносом электрона на органическую или элементоорганическую молекулу, образуется термодинамически более сильный донор электрона, чем участвующий в инициировании реакции, то в дальнейшем развивается каталитический цикл, не требующий участия дополнительного донора электронов. В таком случае число электронов, необходимое для количественного протекания химической реакции, оказывается значительно ниже одного электрона на молекулу (схема 3). Ниже будут рассмотрены процессы такого рода, известные из литературы.

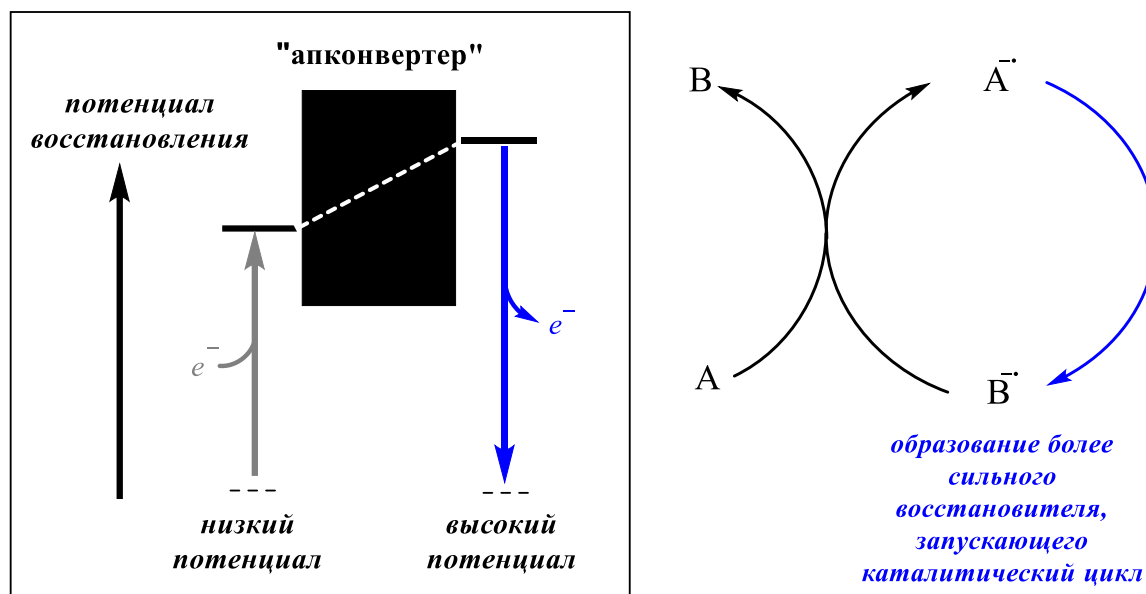


Схема 3. Механизм реакций апконверсии электрона.

1.1.1 Катализ электроном в реакциях органических пероксидов

Большинство известных на сегодняшний день реакций, катализируемых переносом электрона, представляют собой процессы, сопровождающиеся электроинициируемым разрывом химических связей. Как уже отмечалось, такой разрыв характерен прежде всего для лабильных связей. Особенно часто такой электроинициируемый разрыв наблюдается в соединениях со связью кислород-кислород (O-O), например, в органических пероксидах и эндопероксидах [6-15].

Для этих систем характерен механизм диссоциативного переноса электрона (ДПЭ), при котором перенос электрона непосредственно на молекулу сопровождается разрывом химической связи и может протекать двумя основными путями: 1) согласованно, когда электрон вызывает синхронный разрыв связи; 2) ступенчато, когда сначала образуется относительно стабильный анион-радикал, который затем подвергается распаду и дальнейшим превращениям (например, протонированию) (схема 4) [16].

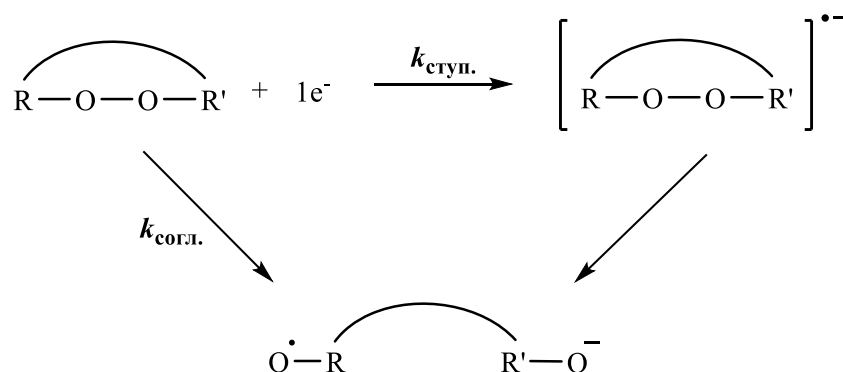


Схема 4. Возможные пути реализации механизма ДПЭ.

Протонирование, как следующая стадия после образования разделенного анион-радикала, реализуется редко, поскольку чаще второй электрон поступает быстрее, чем возможна атака протоном. В результате реакции завершаются двухэлектронным восстановлением с разрывом связи О-О и образованием двух фрагментов. Однако в отдельных случаях возможны отклонения. Возможность конкуренции этих двух путей продемонстрирована на примере эндопероксида G3-фактора и его метилового эфира [8]. В [15] описана 1,2-фенильная перегруппировка типа О-неофил, происходящая в дистонном анион-радикале 9,10-дифенил-9,10-эпидиоксиантрацена **DPA-O₂**, образующемся при диссоциативном переносе электрона к эндопероксиду (схема 5). Данная перегруппировка реализуется до передачи второго электрона, что указывает на относительную стабильность промежуточного анион-радикала и подтверждает ступенчатый механизм ДПЭ в данном случае.

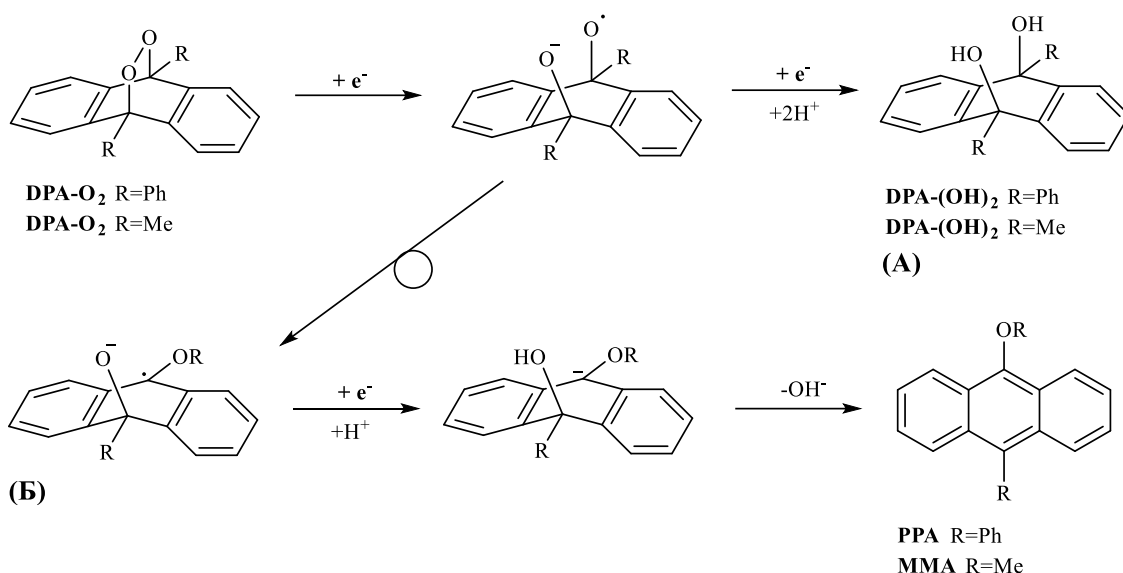


Схема 5. Механистические пути ДПЭ к **DPA-O₂**: путь **Б** преобладает над прямым двухэлектронным восстановлением пути **А** [15].

В ряде случаев перенос электрона на молекулу органического пероксида способен инициировать цепную реакцию, то есть процесс, при котором один электрон запускает последовательность самоподдерживающихся превращений с крайне низким стехиометрическим расходом (менее 1 экв. e^-). Такой процесс был впервые описан в работе Stringle и соавторов [17], где на примере моноциклического эндопероксида была зафиксирована анион-радикальная цепная реакция, сопровождающаяся каталитическим потреблением электрона. Позднее с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА), спектроскопии и ловушек для радикалов Magri и Workentin [18] установили полный механизм электроинициируемого превращения модельного бициклического эндопероксида 1,4-дифенил-2,3-диоксибицикло[2.2.1]гептана **DP-DOBH**. Было показано, что ДПЭ к **DP-DOBH** приводит к гетеролитическому разрыву O-O связи с образованием соответствующего короткоживущего разделённого анион-радикала, который в свою очередь восстанавливает молекулу исходного субстрата, тем самым инициируя цепной процесс (схема 6).

В других работах тех же авторов [19, 20] аналогичный цепной механизм был продемонстрирован для других классов эндопероксидов, включая бициклические соединения и тетраарил-1,2-диоксаны, подтвердив общий характер процесса.

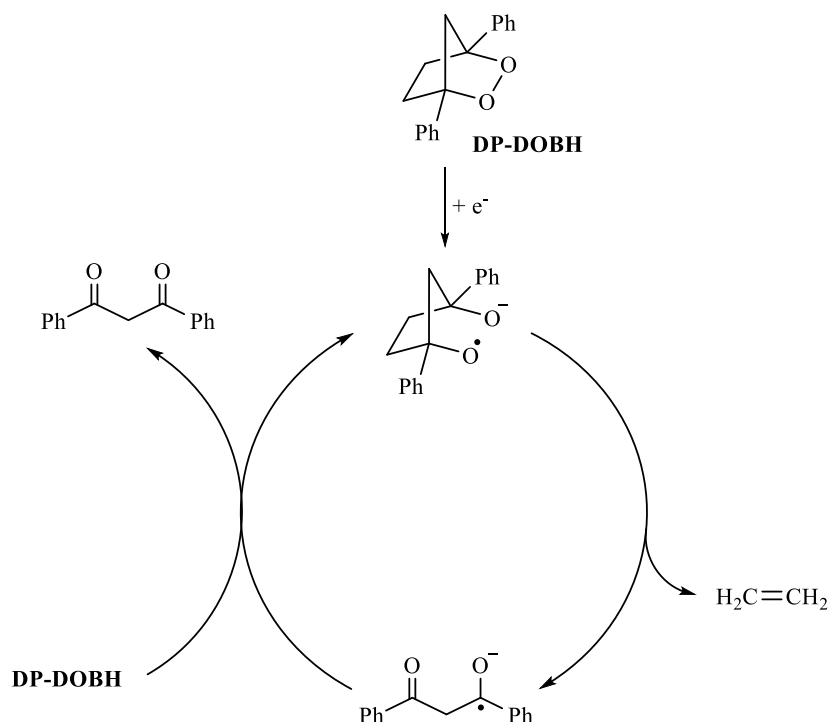
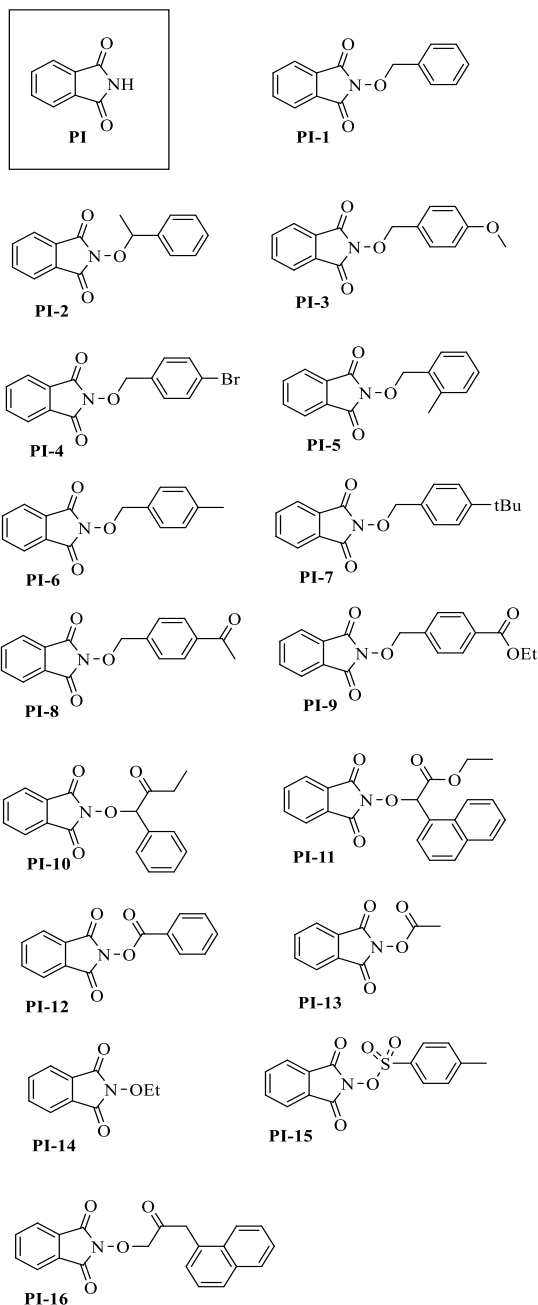


Схема 6. Электроиницируемое превращение **DP-DOBH** [17].

1.1.2 Катализ электроном в реакциях соединений, содержащих связь N-O

Примеры электроиницированных реакций разрыва связи азот-кислород (N-O) остаются в литературе относительно немногочисленными [21-26], особенно в тех случаях, когда перенос электрона к молекуле с такой связью приводит к развитию цепного процесса. Так, на сегодняшний день лишь одна работа [26] представляет собой пример подобного механизма и, которая впоследствии стала отправной точкой для формулирования упомянутой выше концепции апконверсии электрона. Эта статья посвящена систематическому исследованию электрохимического поведения N-оксифталимидов **PI-(1-16)** — соединений, содержащих лабильную N-O связь. С помощью циклической вольтамперометрии были получены данные (таблица 1), включающие потенциалы восстановления для **PI-(1-16)** и соответствующие значения числа электронов (n), необходимого для полного превращения субстрата. Во многих случаях наблюдались значения n значительно меньше единицы (вплоть до $\sim 0,1$), что прямо указывает на возможную реализацию цепного механизма, в рамках которого один электрон инициирует превращение сразу нескольких молекул субстрата.

Таблица 1. Экспериментальные значения потенциалов восстановления (E , В относ. Fc/Fc^+) соединений **PI** и **PI-(1-16)**, полученные путем съемки ЦВА-кривых на стеклоглеродном электроде в 0,1 моль/л в растворе электролита $Bu_4NClO_4/DMFA$. Величина n — число электронов на молекулу (была оценена по пиковому току окисления относительно ферроцена ($v = 0,05$ В/с) [26].



\bar{N}^0	$-E^{\text{P}_1}$	$-E^{\text{P}_2}$	$-E^{\text{P}_3}$	$-E^{\text{P}_4}$	n
PI	-	1,941	-	2,694	0,67
PI-1	1,765	1,940	2,288	2,701	< 0,4
PI-2	1,768	1,945	2,464	2,693	< 0,4
PI-3	1,764	1,947	2,448	2,692	< 0,4
PI-4	1,749	1,920	2,272	2,656	< 0,4
PI-5	1,765	1,935	2,280	2,650	< 0,4
PI-6	1,764	1,944	2,348	2,645	< 0,4
PI-7	1,757	1,943	2,350	2,670	< 0,4
PI-8	1.788	-	-	2.652	~1
PI-9	1.857	-	-	2,679	~1
PI-10	1,688	-	2,276	2,635	~1
PI-11	1,746	-	-	2,633	~1
PI-12	1,618	1,963		2,724	~1
PI-14	1,799	-	-	2,714	~1
PI-15	1,592	1,952	-	2,744	~2/3
PI-16	1,656	-	-	2,775	~1

На примере электровосстановления **PI-1** в апротонной среде авторами был установлен механизм цепной реакции, в котором первичный перенос электрона к N-оксифталимиду при потенциале -1,765 В приводит к образованию анион-радикала **PI-1**. Далее происходит быстрый гомолитический разрыв связи N-O с

образованием двух разделенных частиц: аниона **PI** и радикала бензальдегида. Согласно данным квантово-химических расчётов, данный интермедиат существует в растворе в виде ассоциата, состоящего из аниона фталимида **PI** (с локализацией отрицательного заряда на атоме азота) и радикала бензальдегида (с неспаренным электроном на атоме кислорода). В результате превращений образуется анион-радикал **PI**, который согласно квантово-химическим расчётам и ЦВА, обладает более отрицательным потенциалом восстановления (-1,940 В), чем исходный анион-радикал **PI-1**, что делает его более сильным восстановителем. Именно анион-радикал **PI** инициирует цепную реакцию, восстанавливая новые молекулы исходного субстрата и тем самым замыкая каталитический цикл (схема 7).

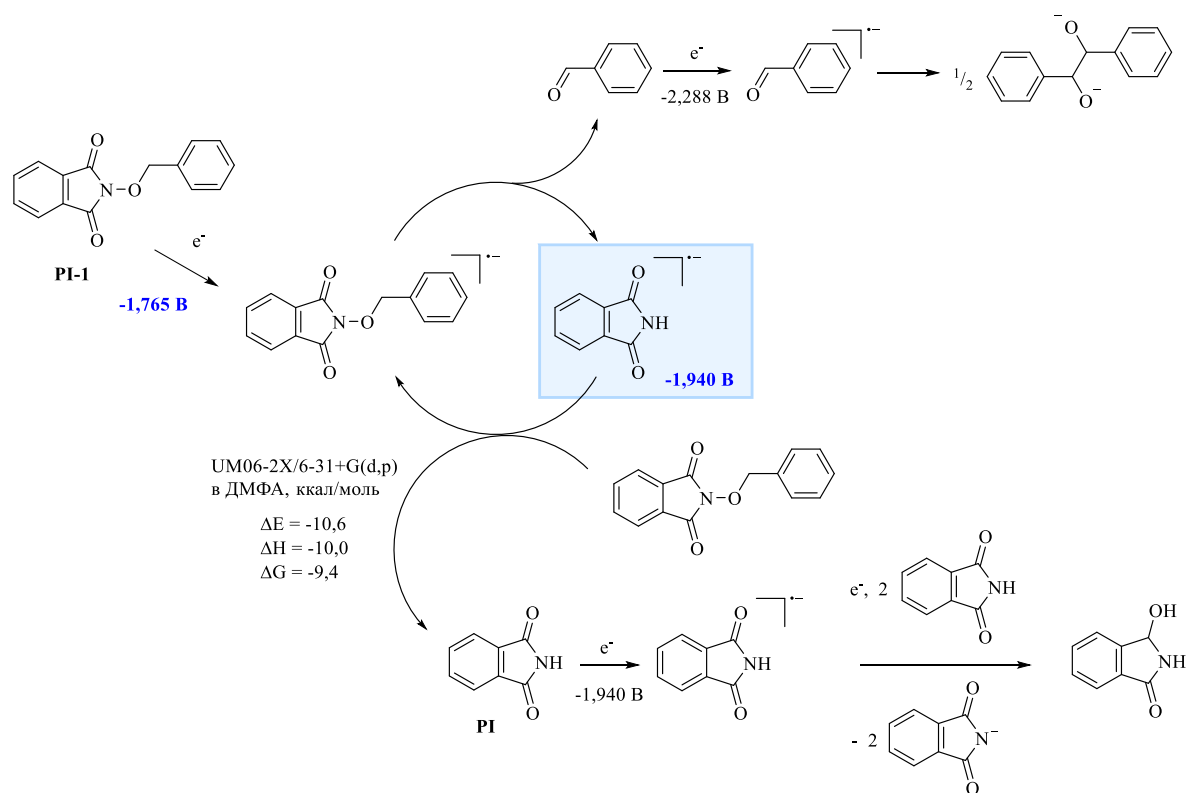


Схема 7. Механизм электровосстановления **PI-1** (потенциалы восстановления указаны относительно Fc/Fc^+) [26].

Данная работа стала первым исследованием, не только экспериментально подтвердившим возможность термодинамически выгодного усиления восстановительной способности субстратов в каталитических циклах (апконверсии электрона), но и положившим начало изучения этого явления как нового направления в электроинициируемых редокс-превращениях.

1.1.3 Катализ электроном в реакциях соединений, содержащих связь C-C

Связь углерод-углерод (C-C) играет центральную роль в органической химии, поскольку её высокая прочность и устойчивость во многом определяют стабильность и разнообразие органических соединений. Однако в литературе представлено крайне ограниченное число примеров электроинициируемого разрыва связи C-C [27], и лишь одна работа [28] описывает случай, когда такой разрыв сопровождается развитием каталитического цепного процесса, инициируемого переносом электрона.

В данной работе с помощью ЦВА, хроноамперометрии, квантово-химических расчётов и электролиза при контролируемом потенциале был исследован механизм электрохимически инициированного распада продукта реакции Генри — 1-фенил-2-нитроэтанола **PNE**. Авторами показано, что перенос электрона на нитрогруппу **PNE** приводит к образованию анион-радикала **PNE**, в котором отрицательный заряд локализован на β -углероде, а неспаренный электрон на α -углероде. Гомолитический разрыв связи C-C приводит к образованию нитрометана и анион-радикала бензальдегида. Последний является ключевым интермедиатом в данном механизме, так как именно он способен отдавать свой неспаренный электрон исходной молекуле **PNE** и замыкать каталитический цикл (схема 8). Это становится возможным из-за разницы потенциалов восстановления исходного анион-радикала **PNE** (-1,43 В) и анион-радикала бензальдегида (-1,87 В).

Реализация такого механизма также была интерпретирована в рамках концепции апконверсии электрона [3], где на основании квантово-химических расчётов было показано, что разрыв C-C связи в анион-радикале **PNE** должен сопровождаться незначительным энергетическим выигрышем (энергия диссоциации составляет $\sim 3,5$ ккал/моль), что в целом согласуется с общепринятым представлением о высокой термодинамической стабильности C-C связей. Однако выгодная фрагментация — необязательное условие для реакции в рамках концепции апконверсии электрона. Достаточно, чтобы перенос электрона на молекулу приводил к образованию восстановителя, более сильного, чем исходный.

И в данном случае таким восстановителем служит анион-радикал бензальдегида, который способен отдавать свой неспаренный электрон исходному **PNE**, замыкая образовавшийся каталитический цикл, что в целом делает процесс термодинамически выгодным. Таким образом, процесс апконверсии здесь не только компенсирует термодинамическую нейтральность или слабую выгоду фрагментации, но и обеспечивает накопление свободной энергии, необходимой для завершения цикла и его повторного запуска.

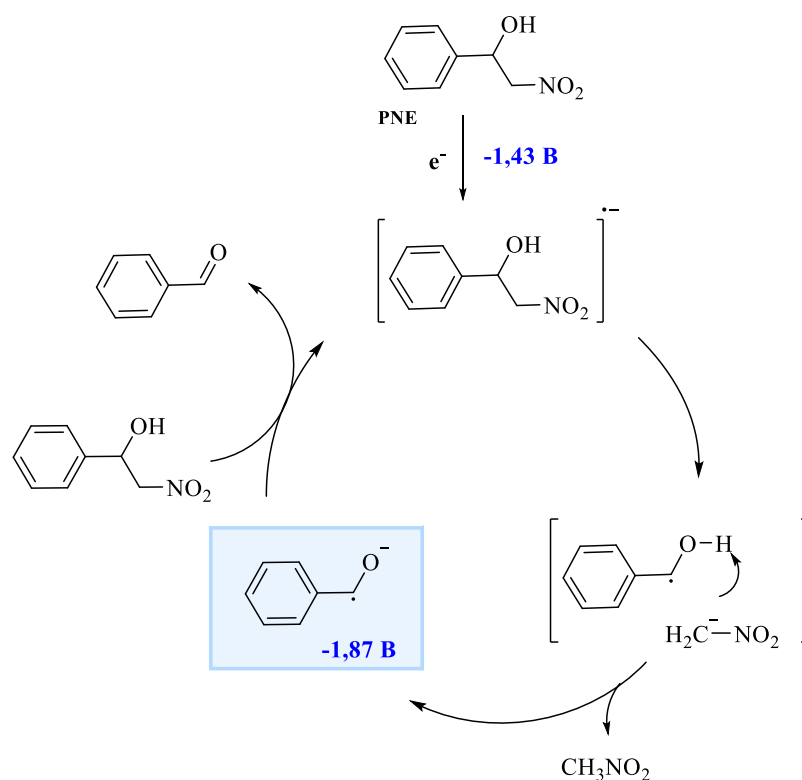


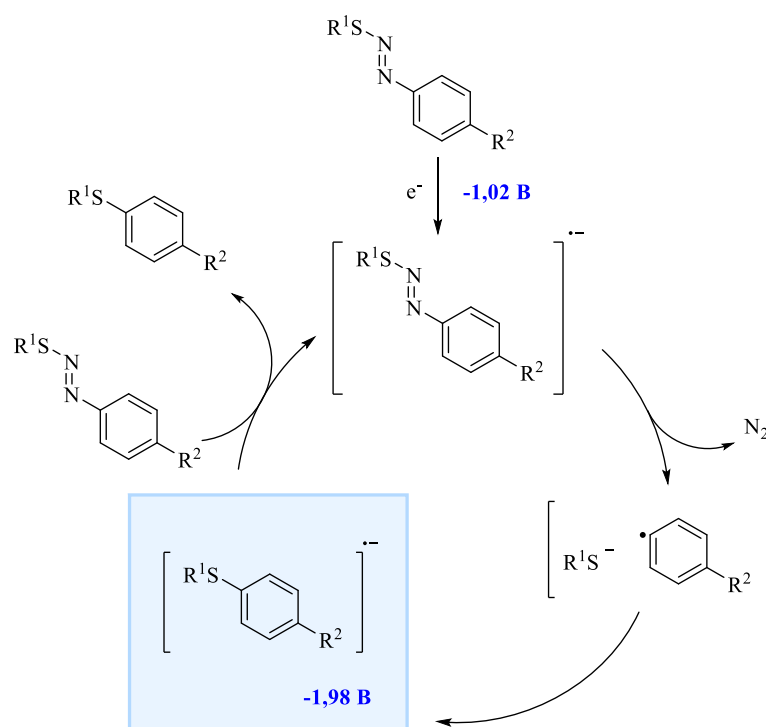
Схема 8. Механизм электровосстановления **PNE** (потенциалы восстановления указаны относительно нас.к.э.).

1.1.4 Катализ электроном в реакциях ароматических азосульфидов

В работе [29] был описан быстрый электроинициируемый распад ароматических азосульфидов ($\text{R}^1\text{-S-N=N-R}^2$) в рамках $\text{S}_{\text{RN}}1$ механизма. Согласно которому электрон передавался на ароматический азосульфид, образуя соответствующий анион-радикал. Последующий каскад реакций включает элиминирование молекулярного азота и образование анион-радикала диарилсульфида (схема 9). Предполагалось, что элиминирование N_2 протекает

согласованно для (Z)-изомеров, где формирование связи Ar-S начинается до полного разрыва связей C-N и S-N с образованием анион-радикального комплекса, включающего арильный радикал и тиолят-анион, тогда как для (E)-изомеров такой путь невозможен. Быстрая рекомбинация внутри комплекса обуславливает высокую селективность и эффективность процесса.

Ключевым моментом механизма является значительное увеличение потенциала восстановления образующегося анион-радикала диарилсульфида (-1,98 В) по сравнению с исходным анион-радикалом ароматического азосульфида (-1,02 В), что соответствует термодинамическому выигрышу порядка 22 ккал/моль. Это означает, что анион-радикал диарилсульфида способен передавать свой неспаренный электрон новым молекулам исходного субстрата, замыкая каталитический цикл. Данный процесс был также охарактеризован как один из первых опубликованных примеров апконверсии электрона и рассмотрен в контексте формулирования соответствующей концепции [3].



$R^1 = \text{Ph}, R^2 = \text{CN}: \Delta E = 0,96 \text{ В}, DG_{\text{up}}(\text{exp}) = 22,1 \text{ ккал/моль}$

$R^1 = \text{Ph}, R^2 = \text{NO}_2: \Delta E = 0,22 \text{ В}, DG_{\text{up}}(\text{exp}) = 5,1 \text{ ккал/моль}$

$R^1 = \text{tBu}, R^2 = \text{CN}: \Delta E = 0,78 \text{ В}, DG_{\text{up}}(\text{exp}) = 18,9 \text{ ккал/моль}$ (U)M06-2X/6-311++G(d,p)

Схема 9. Распад анион-радикалов ароматических азосульфидов, инициированное переносом электрона (потенциалы восстановления указаны относительно SCE).

Таким образом, данная работа представляет собой ранний и наглядный пример апконверсии электрона, в котором термодинамически выгодное элиминирование молекулы N_2 используется для генерации более сильного восстановителя, способного катализировать дальнейшее превращение субстрата.

1.2 Реакции гидроборирования и гидросилилирования в современной элементоорганической химии: общие аспекты и текущее состояние

Значительная часть данной диссертационной работы посвящена обнаруженным нами в ходе данного исследования процессам электрокатализируемых реакций гидроборирования и гидросилилирования кетонов. В настоящее время эти реакции интенсивно исследуются и содержат многочисленные упоминания в литературе. Однако почти все исследования посвящены катализу переходными металлами. Таким образом, в данной части литературного обзора будут рассмотрены основные моменты и аспекты этих реакций без задачи сделать исчерпывающий обзор на эту чрезвычайно обширную тему.

1.2.1 Актуальность гидроборирования ненасыщенных соединений

Основателем борорганической химии и лауреатом Нобелевской премии по химии 1979 года является Герберт С. Браун. Он систематически изучал реакционную способность боргидридных соединений, в первую очередь борана (BH_3), существующего в виде димера (B_2H_6) или в виде аддукта с диэтиловым эфиром ($BH_3 \cdot Et_2O$), а позднее — его более стабильных комплексов, таких как боран-тетрагидрофуран ($BH_3 \cdot THF$) и боран-диметилсульфид ($BH_3 \cdot SMe_2$, также известный как BMS), которые впоследствии стали типичными реагентами для реакций гидроборирования (рисунок 1). Используя эти соединения, Браун исследовал широкий спектр ненасыщенных субстратов: алкены, алкины, альдегиды и кетоны. Именно с его фундаментальных исследований началось развитие гидроборирования ненасыщенных соединений как полноценного направления в органическом синтезе [30-33].

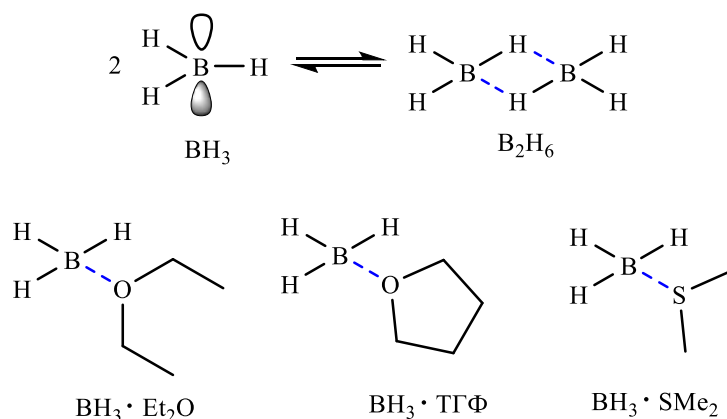


Рисунок 1. Структурные формулы реагентов гидроборирования.

Классический механизм гидроборирования Браун описывает в ранних работах по гидроборированию терминальных алкенов [34], где в качестве модельных субстратов взяты 1-алкены, в частности 1-октен. Он включает координацию BH_3 к π -связи $\text{C}=\text{C}$, в результате чего происходит её активация. Далее осуществляется согласованное присоединение (син-присоединение) с одной стороны плоскости атома водорода к более замещенному атому углерода при двойной связи, а атома бора — к менее замещённому, что приводит к формированию борсодержащего промежуточного продукта с анти-Марковниковской регио- и стереоселективностью (схема 10). Последующая обработка водой или пероксидом водорода (стадия окисления) полученного органоборана приводит к гидролизу с образованием первичного спирта. Согласованный механизм был доказан экспериментально на основе стереоспецифичности продуктов, характерной региоселективности и кинетических данных. Отсутствие фиксируемых ионных или радикальных промежуточных соединений подтверждает одностадийный переходный процесс.

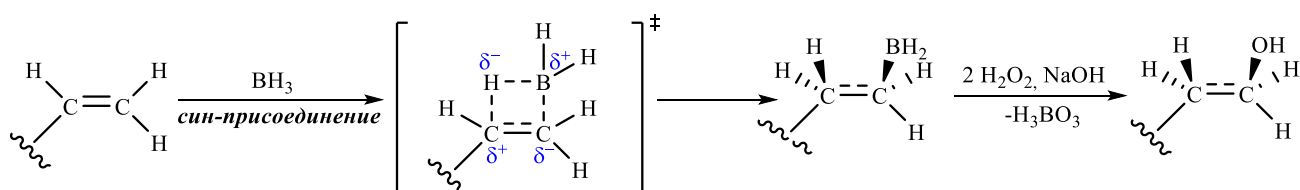


Схема 10. Механизм гидроборирования терминальных алкенов с окислением до первичных спиртов.

Хотя в рамках диссертационной работы основной интерес представляет гидроборирование карбонильных соединений, Браун не предлагал для них детализированного механизма. Тем не менее, его подход к кетонам и альдегидам основывался на обобщении тех же принципов: BH_3 координируется к свободной электронной паре атома кислорода, активируя карбонильную группу, после чего происходит согласованное присоединение атома водорода к карбонильному углероду и атома бора к кислороду. Образующийся алкоксиборат затем гидролизуется, давая соответствующий спирт (схема 11).

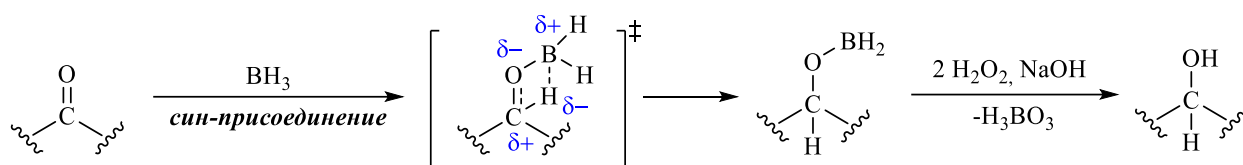


Схема 11. Механизм гидроборирования карбонильных соединений с окислением до спиртов.

Таким образом, именно с фундаментальных исследований Брауна началось развитие направления реакций гидроборирования ненасыщенных соединений как полноценного инструмента в органическом синтезе. Поскольку этот метод даёт прямой доступ к органоборанам — важным синтетическим интермедиатам, — он стал ключевым в получении первичных, вторичных и третичных спиртов [35].

Помимо этого, органобораны широко применяются в реакциях кросс-сочетания, таких как Сузуки-Мияура и Чана-Лама [36-38], в качестве строительных блоков, позволяя эффективно формировать углерод-углеродные и углерод-гетероатомные связи с высокой хемоселективностью и относительно высокой толерантностью к функциональным группам.

Как показано в обзоре [39], несмотря на прогресс в органической химии, большинство используемых в медицинской химии реакций были разработаны до 1990-х годов. Реакция Сузуки-Мияура — одно из немногих исключений, занявшее устойчивое место в производственной практике фармацевтических препаратов. В то же время широкое применение классической реакции сопряжено с рядом ограничений. В частности, необходимость использования катализаторов на основе дорогостоящих переходных металлов (прежде всего палладия), чувствительность реакционной среды, а также высокие требования к очистке от следов металлов из

конечных субстанций. Поэтому в настоящее время особое внимание уделяется поиску альтернативных, экологически более устойчивых каталитических систем для проведения реакций гидроборирования.

1.2.2 Каталитические системы на основе переходных металлов в реакциях гидроборирования карбонильных соединений

Классическое гидроборирование по Герберту С. Брауну, несмотря на простоту метода, обладает рядом ограничений: ограниченная функциональная толерантность, высокая чувствительность BH_3 к влаге и кислороду, а также трудности масштабирования реакций. И поскольку прогресс в этой области во многом определяется развитием каталитических подходов, обеспечивающих высокую селективность и технологическую воспроизводимость условий реакций, далее будут рассмотрены современные каталитические системы, направленные на активацию связи В-Н в устойчивых борсодержащих реагентах (например, пинаколборан HBpin и катехолборан HBcat , рисунок 2). Такие системы обеспечивают эффективное присоединение реагентов гидроборирования по карбонильной группе с образованием борных эфиров, которые впоследствии могут быть трансформированы в соответствующие спирты или другие функциональные производные.

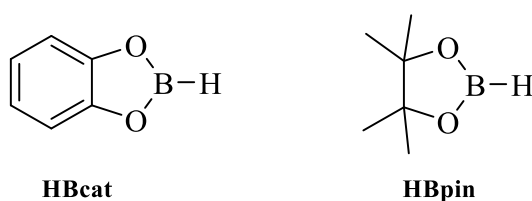


Рисунок 2. Структурные формулы катехолборана HBcat и пинаколборана HBpin .

Одними из наиболее исследованных систем для гидроборирования карбонильных соединений остаются катализаторы на основе переходных металлов [40]. В зависимости от природы катализатора, электронной структуры металла и типа взаимодействия с В-Н связью различают несколько механизмов, каждый из которых имеет свои особенности.

Так в работе Tamang и Findlater [41] предложен простой метод гидроборирования альдегидов и кетонов с использованием $\text{Fe}(\text{acac})_3$ в качестве прекатализатора и HBpin в качестве агента гидроборирования, протекающего при комнатной температуре и атмосферном давлении. Реакция обеспечивает относительно высокие выходы (до 91%) соответствующих первичных и вторичных спиртов после гидролиза, при этом наблюдается хемоселективность — альдегиды восстанавливаются значительно быстрее кетонов. Согласно схеме 12 механизм данной реакции включает активацию $\text{Fe}(\text{acac})_3$ с помощью NaHBET_3 с образованием ключевого реакционноспособного Fe-H -комплекса с последующим присоединением к нему карбонильного субстрата. При этом происходит формирование промежуточного алкоксида железа, который впоследствии взаимодействует с HBpin посредством метатезиса σ -связи с образованием продукта борного эфира и регенерацией Fe-H -комплекса, замыкая каталитический цикл. Также в [42] описано действие прекатализатора $[\text{Fe}(\text{salen})]_2\text{-}\mu\text{-охо}$ комплекса, который позволяет гидроборировать альдегиды, кетоны и даже “мокрый” CO_2 при комнатной температуре благодаря своей способности мягко активировать связь C=O через образование промежуточного Fe-H -комплекса, как в случае с $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

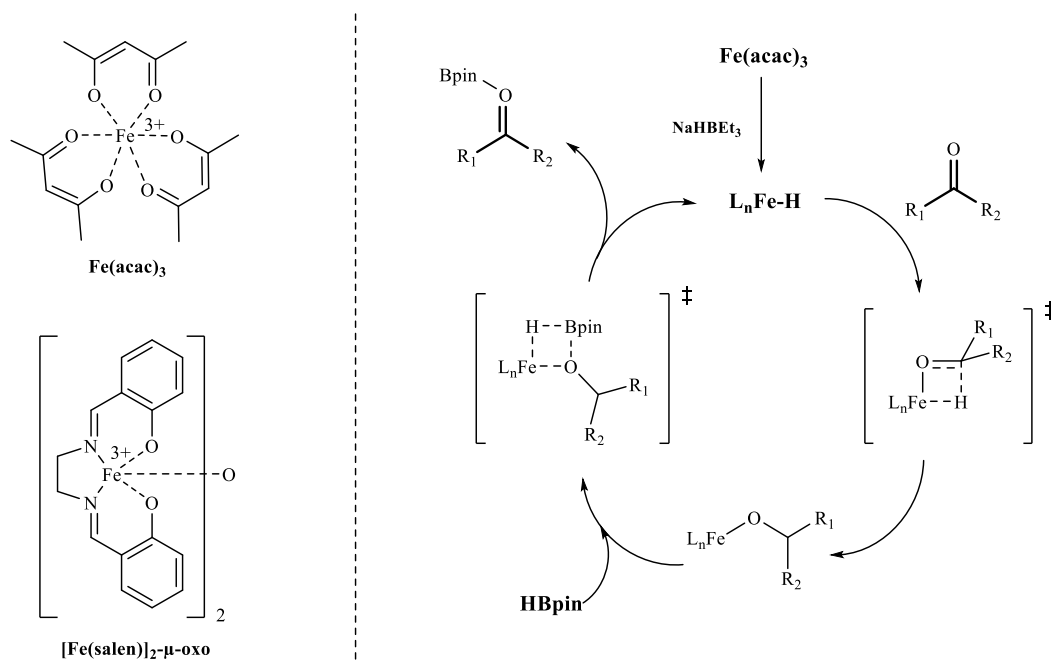


Схема 12. Структурные формулы $\text{Fe}(\text{acac})_3$ и $[\text{Fe}(\text{salen})]_2\text{-}\mu\text{-охо}$ (слева); механизм метатезиса σ -связи при гидроборировании карбонильных соединений (справа).

The figure shows the chemical structure of the **Phboxmi-MnR** complex on the left. It features a manganese center coordinated by a chiral ligand with two phenyl groups and a trimethylsilyl group, and a ketone molecule (R₁-C(=O)-R₂).

On the right, a catalytic cycle is depicted, divided into two pathways:

- (I путь) Fast Pathway:** The ketone coordinates to the manganese center, followed by a fast step (быстро) to form a transition state leading to the epoxide product (R₁-C(O)-R₂) and a manganese-hydroperoxide intermediate (R₁-C(O)-O-BPin).
- (II путь) Slow Pathway:** The ketone coordinates to the manganese center, followed by a fast step (быстро) to form a transition state leading to the epoxide product (R₁-C(O)-R₂) and a manganese-hydroperoxide intermediate (R₁-C(O)-O-BPin).

The cycle is completed by the fast step (быстро) where the manganese-hydroperoxide intermediate releases the epoxide product and regenerates the active manganese species.

В медных и никелевых каталитических системах [44-47] подобный редокс-нейтральный цикл реализуется через образование изолированных металл-гидридов (M-H). В отличие от метатезиса σ -связи в случаях катализаторов на основе Fe/Mn, где гидрид не выделяется как отдельный интермедиат.

26

Низкотемпературные ЯМР-исследования в сочетании с квантово-химическими расчётами показали, что реакция протекает по механизму последовательного ОА/РЕ, а именно через образование активного Pt(II)-H интермедиата в результате окислительного присоединения к НВpin, последующую координацию карбонильного субстрата и восстановительное элиминирование с образованием продукта (схема 14).

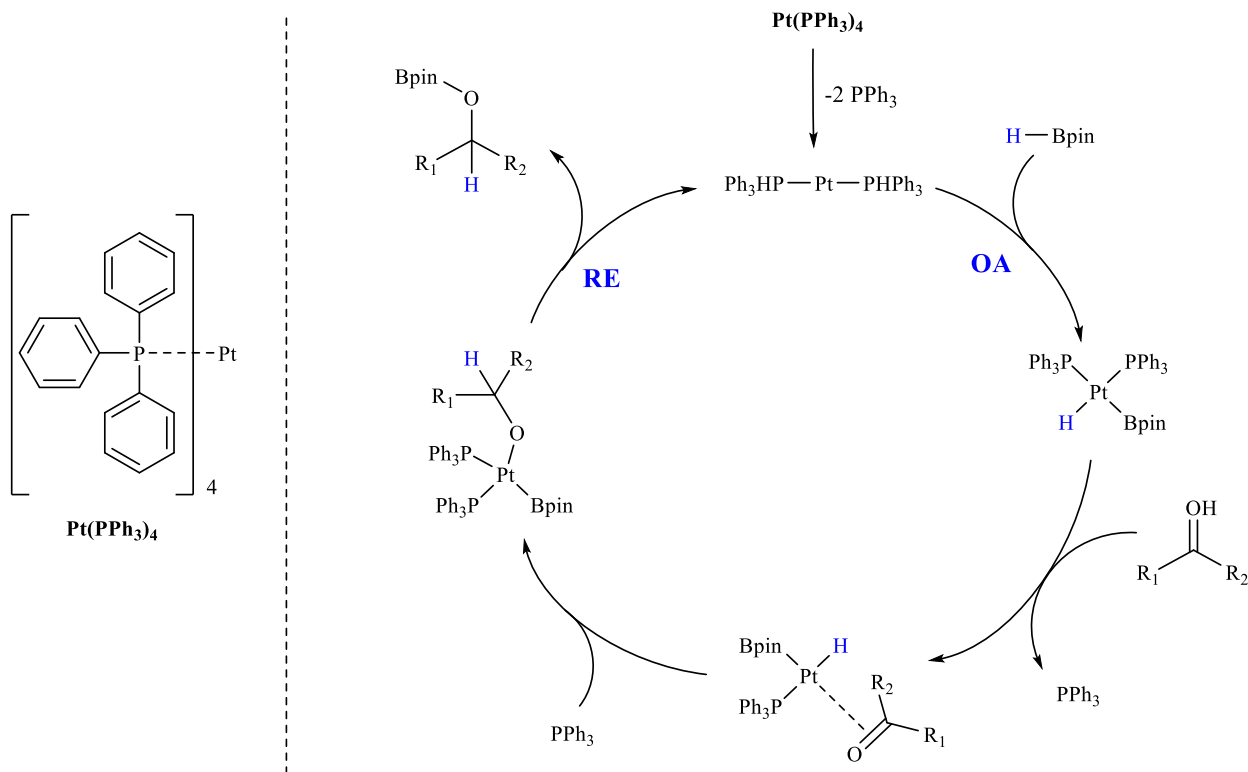


Схема 14. Механизм гидроборирования карбонильных соединений.

Аналогичный механизм ОА/РЕ реализуется и в случае рутениевых комплексов, например, $[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-cymene})\text{Cl}_2]_2$ [49], где экспериментально наблюдали образование мостикового двудерного комплекса Ru-H-Cl, который выступает ключевым реакционноспособным интермедиатом в гидроборировании альдегидов и кетонов. Последовательность стадий также согласуется с классическим двухэлектронным циклом, обеспечивая высокую селективность и функциональную толерантность.

Палладиевые катализаторы также находят применение в гидроборировании карбонильных соединений. Так, Mahato и соавторы [50] описали стабильный при хранении комплекс Pd(II) с бидентатным P,N-лигандом, эффективно

катализирующий реакцию гидроборирования альдегидов и кетонов пинаколбораном при комнатной температуре без растворителя. Авторы предполагают классический двухэлектронный путь, однако прямых механистических доказательств не приводят, ограничиваясь аналогиями с платиновыми и рутениевыми каталитическими системами. Более детальное подтверждение ОА/РЕ-механизма представлено в работе Sarkar и соавторов [51], где использован комплекс Pd(II)-salen. На основе кинетических наблюдений и DFT-расчётов предложен цикл, включающий окислительное присоединение В-Н связи HBrin к Pd(0), координацию и вставку карбонильного субстрата, а затем восстановительное элиминирование продукта. Эти результаты демонстрируют, что для палладиевых систем, также как и для платиновых и рутениевых катализаторов, двухэлектронный ОА/РЕ-механизм является обоснованным и может быть реализован в мягких условиях [52, 53].

Таким образом, несмотря на разнообразие каталитических систем на основе переходных металлов, их механизмы гидроборирования в настоящее время сводятся к двум типам: редокс-нейтральный метатезис σ -связи, протекающий без изменения формальной степени окисления металла, и двухэлектронный цикл окислительного присоединения/восстановительного элиминирования (ОА/РЕ), сопровождающийся изменением степени окисления. Выбор металла и лигандного окружения позволяет целенаправленно управлять как реакционной способностью, так и селективностью процесса.

1.2.3 Актуальность гидросилилирования ненасыщенных соединений

Наряду с реакцией гидроборирования, гидросилилирование ненасыщенных соединений, в частности карбонильных, стало одним из ключевых инструментов современной органической химии для получения различных кремнийорганических соединений, нашедших широкое применение в химии полимеров и материаловедении [54-56].

Гидросилилирование — присоединение органических и неорганических гидридов кремния (например, к кратным связям $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$ и др.). На практике

именно эта трансформация «вшита» в технологию отверждения силиконов, модификацию поверхностей, синтез функциональных полисилоксанов, а при работе с карбонильными субстратами она даёт силиловые эфиры, которые гидролизом/окислением превращаются в спирты, обеспечивая мягкое и селективное восстановление связи C=O [57, 58].

Этот метод имеет длительную историю: первые сообщения о гидросилилировании алкенов относятся к 1940-м годам [59-61], тогда как сам термин и механизм были предложены Алланом Чоком и Джоном Хэрродом в 1965 году [62-64]. Классический механизм гидросилилирования алкенов Чока-Хэррода, предложенный для каталитических фосфиновых комплексов платины(II) ($[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$) и иридия(I) [62], описывает двухэлектронный цикл, включающий 4 стадии: окислительное присоединение гидросилана, координацию алкена, миграционное внедрение в связь Pt-H и восстановительное элиминирование (лимитирующая стадия) с образованием связи C-Si (схема 15, путь А).

На практике исходный прекатализатор часто требует генерации активного низковалентного вида. Так, в случае предложенного в 1957 году прекатализатора [65] — раствора гексахлорплатиновой кислоты в изопропанолe (катализатор Спайера, $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{i-PrOH}$), ставшего отраслевым эталоном, Pt(IV) *in situ* восстанавливается до Pt(0). Тогда как последующее поколение — катализатор Карштедта, комплекс Pt(0)-дивинилтетрамeтилдисилоксан $\text{Pt}_2(\text{dvtms})_3$ [66] — уже представляет собой активный вид, не требующий активации (рисунок 3).

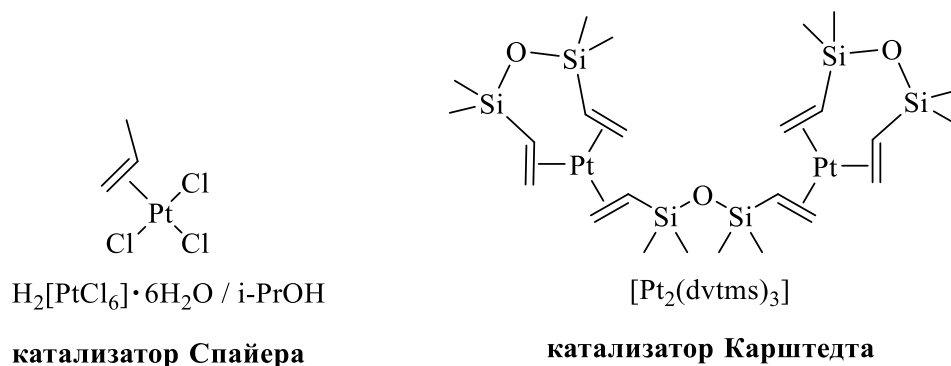


Рисунок 3. Структурные формулы катализаторов Спайера и Карштедта.

Классический цикл Чока-Хэррода хорошо объясняет основную картину гидросилилирования, однако он не учитывал образование винилсиланов. Поэтому был предложен модифицированный механизм Чока-Хэррода, в котором после окислительного присоединения гидросилана происходит миграционная вставка алкена в связь Pt-Si (лимитирующая стадия), а восстановительное элиминирование сопровождается перекоординацией субстрата (схема 15, путь Б). Согласно теоретическим и экспериментальным данным, для платиновых комплексов чаще реализуется классический вариант, тогда как для ряда родиевых систем предпочтителен модифицированный путь [67, 68].

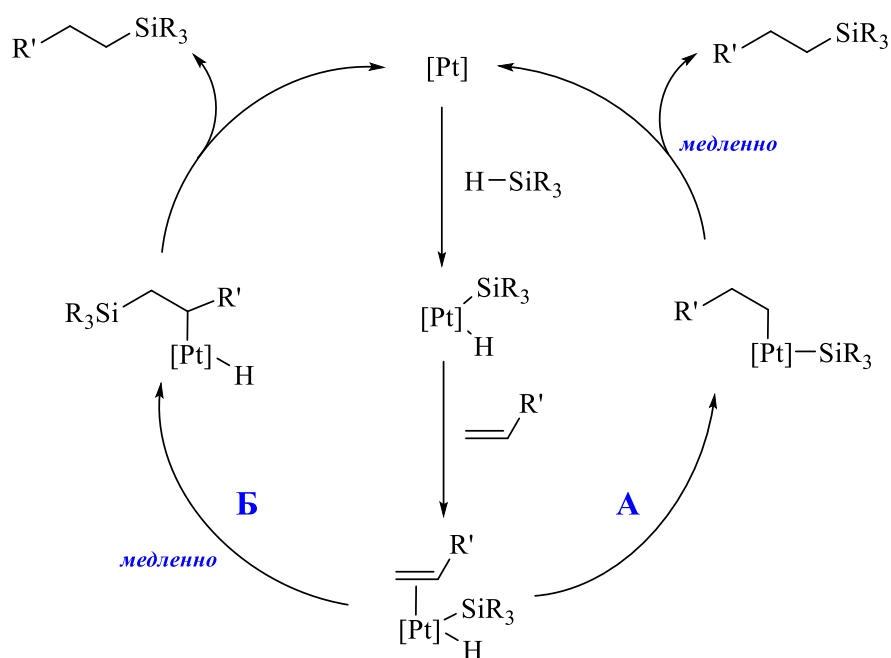


Схема 15. Классический (А) и модифицированный (Б) механизмы Чока-Хэррода.

Гидросилилирование также может протекать по свободнорадикационному механизму, инициируемому термически, фотохимически (УФ- и γ -излучение), либо в присутствии таких инициаторов радикальных реакций, как пероксиды и азосоединения [69-73]. Такой подход обеспечивает технологически значимый путь гидросилилирования, характеризуемый мягкими условиями, отсутствием металлов и широкой толерантностью к функциональным группам, что особенно востребовано в полимерной химии и технологиях производства силиконов [74].

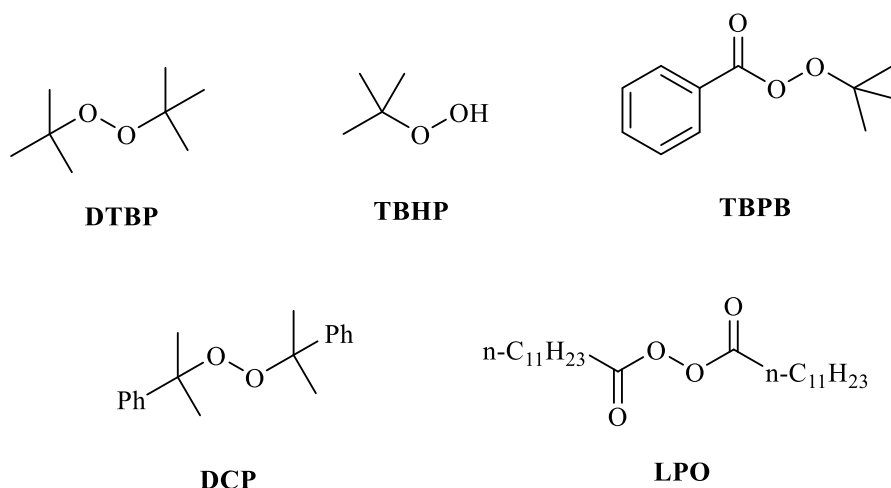


Рисунок 4. Структурные формулы часто используемых органических пероксидов при радикальном гидросилилировании.

Механизм радикального гидросилилирования, инициируемого органическими (рисунок 4) или неорганическими ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) пероксидами хорошо изучен и приведен на схеме 16. Так, термическое или фотолизное инициирование распада пероксидов приводит к образованию алкоксирадикалов, которые вызывают отрыв атома водорода у связи Si-H и образованию силильного радикала $\text{R}_3\text{Si}\cdot$. Он в свою очередь присоединяется к ненасыщенной связи субстрата по правилу Фармера (в случае алкенов и алкинов) [75], формируя радикал продукта гидросилилирования с последующей регенерацией цепи.

В карбонильном ряду радикальный подход также реализуем, хотя и менее универсален, чем каталитический. Ключевое здесь — термодинамические параметры связи Si-O. Как подчёркивают авторы [69] силильные радикалы предпочтительно атакуют кислород карбонильной группы, поскольку образование прочной Si-O связи выгоднее, чем Si-C.

Таким образом, каталитический и радикальный подходы гидросилилирования решают одну синтетическую задачу — селективного превращения ненасыщенных соединений в кремнийорганические производные, но отличаются управляемостью и требованиями. Так каталитические решения обеспечивают высокую хемо-/регио-/стереоселективность и предсказуемую механистику, однако ограничены стоимостью и содержанием следовых количеств металлов в конечных продуктах, необходимостью тонкой настройки лигандов.

Радикальные режимы выигрывают простотой аппаратной реализации, отсутствием переходных металлов в конечных продуктах, идеальной интеграцией в процессы отверждения и модификации силиконовых материалов, но уступают по селективности, чувствительны к кислороду, зависят от выбора инициатора и связаны с требованиями безопасности работы с пероксидами и азосоединениями. В практическом выборе режимов для тонкого органического синтеза и задач высокой чистоты предпочтителен каталитический путь, а для материаловедения и химии полимеров — радикальный или каталитический в зависимости от требований к селективности [76, 77].

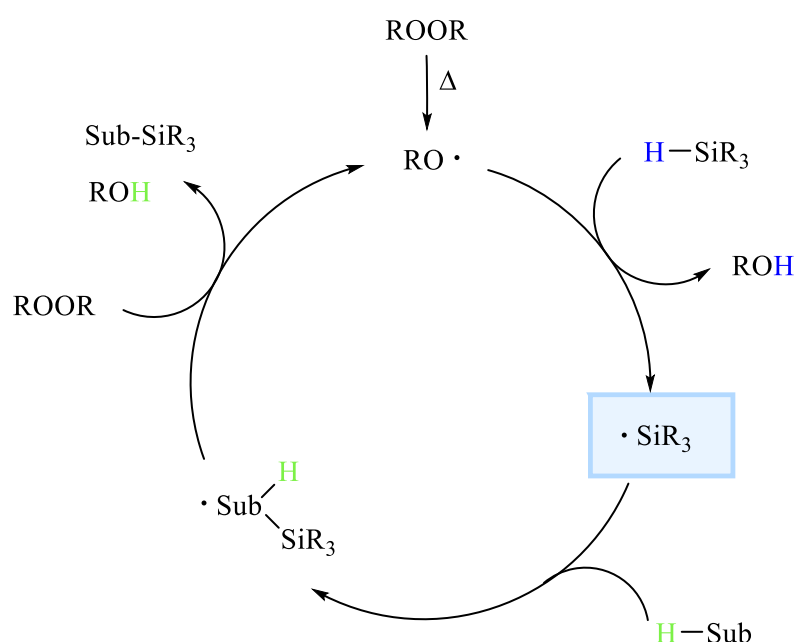


Схема 16. Механизм радикального гидросилилирования, инициированное пероксидом.

1.2.4 Каталитические системы на основе переходных металлов в реакциях гидрогидросилилирования карбонильных соединений

Гидросилилирование карбонильных соединений — важнейшее превращение в химическом синтезе, поскольку позволяет восставливать карбонильную группу и защитить образующиеся спирты в одну стадию. Образующиеся в процессе реакции алкоксисиланы служат полезными синтетическими промежуточными продуктами, используемыми для синтеза кремнийсодержащих полимеров и керамических материалов, производимых как в малых, так и в больших масштабах [78].

С момента первого сообщения Одзимы в 1972 году [79] о гидросилилировании карбонильных соединений с использованием $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (катализатор Уилкинсона) интерес был сосредоточен прежде всего на родиевых [80] и затем иридиевых [81] системах, что позволило быстро расширить охват кетонов и альдегидов, включая асимметрические варианты. Считается, что они опосредуют гидросилилирование карбонила через механизм Одзимы (схема 17), в результате чего окислительное присоединение Si-H , внедрение в M-SiR_3 и восстановительное элиминирование дают соответствующий силильный эфир. Сегодня же доступен широкий спектр каталитических платформ — от поздних переходных металлов до 3d-металлов, что значительно увеличило как функциональную толерантность, так и управляемость механизмами. Современные отраслевые и механистические обзоры подтверждают, что именно поздние переходные металлы (Pt, Rh, Ir, Ru) обеспечивают масштабируемость процессов и контроль селективности на уровне производства эластомеров, смол и покрытий [82].

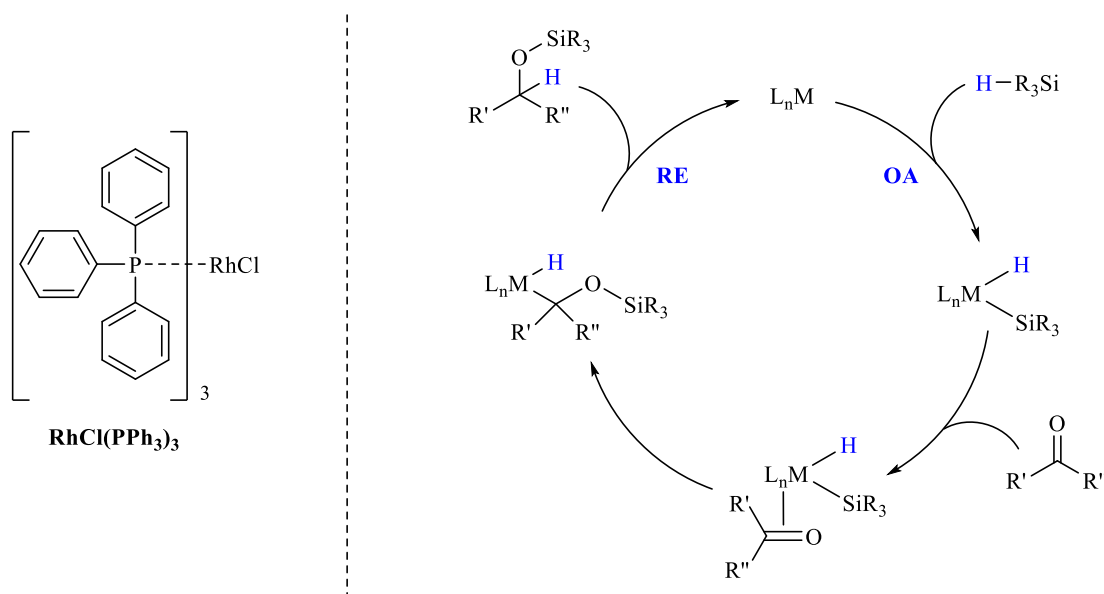


Схема 17. Структурная формула катализатора Уилкинсона и механизм Одзимы для гидросилилирования карбонильных соединений.

Палладиевые комплексы занимают особое место, поскольку могут обеспечить эффективную селективность при гидросилилировании карбонильных соединений. Катализ солями палладия предлагает собственный набор путей

активации связи Si-H и доставки гидридов силана к связи C=O. Один из протоколов — гидросилилирование ароматических карбонильных соединений в системе хлорида палладия(II) и триэтилсилана, протекающее в мягких условиях. Этот простой и эффективный метод обеспечивает высокие выходы при восстановлении альдегидов и кетонов до соответствующих алканов [83]. Авторы подчёркивают хемоселективность по C=O связи и широкую совместимость с функциональными группами, однако обсуждение механизма остается открытым, но предполагается двухэлектронная активация Si-H на Pd(0)/Pd(II) и последующая вставка карбонила.

Гетерогенное гидросилилирование α,β -ненасыщенных карбониллов на Pd/C с триэтилсиланом протекает в мягких условиях хемо-, регио- и стереоселективно с образованием соответствующих енолсиланов [84-86]. Согласно работе Tuokko и соавторам [86], ключевым является диссоциативная активация связи Si-H в триэтилсилане на поверхности палладия, приводящая к высокой поверхностной покрытости гидридными и силильными фрагментами. На такой «силилированной» поверхности еналь/енон координируется по C=C связи. Перед тем, как адсорбированный субстрат успеет изомеризоваться между s-транс/s-цис, происходит быстрое и практически необратимое O-силилирование, которое фиксирует исходное распределение конформеров в геометрию образующегося енолсилана (источник стереоселективности) (схема 18). Далее следует десорбция продукта, описываемая как восстановительное элиминирование с поверхности. В серии работ показано, что соотношение E/Z-енолсиланов определяется конформерами субстрата и условиями, влияющими на адсорбцию/ориентацию (в т.ч. растворитель). В связи с этим изменением среды удаётся смещать процесс между гидросилилированием и альтернативными путями (например, восстановительным присоединением/гидрогенизацией), что удобно для задач тонкого органического синтеза и материаловедения.

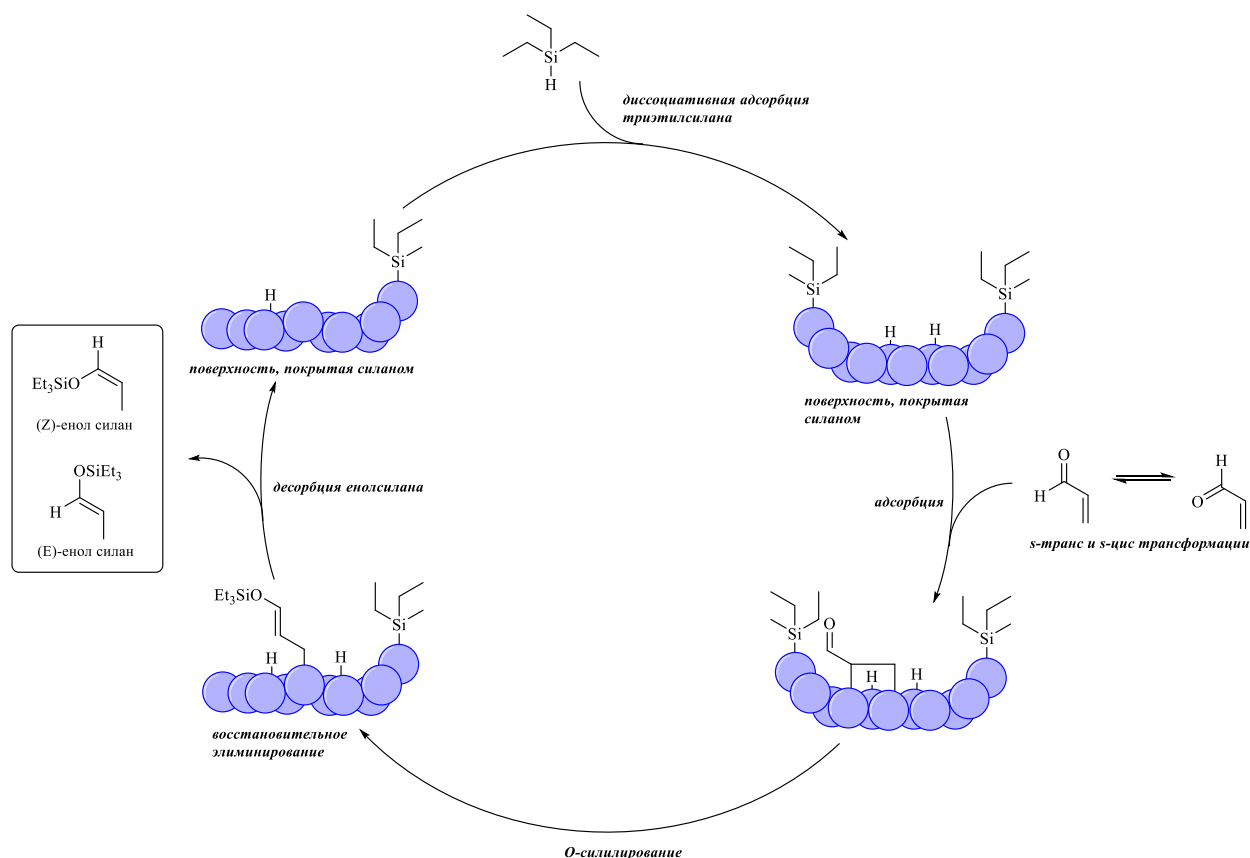


Схема 18. Механизм каталитического цикла реакции гидросилилирования акролеина на Pd/C.

В работе Tafazolian и соавторов [87] было проведено сравнительное исследование каталитического гидросилилирования алкинов и кетонов с использованием катионных комплексов палладия и никеля на основе 3-иминофосфиновых лигандов (рисунок 5). Палладий и никель продемонстрировали существенно отличающиеся профили реакционной способности: первый оказался довольно эффективным при гидросилилировании электронодефицитных кратных связей и кетонов, тогда как второй показал активность в отношении кетонов и внутренних алкинов. Кроме того, во многих случаях наблюдалось региоселективное гидросилилирование. Механизм в случае палладиевой системы основывался на предыдущих экспериментах авторов, описанных в работе [88], который включал реакционноспособные Pd-гидридные интермедиаты, образующиеся после обработки прекатализатора первичными или вторичными силанами. Однако механизм активации никелевого прекатализатора в настоящее время остаётся неизвестным.

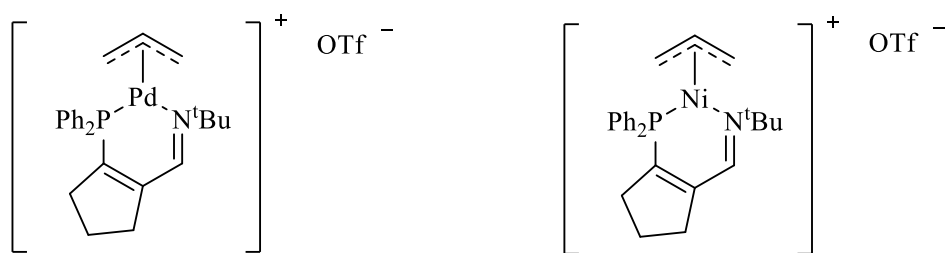


Рисунок 5. Структурные формулы катионных комплексов палладия и никеля.

Для рутениевых каталитических систем показан прямой доступ к гидросилилированию карбонильных соединений в мягких условиях. Так димер дихлор(п-цимен)рутения(II) в присутствии триэтилсилана селективно (альдегиды > кетоны) восстанавливает альдегиды при комнатной температуре [89]. Авторами предложен механизм: исходный димер под действием триэтилсилана даёт первичный продукт гидрирования, последующая активация связи Si-H приводит к удалению одной рутениевой части, к Ru-центру остатка координируется альдегид, после чего происходит 1,3-сдвиг гидроксида в пределах координационной сферы рутения, что приводит к образованию металл-связанного алкоксида. Далее гидросилилирование алкоксида (перенос SiEt₃ с Ru или σ-обмен с новой молекулой силана) высвобождает триэтилсилиловый эфир и восстанавливает активный Ru-гидрид, замыкая цикл (схема 19). Преимущество альдегидов над кетонами авторы объясняют более низким барьером координации/миграции гидроксида и меньшими стерическими затруднениями у C=O-центра.

Аналогично, иридиевый катионный катализатор пинцер-комплекс (POCOP)Ir(III)-H гидросилилирует триэтилсиланом альдегиды и кетоны при комнатной температуре за минуты [90]. Ключевое в механизме — электрофильная активация связи Si-H у Ir-центра и последующий гидридный перенос на C=O с образованием силиловых эфиров.

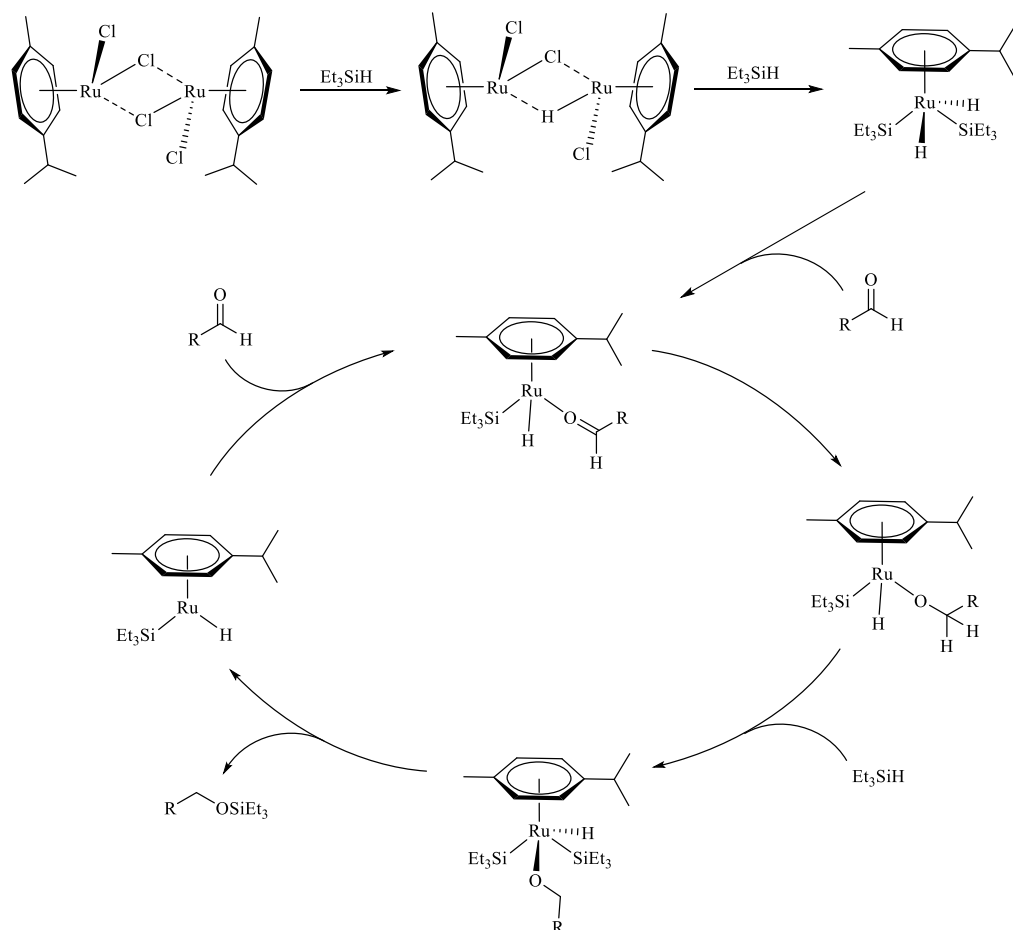


Схема 19. Механизм гидросилилирования альдегидов, катализируемый с помощью димера дихлор(п-цимен)рутения(II).

Интересны фотоактивируемые комплексы переходных металлов, для которых свет служит триггером образования каталитического центра. Для такого подхода требуется контроль присутствия в системе кислорода и параметров облучения. В работе Yates [91] каталитически активные виды генерируют облучением гомогенных растворов комплексов $M_n(CO)_m$ (где $M = Re, Ir, Os, Ru$). После фотоактивации наблюдается гидросилилирование триэтилсиланом альдегидов и кетонов при комнатной температуре (схема 20).

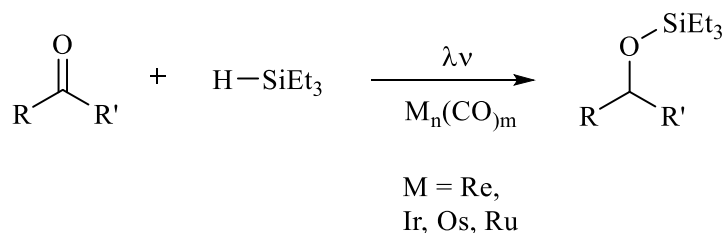


Схема 20. Гидросилилирование карбонильных соединений, катализируемое комплексами $M_n(CO)_m$.

Более детально механизм исследован на примере фотолиза $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ [92]. Он приведен на схеме 21: под действием УФ-света в присутствии триэтилсилана образуется набор рениевых карбонильных видов, среди которых зафиксирован димер $\text{HRe}_2(\text{CO})_9(\text{SiR}_3)$ in situ ИК-спектроскопией и рассматривается как «состояние покоя». Фотолиз этого димера сопровождается диссоциацией с образованием $\text{Et}_3\text{SiRe}(\text{CO})_4$, с которого начинается каталитический цикл, включающий координацию карбонильного соединения и перенос триэтилсилана к $\text{C}=\text{O}$ связи с образованием Re-алкоксида и регенерацию фоточувствительного комплекса. Метод применим к альдегидам, кетонам, а также к сложным эфирам и карбонатам.

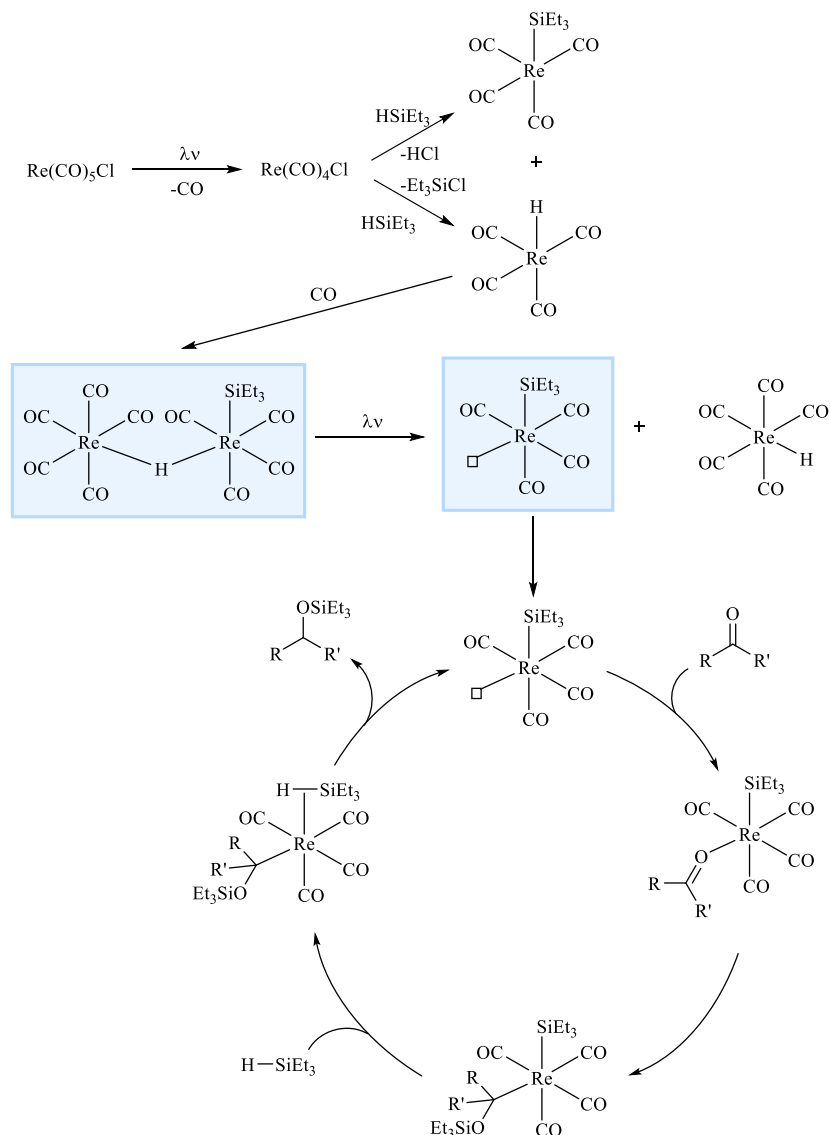


Схема 21. Механизм гидросилилирования карбонильных соединений, инициируемое фотолизом комплекса $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$.

Наряду с благородными металлами, заметный прогресс достигнут в развитии катализаторов на основе 3d-металлов (Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Zn) [93-110]. Для большинства из них прослеживается единый механизмический путь в реакциях гидросилилирования карбонильных соединений: редокс-нейтральный цикл, в котором происходит образование дискретного металлогидрида, затем либо внедрение C=O связи в M-H, либо внешнесферный перенос гидрида на координированный карбонил с образованием металл-алкоксида, и в конце σ -метатезис, формирующий силоловый эфир с регенерацией M-H.

Так экспериментально подтверждено, что хемоселективное гидросилилирование альдегидов и кетонов в присутствии других функциональных групп комплексами пинцерных гидридов (PCP/PBP) никеля сопровождается вставкой карбонильной группы в связь Ni-H с образованием Ni-алкоксида и дальнейшим расщеплением связи Ni-O силаном по σ -метатезису, который высвобождает силоловый эфир и регенерирует Ni-H (схема 22) [93, 94]. Аналогичный механизм наблюдается в реакциях гидросилилирования, катализируемых комплексами Cu(I) [95-98], в которых большинство примеров относится к хиральному CuH-катализу.

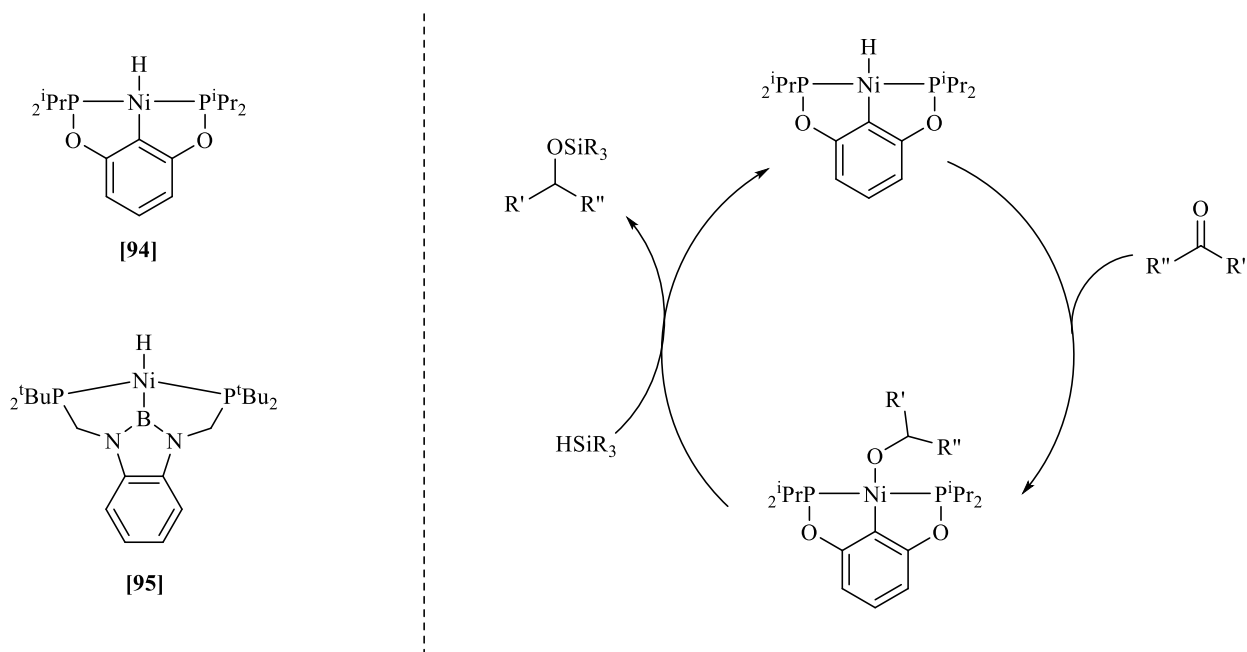


Схема 22. Механизм гидросилилирования карбонильных соединений, катализируемое комплексами PCP- [93] и PBP- [94] пинцерных гидридов никеля.

Среди платформ на основе кобальта относительно недавно сообщалось [99] об арилдииминовом Co(I)-комплексе $(\text{Ph}_2\text{PPrADI})\text{Co}$ (схема 23), который продемонстрировал исключительную каталитическую активность (TOF до $\sim 330 \text{ c}^{-1}$) из когда-либо зарегистрированных для металл-катализируемого гидросилилирования карбонильных соединений. Авторы предполагают, что механизм реакции включает каталитический цикл с Co-H/Co-OR и σ -обменом, т.е. механизтически он схож с системами на основе Ni/Cu, но выигрывает в скорости.

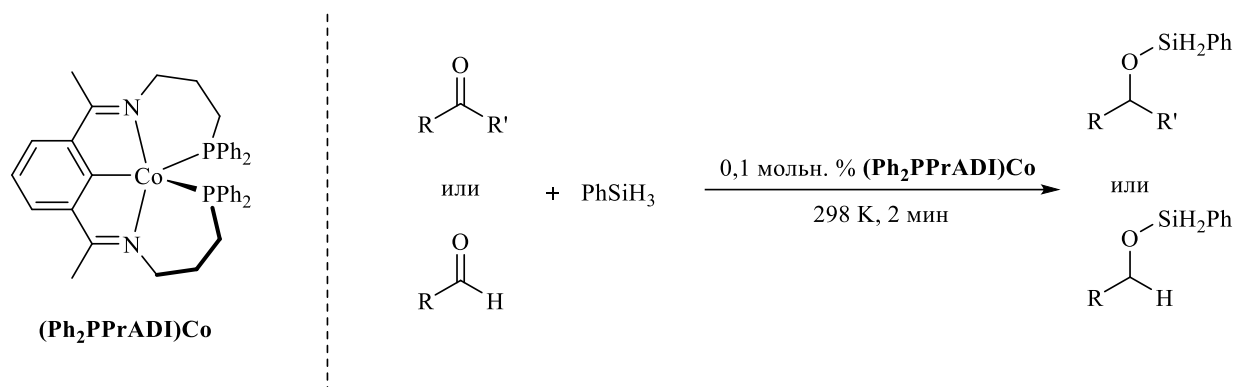


Схема 23. Гидросилилирование карбонильных соединений, катализируемое комплексом $(\text{Ph}_2\text{PPrADI})\text{Co}$.

Также доступной альтернативой поздним переходным металлам служат катализаторы на основе железа, поскольку этот металл широко распространен, недорог и относительно нетоксичен [100, 101]. Так работа Tilley и соавторов [102] стала поворотной для привлечения внимания к железу, в которой авторы демонстрируют широкий охват субстратов для гидросилилирования с помощью простого прекатализатора $\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$, акцентируя внимание на том, что процесс протекает в мягких условиях и с достаточно высокими выходами (до 98%) без использования сложного лигандного дизайна. Позднее был показан высокоактивный прекатализатор $\text{BIAN-Fe}(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)$ [103] (схема 24), работающий без растворителя при $\sim 70^\circ\text{C}$ и загрузке 1 мольн.% в присутствии дифенилсилана, эффективно восстанавливая альдегиды и кетоны до соответствующих защищённых спиртов (силиловых эфиров) с относительно высокой толерантностью к функциональным группам. Эти результаты демонстрируют, что Fe-катализ сочетает мягкие условия, простоту и экономичность при сохранении

селективности, характерной для платформ на основе более поздних переходных металлов.

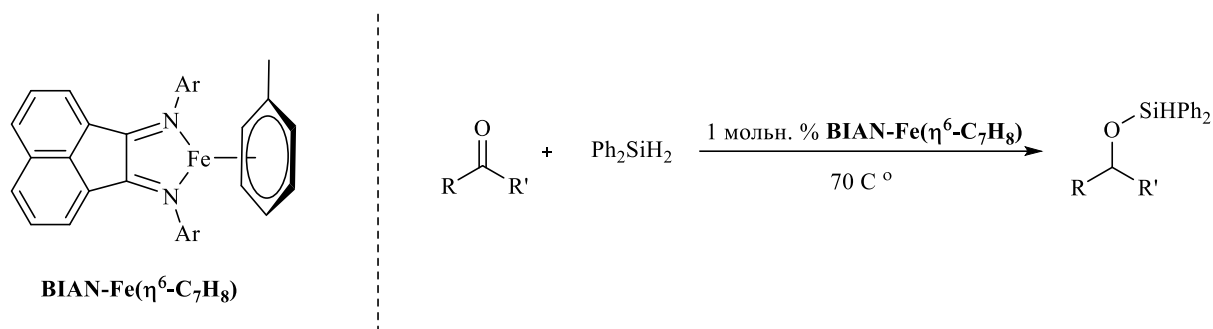


Схема 24. Гидросилилирование карбонильных соединений, катализируемое комплексом BIAN-Fe(η^6 -C₇H₈).

В обзорных работах по каталитическим системам на основе марганца отмечается присущая этому металлу двойственность в стратегиях механизмов гидросилилирования карбониллов [104-106]. Комплексы Mn(I) (чаще всего PNP-Mn-гидриды) и ряд Mn(II)-систем реализуют, как правило, редокс-нейтральный цикл через образование Mn-H/Mn-OR интермедиатов (перенос гидрида на координированный карбонил, затем σ -обмен Si-H/Mn-O), что обеспечивает мягкие условия, хорошую хемоселективность и возможность использовать недорогие гидросиланы (в т.ч. полиметилгидросилоксан PMHS) [107]. Одновременно низковалентные комплексы на основе бис(имино)пиридиновых лигандов (PDI-Mn) нередко вовлекают элементы одноэлектронного процесса (кетильные/силильные радикалы) и потому могут отклоняться от строго редокс-нейтральной картины [108].

В целом каталитические системы на основе переходных металлов остаются ключевым инструментом гидросилилирования карбонильных соединений: поздние металлы (Pt, Ru, Ir, Pd) обеспечивают высокую селективность и промышленную воспроизводимость, тогда как катализаторы на 3d-металлах (Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Zn) предлагают более доступные и экологичные решения. Выбор системы определяется требуемой селективностью, устойчивостью к функциональным группам, стоимостью и допустимым содержанием остаточного металла в продукте.

Заключение к литературному обзору

Таким образом, анализ литературы показывает, что в настоящее время концепции электрон-катализатор и апконверсии электрона являются интенсивно развивающимися, но новыми тематиками, содержащими большое число обширных «белых пятен». В частности, практически никак не исследованы электрокатализируемые реакции разрыва важнейшей для органической химии связи углерод-углерод. Для ближайшего аналога углерода по Периодической таблице кремния подобные исследования полностью отсутствуют. Кроме того, экспериментально не исследован механизм электрохимического восстановления соединения, для которого теоритический анализ ранее выявил наиболее высокий возможный эффект апконверсии электрона — триазолиндиона.

Отдельно можно отметить, что чрезвычайно важное и имеющее большое практическое значение направление реакций гидрометаллирования фактически не развито в электрокаталитическом варианте. Развитию этого посвящена данная диссертационная работа.

Глава 2. Обсуждение результатов

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

Реакции, в которых первичным этапом является передача электрона молекуле органического соединения, зачастую сопровождаются разрывом ковалентных связей. Тем не менее, примеры, при которых происходит разрыв связи С-С, немногочисленные. Поэтому в настоящем исследовании на примере бензпинакона **1**, было продемонстрировано, что его электрохимическое восстановление в апротонной среде сопровождается последующим за переносом электрона разрывом центральной связи С-С с образованием бензофенона **2** и бензгидрола **3** (схема 25). Можно отметить, что в литературе описан распад бензпинакона на бензофенон и бензгидрол под действием оснований [111]. Однако электроинициируемый распад ранее не рассматривался и не был известен.

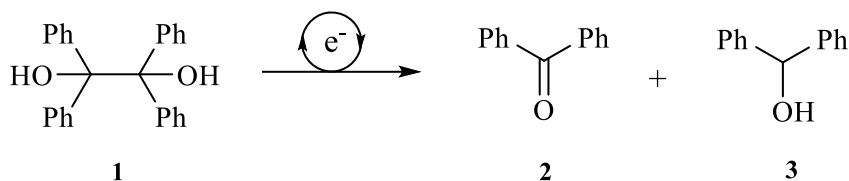


Схема 25. Общая схема реакции электрохимического распада **1** до **2** и **3**.

Первоначально нами было проведено сравнение электрохимического восстановления соединения **1** с **2** и **3**, проведённого методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в системе электролита $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{ДМФА}$ (рис. 5). Было показано, что **1**, как и ожидалось, характеризуется полностью обратимой кривой, возникающей при потенциале -2285 мВ. Такое поведение объясняется образованием в процессе съёмки ЦВА-кривых его устойчивого анион-радикала — кетила, стабилизированного за счет эффективного сопряжения между карбонильной группой и двумя ароматическими кольцами с образованием общей π -системы. В свою очередь, **3** оказался электрохимически неактивным в рассматриваемом диапазоне потенциалов. Это различие объясняется отсутствием у него сопряжённой системы, способной стабилизировать радикальный центр при

восстановлении. Неожиданную электрофильную активность продемонстрировал **1**: его ЦВА-кривая восстановления оказалась практически идентичной кривой **2** по току и потенциалу. Из этого было сделано предположение, что в ходе эксперимента по электрохимическому исследованию **1**, продуктом переноса электрона на молекулу **1** является именно **2**.

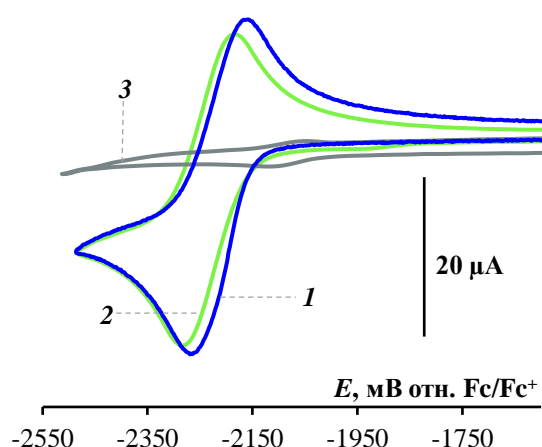


Рисунок 5. ЦВА-кривые восстановления 0,005 моль/л растворов **1**, **2** и **3** снятые на стеклоуглеродном электроде в 0,1 моль/л Bu_4NClO_4 /ДМФА при 0,1 В/с.

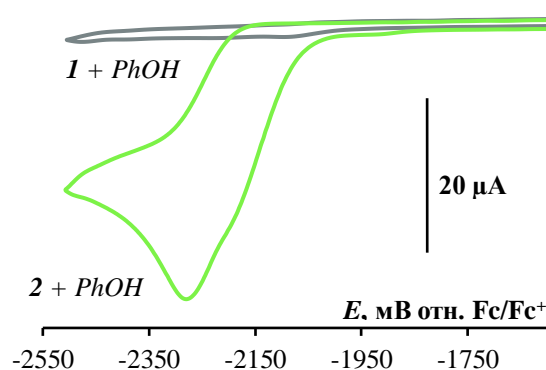


Рисунок 6. ЦВА-кривые восстановления 0,005 моль/л растворов **1** и **2** снятые в присутствии 0,010 моль/л фенола на стеклоуглеродном электроде в 0,1 моль/л Bu_4NClO_4 /ДМФА при 0,1 В/с.

С целью интерпретации природы наблюдаемого восстановительного сигнала были проведены квантово-химические расчёты адиабатических значений сродства к электрону (СЭ) для соединений **1**, **2**, **3**. Вычисленные значения составили 0,13 эВ, 0,66 эВ и -0,43 эВ соответственно. Величина СЭ, определённая для **2**, согласуется с ранее опубликованными экспериментальными данными, полученными в газофазных условиях (0.63-0.66 эВ) [112-114], что подтверждает корректность используемой теоретической модели. Отрицательное значение СЭ, полученное для **3**, существенно ниже, чем аналогичный параметр у нафталина (-0,20 эВ) [115], и коррелирует с отсутствием у данного соединения электрохимической активности в экспериментальных условиях. В то же время, **1** характеризуется положительным значением сродства к электрону (0,13 эВ), превосходящим соответствующий показатель для нафталина [116], однако существенно уступающим **2**.

Таким образом, установленное различие в термодинамических параметрах свидетельствует о том, что наблюдаемые идентичные кривые восстановления соединений **1** и **2** (рисунок 5) не могут быть объяснены прямым восстановлением **1**. Поэтому на основании полученных данных было сделано предположение, что в ходе электроинициируемого превращения и последующего распада **1** образуется именно **2**, сигнал которого и наблюдается при сканировании ЦВА-кривых раствора исходного соединения.

Допускалось, что образование **2** и **3** происходит в объёме раствора непосредственно в условиях съёмки ЦВА-кривых, то есть без участия электродных процессов. Однако это предположение противоречит ряду экспериментальных данных. Так, с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) было показано, что в исходном растворе соединения **1**, сигналы, которые можно было бы отнести к продуктам его возможного распада — **2** и **3**, не обнаружено. Аналогичные результаты получены при регистрации протонных ЯМР-спектров раствора **1** в ДМФА: спектральные сигналы соответствуют исключительно соединению **1**, а присутствие **3** не зафиксировано. Кроме того, в пользу электрохимической природы образования продуктов **2** и **3** служат результаты, полученные при съёмке ЦВА-кривых восстановления **1** в ацетонитриле и ТГФ, которые существенно отличаются по своим физико-химическим свойствам от ДМФА. В указанных средах наблюдается та же картина, что и на рис. 1: идентичность кривых **1** и **2** сохраняется, а **3** электрохимически неактивный. Совокупность этих данных позволяет утверждать, что образование **2** и **3** не является следствием самопроизвольного разложения **1** в растворе, а обусловлено электроиницированным процессом, происходящим в приэлектродной области.

Стоит отметить, что важным фактором для наблюдаемого ранее схожего электрохимического поведения **1** и **2** является отсутствие влияния среды в виде доноров протонов и катионов металлов. Как следует из данных, представленных на рисунке 6, в присутствии фенола, анион-радикал соединения **2**, обладающий выраженными основными свойствами, быстро протонируется, что приводит к исчезновению обратимости кривой восстановления и увеличению тока прямого

пика восстановления в результате электрохимического превращения образующегося радикала. При этом добавление к раствору **1** двукратного молярного избытка фенола приводит к полному исчезновению пика восстановления, характерного для **2**. Важно отметить, что введение в раствор щелочи, например, Bu_4NOH восстанавливает исходную вольтамперную картину, что указывает на обратимость кислотно-основного взаимодействия и подтверждает участие анион-радикала в процессе. Аналогичное влияние на восстановление оказывает введение и других доноров протонов, таких как бензойная или уксусная кислоты.

Дополнительно был проделан анализ хроноамперометрических (i/t) кривых раствора соединения **1**, сканируемых при потенциале восстановления **2** (рис. 7). В условиях отсутствия фенола наблюдается устойчиво высокий ток, соответствующий электрохимическому восстановлению образующегося **2**. При добавлении двукратного избытка фенола ток резко снижается до фонового уровня, что демонстрирует ингибирование формирования редокс-активного **2**. Также вызывает интерес, что при добавлении эквимольного количества фенола в течение первых 5 секунд после наложения потенциала ток падает, однако в последующие 6-13 секунд регистрируется его повторный рост. Это свидетельствует о локализованном в приэлектродной области образовании соединения, способного к восстановлению, что напрямую обусловлено действием наложенного на электрод потенциала. Такой характер поведения исключает механизм диффузионного переноса деполяризующего агента из объёма раствора и указывает на его строгую зависимость от наложенного потенциала.

Таким образом, наблюдаемое на вольтамперных кривых восстановления **1** появление сигнала, соответствующего **2**, является результатом электроиницированного превращения, локализованного в приэлектродной области, а не как следствие неэлектрохимических процессов.

Также было обнаружено, что экспериментально установленное протекание электроиницированного распада **1** подвержено влиянию состава ионной среды: в присутствии катионов двухвалентных металлов, таких как Mg^{2+} , Ca^{2+} и Sr^{2+} ,

наблюдается существенное ингибирование процесса (рис. 8), тогда как однозарядные катионы (Li^+ , Na^+ , K^+) не оказывают заметного эффекта на его интенсивность.

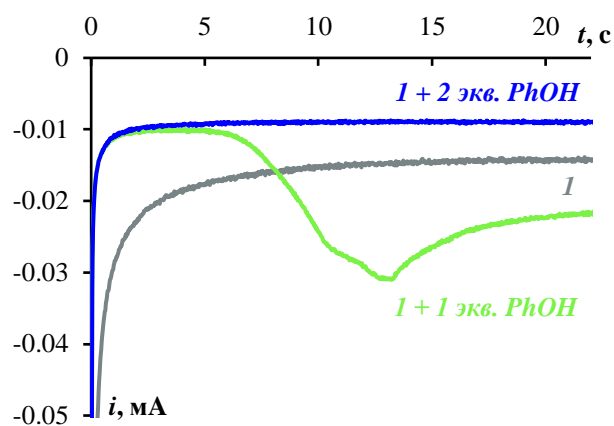


Рисунок 7. i/t -Кривые 0,005 моль/л раствора **1** в отсутствии и присутствии 1 и 2 мольн. экв. фенола снятые на стеклоглеродном электроде в 0,1 моль/л $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{ДМФА}$ при потенциале -2350 мВ.

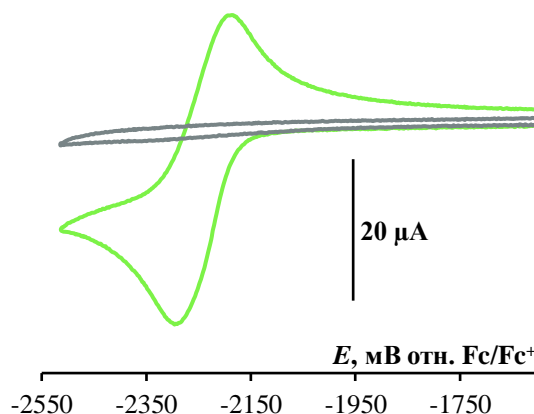


Рисунок 8. ЦВА-кривые восстановления 0,005 моль/л раствора **1** в отсутствии (серая) и присутствии 0,005 моль/л $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (зеленая) снятые на стеклоглеродном электроде в 0,1 моль/л $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{ДМФА}$ при 0,1 В/с.

Поскольку полученные результаты на основе циклической вольтамперометрии не могут быть интерпретированы как окончательное доказательство структуры продуктов электрохимического превращения, для подтверждения состава образующихся соединений был проведён электролиз **1** при контролируемом потенциале -2285 мВ с последующим аналитическим контролем высокоэффективной жидкостной хроматографией.

На рисунке 9 представлены хроматограммы исходного раствора **1**, а также растворов, полученных после пропускания 5% и 10% от теоретически необходимого количества электричества, соответствующего одноэлектронному восстановлению. Для сопоставления приведена также хроматограмма эталонной смеси **2** и **3**. Видно, что в исходном растворе до начала электролиза детектируется исключительно **1**. После пропускания через его раствор количества электричества соответствующее 0,05 Ф/моль, наблюдается снижение концентрации **1** до 45% от исходного значения, а также появление на хроматограмме сигналов,

соответствующих **2** и **3**. При дальнейшем пропускании электричества до 0,10 Ф/моль **1** полностью исчезает, а на хроматограмме регистрируются только пики **2** и **3** соотношении 1:1. При этом выход продуктов близок к количественному и соответствует ожидаемым значениям в пределах экспериментальной погрешности.

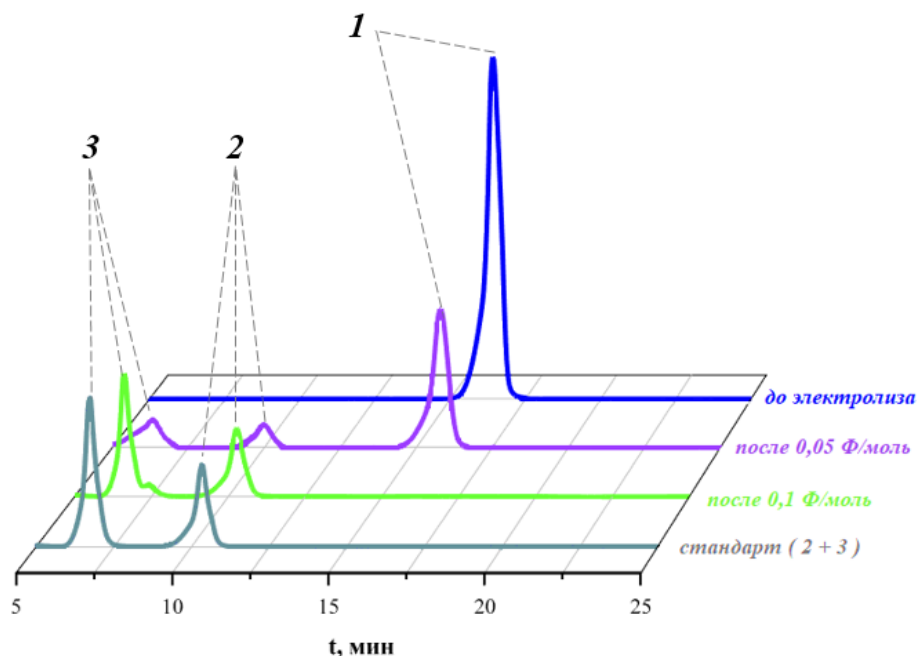


Рисунок 9. Данные ВЭЖХ раствора 0,01 моль/л **1** в 0,1 М Bu₄NClO₄ /MeCN до и после пропускания при потенциале -2,28 В 5-10% от теоретически необходимого одноэлектронного количества электричества, а также хроматограмма стандартного раствора смеси **2** и **3**.

Таким образом, данные ВЭЖХ подтверждают, что в условиях электровосстановления **1** инициируется цепной процесс его распада с образованием **2** и **3** в эквимолярном соотношении. Поэтому дальнейшим представляло интерес установление механизма данного превращения.

Учитывая, что **2** и **3** являются структурными фрагментами, соответствующими продуктам разрыва центральной С-С-связи в молекуле **1**, обоснованным представляется предположение, согласно которому после переноса электрона на субстрат с образованием анион-радикала **1**, происходит его диссоциация с образованием радикальной и анионной частиц (схема 26) [117, 118].

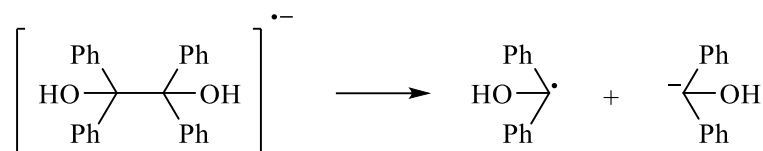


Схема 26. Диссоциация анион-радикала соединения **1**.

Для подтверждения предполагаемого механизма был выполнен квантово-химический расчёт поверхности потенциальной энергии (ППЭ) соответствующего превращения.¹ Полученные данные (рис. 10) свидетельствуют о том, что реакция гомолитического распада анион-радикала **1** имеет крайне низкий энергетический барьер (1,7 ккал/моль) и является термодинамически выгодной ($\Delta G^{\circ}_{298} = -16,6$ ккал/моль). Эти характеристики реакционного профиля обуславливают практически количественное протекание процесса распада **1** в приэлектродной области, несмотря на сравнительно низкую концентрацию анион-радикала при соответствующих потенциалах восстановления.

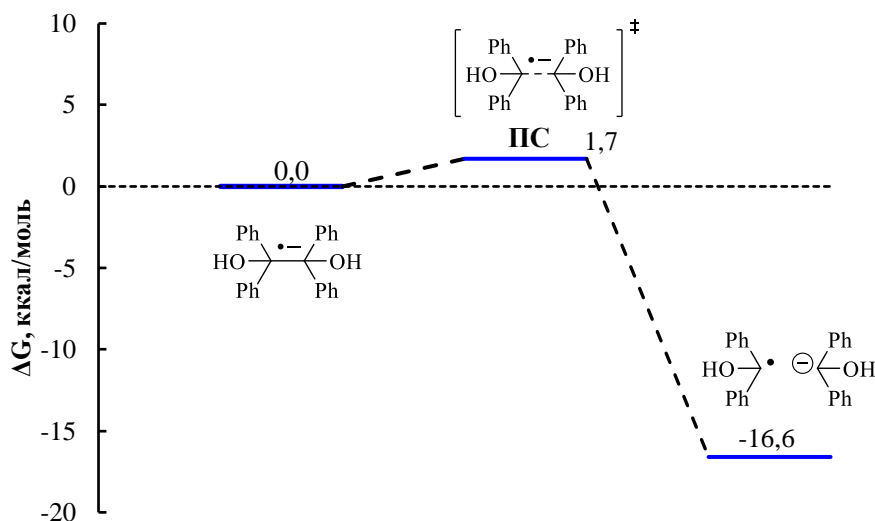


Рисунок 10. Поверхность потенциальной энергии (DFT, PBE0/D3/def2-TZVPP(MeCN)) реакции распада анион-радикала **1**.

Следующим этапом реакционного пути можно рассматривать возможность протонирования аниона Ph_2CON^- радикальной частицей $\text{Ph}_2\text{CON}^\bullet$. Вероятность такого взаимодействия представляется достаточно высокой по следующим причинам. Во-первых, анион Ph_2CON^- относится к σ -анионам с относительно жёсткой локализацией отрицательного заряда, что предполагает его выраженные

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

основные свойства. Во-вторых, анион-радикал $\text{Ph}_2\text{CO}^{\bullet-}$ представляет собой π -анион, в котором отрицательный заряд способен к эффективной делокализации в системе сопряжённых орбиталей. Это, в свою очередь, обуславливает относительную кислотность радикала $\text{Ph}_2\text{CONH}^{\bullet}$. Экспериментальная оценка направления соответствующего кислотно-основного равновесия (схема 27) может быть осуществлена путём сопоставления вольтамперных кривых восстановления **2** в отсутствие и в присутствии **3**.

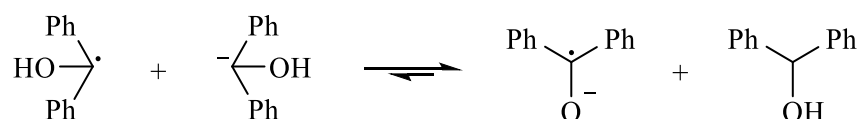


Схема 27. Кислотно-основное взаимодействие радикала и аниона со смещением равновесия в сторону образования анион-радикала **2** и соединения **3**.

В случае, если **3** способен протонировать электрогенерируемый анион-радикал **2**, равновесие реакции должно быть смещено в сторону исходных веществ, и добавление **3** привело бы к снижению обратимости восстановления **2**. Однако данные, представленные на рисунке 11, демонстрируют, что присутствие **3** не оказывает заметного влияния на электрохимическое поведение **2**: редокс-сигнал сохраняет обратимый характер. Это однозначно указывает на то, что анион-радикал $\text{Ph}_2\text{CO}^{\bullet-}$ не подвергается протонированию со стороны **3** и, следовательно, равновесие реакции между Ph_2CONH^- и $\text{Ph}_2\text{CONH}^{\bullet}$ значительно смещено в сторону образования анион-радикала **2**. Следует также отметить, что кислотно-основные равновесия, как правило, характеризуются высокой скоростью, что дополнительно подтверждает интерпретацию наблюдаемых вольтамперных данных.

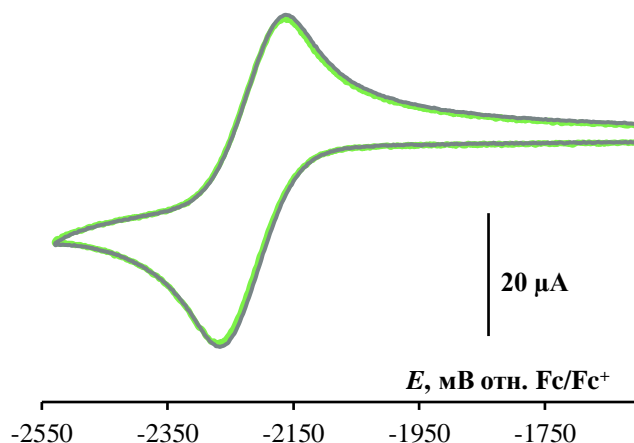


Рисунок 11. ЦВА-кривые восстановления 0,005 моль/л раствора бензофенона в отсутствии (серая) и присутствии 0,005 моль/л бензгидрола (зеленая) снятые на стеклоуглеродном электроде в 0,1 моль/л Bu_4NClO_4 /ДМФА при 0,1 В/с.

Наконец, в качестве заключительного этапа, завершающего каталитический цикл, с высокой вероятностью может рассматриваться перенос электрона от образовавшегося анион-радикала **2** к исходной молекуле **1** (схема 28).

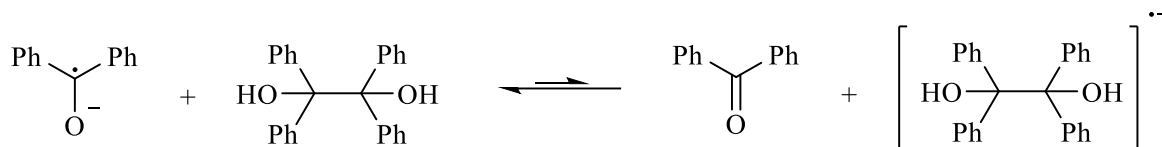


Схема 28. Стадия передачи электрона с анион-радикала **2** исходному **1**.

Несмотря на то, что с термодинамической точки зрения — в силу различия редокс-потенциалов **1** и **2** — равновесие соответствующего электронного переноса смещено в сторону исходных соединений, высокая стабильность анион-радикала **2** в сочетании с быстрым распадом анион-радикала **1** обеспечивают эффективное развитие цепного процесса. Суммарный механизм электроиницированного распада **1** с образованием **2** и **3** в апротонных средах представлен на схеме 29.

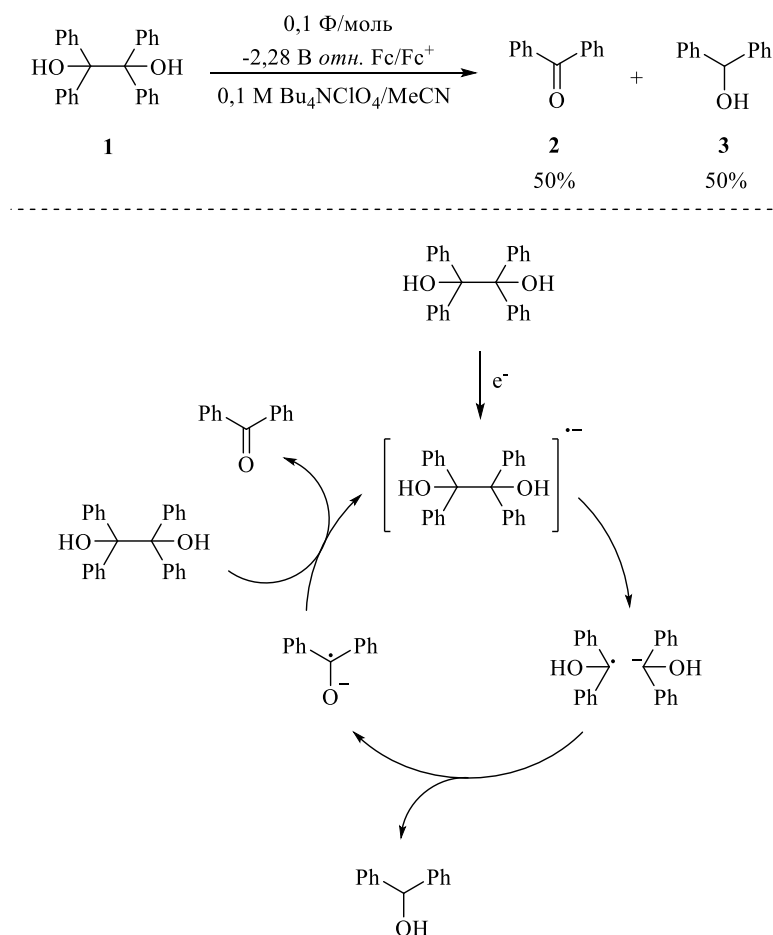


Схема 29. Механизм цепной реакции электроиницированного распада **1** на **2** и **3**.

2.2 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 [119, 120], что одноэлектронное окисление в фотохимическом варианте 1,1,2,2-тетраметил-3,4,5,6-тетрафенил-1,2-дисила-3,5-циклогексадиена **4** приводит к сужению цикла с образованием соединения **5** (рис. 12а-б). Однако восстановление соединения **4** ранее не исследовалось, и, что особенно важно, до настоящего времени не было описано ни одного примера апконверсии и катализа электроном, сопровождающихся разрывом связи кремний-кремний. Эти пробелы послужили основанием для более детального изучения возможностей редокс-превращений соединения **4**, представленного в данной работе.

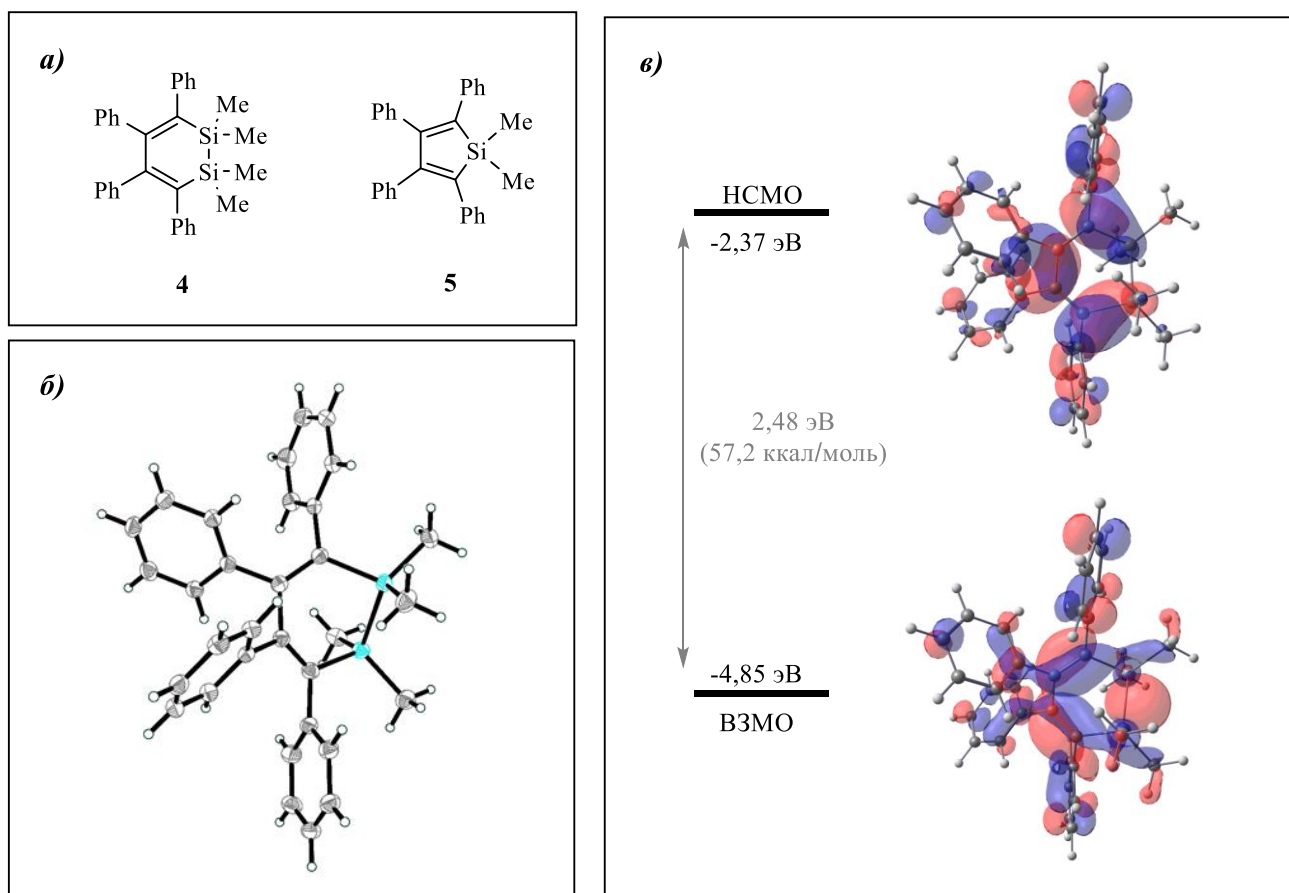


Рисунок 12. (а) Структурные формулы **4** и **5**; (б) результаты монокристаллического РСА соединения **4**; (в) его граничные молекулярные орбитали.

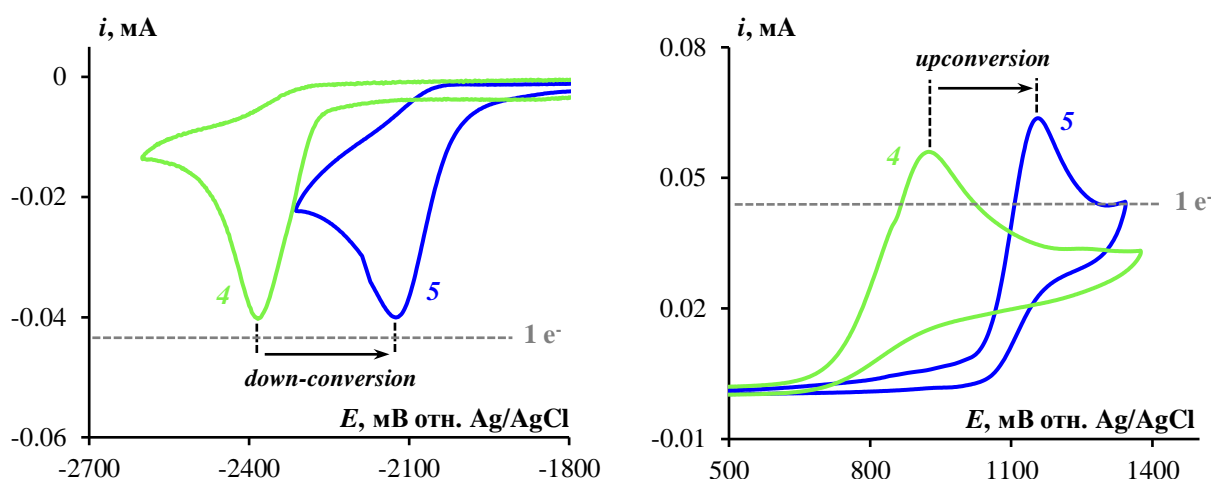
В качестве отправной точки были рассмотрены граничные молекулярные орбитали **4** (рис. 12в). Расчеты показывают, что ВЗМО локализована преимущественно на σ -связи кремний-кремний, тогда как НСМО вносит значительный вклад в π -систему диена, не обладая связывающим характером относительно данной связи. Анализ молекулярных орбиталей указывает на то, что продукты, образующиеся в результате окисления и восстановления, вероятно, будут разными.

Также был проделан сравнительный анализ редокс-потенциалов соединений **4** и **5**. Их вольтамперные кривые окисления и восстановления, записанные на стеклоуглеродном рабочем электроде в растворе 0,1 моль/л Bu_4NBF_4 /ацетонитрила, представлены на рисунке 13, а в таблице приведены потенциалы пиков окисления (E^{p}_{ox}) и восстановления ($E^{\text{p}}_{\text{red}}$), их разность (ΔE^{p}) и энергии длинноволновых переходов в УФ-видимых спектрах. Видно, что при окислении наблюдается возможность апконверсии катион-радикала **4** в катион-радикал **5**. В случае

восстановления возможный продукт циклопентадиенового типа **5** обладает более низким потенциалом, чем исходное соединение **4**. То есть аналогичного повышения восстановительной способности анион-радикала **5** не происходит. Это указывает на то, что апконверсия восстановителя невозможна, если **5** образуется в результате восстановления **4**. В целом полученные данные соответствуют общей принципиальной закономерности, согласно которой соединение, обладающее большей склонностью к восстановлению, как правило, характеризуется меньшей склонностью к окислению и наоборот. Таким образом, несмотря на то что в окислительном и восстановительном режимах возможно инициирование одного и того же процесса — расщепления связи кремний-кремний, дальнейшее развитие каталитических превращений будет различаться как по механизму, так и по термодинамическим характеристикам.

Как показано на рисунке 13, соединение **4** восстанавливается в ацетонитриле по одноэлектронному механизму, что подтверждается величиной тока пика. Этот процесс является химически необратимым, что свидетельствует о нестабильности образующегося анион-радикала **4**, вероятно, из-за его взаимодействия с ацетонитрилом. Действительно, при замене растворителя на ТГФ кривые восстановления соединения **4** становятся химически обратимыми даже при относительно низких скоростях сканирования потенциала (более 50 мВ/с). Для сравнения, вольтамперные кривые соединения **5**, зарегистрированные при тех же условиях (рисунок 14), демонстрируют иную картину.

Введение нестехиометрического количества электронов в раствор **4** не инициирует каталитический процесс. Устойчивый анион-радикал **A** может быть получен восстановлением соответствующего реагента щелочными металлами. Добавление 30 мольн. % калия к раствору **4** сопровождается уширением сигналов в его ЯМР-спектрах за счет парамагнитного эффекта. Данное соединение устойчиво и может храниться в боксе в инертной атмосфере в течение нескольких недель без изменения структуры и интенсивности спектра.



Соединение	$E^{\text{p}}_{\text{ox}}, \text{В}$	$E^{\text{p}}_{\text{red}}, \text{В}$	$\Delta E^{\text{p}}, \text{В}$	$h\nu, \text{нм} (\text{эВ})$
4	0,890	-2,379	3,269	340 (3,65) ^[120]
5	1,155	-2,125	3,280	361 (3,44) ^[120]

Рисунок 13. Вольтамперные кривые для соединений **4-5** и таблица, обобщающая потенциалы пиков окисления и восстановления, их разности, а также сравнение с ВЗМО/НСМО-переходами в УФ-спектрах. Вольтамперограммы записаны в 0,1 моль/л $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$ (содержание воды < 10 м.д. / 0,5 ммоль/л) на стеклоуглеродном дисковом электроде при скорости сканирования 100 мВ/с. Концентрация анализируемых соединений составляет 5 ммоль/л в обоих случаях. Апконверсия возможна только при превращении **4** в **5** в окислительном режиме.

На рисунке 14 представлены соответствующие ЭПР-спектры анион-радикалов **A** и **B**. При контакте с воздухом **A** разлагалось в течение нескольких секунд, что сопровождалось исчезновением окраски, а ЯМР-спектры показывали почти полное превращение обратно в **4**. Аналогичный результат наблюдается при добавлении одноэлектронных окислителей, таких как I_2 , EtBr , TCNE , PCl_3 . Добавление сильного донора протонов, например, TsOH также приводит к предпочтительному превращению **A** обратно в **4**, а не к ожидаемому протонированию анион-радикала. Вероятно, это связано с тем, что TsOH сравнительно легко восстанавливается и может выступать в роли сильного окислителя для **A**. Стоит отметить резкое различие в профилях ЭПР-спектров **A** и **B**. Анион-радикал силола **B** демонстрирует простую спектральную картину, тогда как спектр **A** характеризуется сложной сверхтонкой структурой.

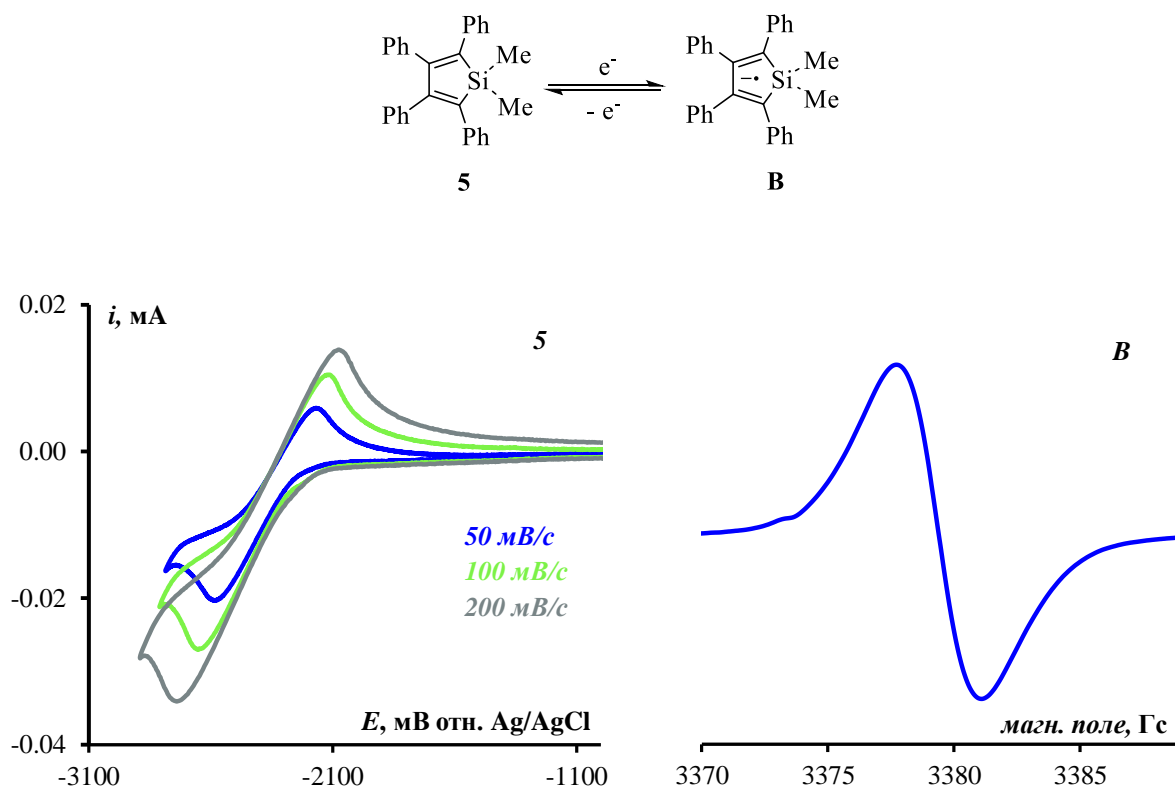
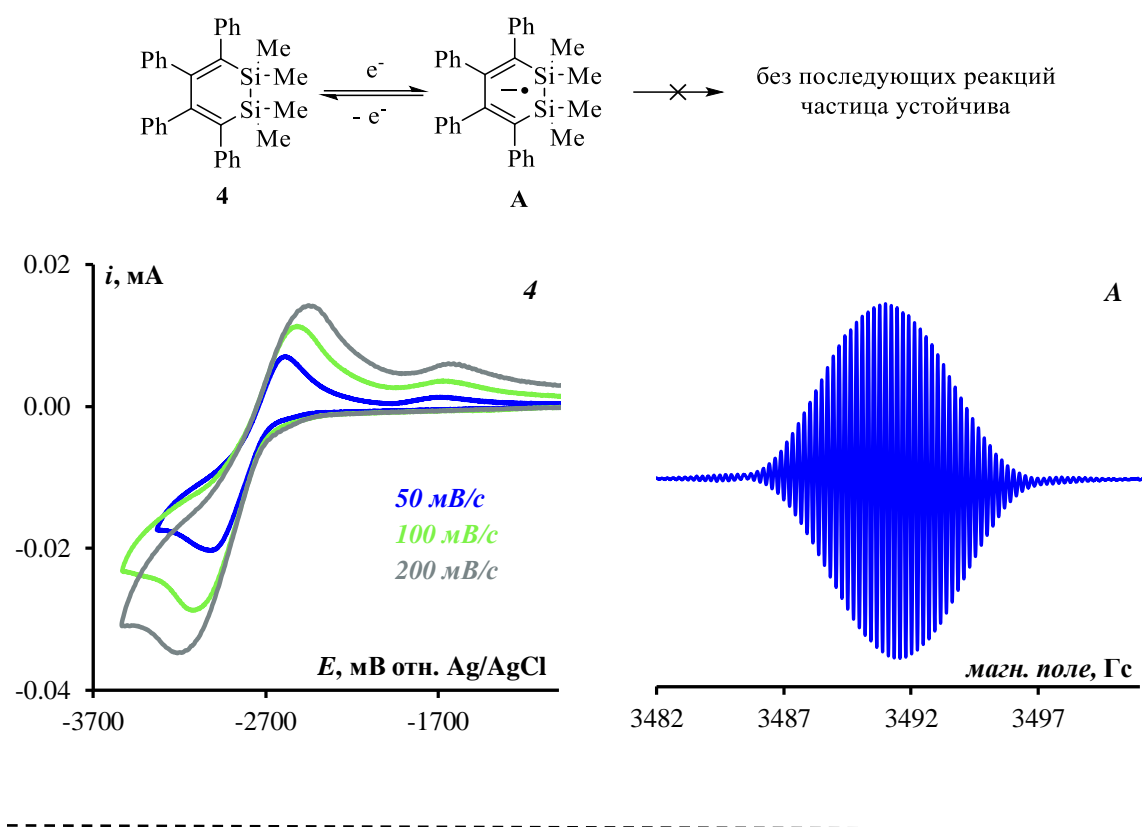


Рисунок 14. (верхн. лев.) ЦВА-кривые восстановления 5 ммоль/л раствора **4** в 0,1 моль/л $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{ТГФ}$ (содержание воды < 5 м.д. / 0,25 ммоль/л) на стеклоуглеродном электроде. (верхн. прав.) ЭПР-спектр 100 ммоль/л раствора **A** в ТГФ/бензоле (5:1), полученного взаимодействием **4** с мольн. экв. калия. (нижн.) Аналогично для **5** и **B**.

Это объясняется значительным различием в структуре **4** и **5**. На первый взгляд, оба соединения содержат схожие бутадиеновые фрагменты с четырьмя ароматическими заместителями. Однако только **5** обладает относительно плоским пятичленным кольцом, тогда как **4** имеет сильно скрученную шестичленную структуру, в которой четыре бутадиеновых углеродных атома не лежат в одной плоскости и в результате чего неспаренный электрон в **A** участвует во множестве внутримолекулярных взаимодействий.

Таким образом, представленные выше данные указывают на то, что восстановление соединения **4** не может сопровождаться запуском цепных процессов, катализируемых переносом электронов. Однако этот вывод оказался преждевременным. Как будет показано далее, в данном случае, вопреки ожиданиям, запуск каталитического цикла может происходить под действием соединений, традиционно рассматриваемых как ингибиторы цепных реакций — кислорода и воды. Обычно считается, что кислород, будучи мощным акцептором электронов, эффективно удаляет электроны из системы. В свою очередь, вода выступает донором протонов и способна протонировать анионные интермедиаты. Оба механизма, как правило, приводят к обрыву анион-радикальных цепных реакций. Тем не менее, в рассматриваемом случае они, как ни парадоксально, способствуют их инициации.

2.2.1 Цепная реакция, промотированная кислородом

Действительно, если раствор **A** в ТГФ подвергнуть воздействию воздуха при перемешивании, он быстро превращается обратно в **4**. Однако при выдерживании смеси **A/4** в соотношении 3:7 в атмосфере аргона с содержанием кислорода всего 0,01% через 24 часа наблюдается количественное образование силола **5** наряду с олигомерами силаацетона (схема 30).

Как было показано ранее, в таком цикле не наблюдается апконверсия электрона, поскольку потенциал восстановления **4** значительно более отрицательный, чем у **5**. Для понимания сложности инициирования самоподдерживающейся цепной реакции, катализируемой электронами, с

участием анион-радикалов **A** и **B** рассмотрим константу равновесия реакции между нейтральными и одноэлектронно восстановленными формами соединений **4** и **5**. Разница потенциалов $E^{1/2}$ восстановления **4** и **5** в ТГФ составляет 267 мВ, что указывает на сильный сдвиг равновесия влево с константой равновесия порядка $3 \cdot 10^{-5}$ (схема 31).

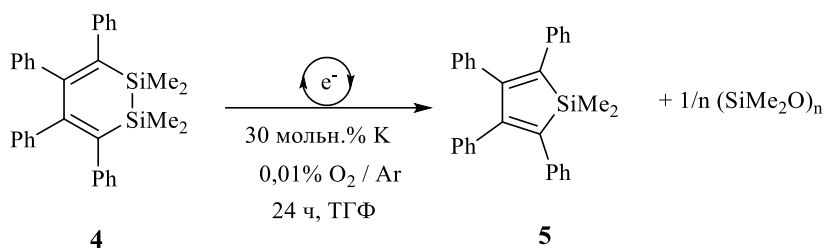


Схема 30. Образование соединения **5** при длительном воздействии кислорода на раствор **4** в присутствии каталитического количества электронов.

Таким образом, маловероятно, что цепная реакция с участием этих соединений будет эффективно развиваться, и химическая реакция все равно будет протекать в течение длительного времени. Действительно, в данном случае достижение полного превращения занимает до 24 часа. Однако цепная реакция становится возможной, если сопутствующий продукт превращения **4** в **5** быстро и необратимо удаляется из каталитического цикла. В данной системе такую роль выполняют термодинамически стабильные силоксаны, образующиеся необратимо (схема 32).

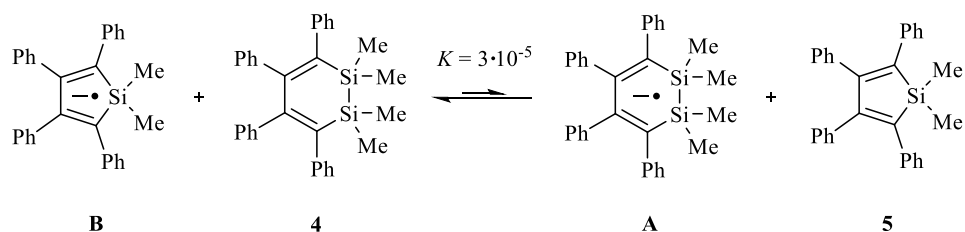


Схема 31. Равновесие в обратимой передаче электрона между **4** и **5** и их восстановленными формами **A** и **B**.

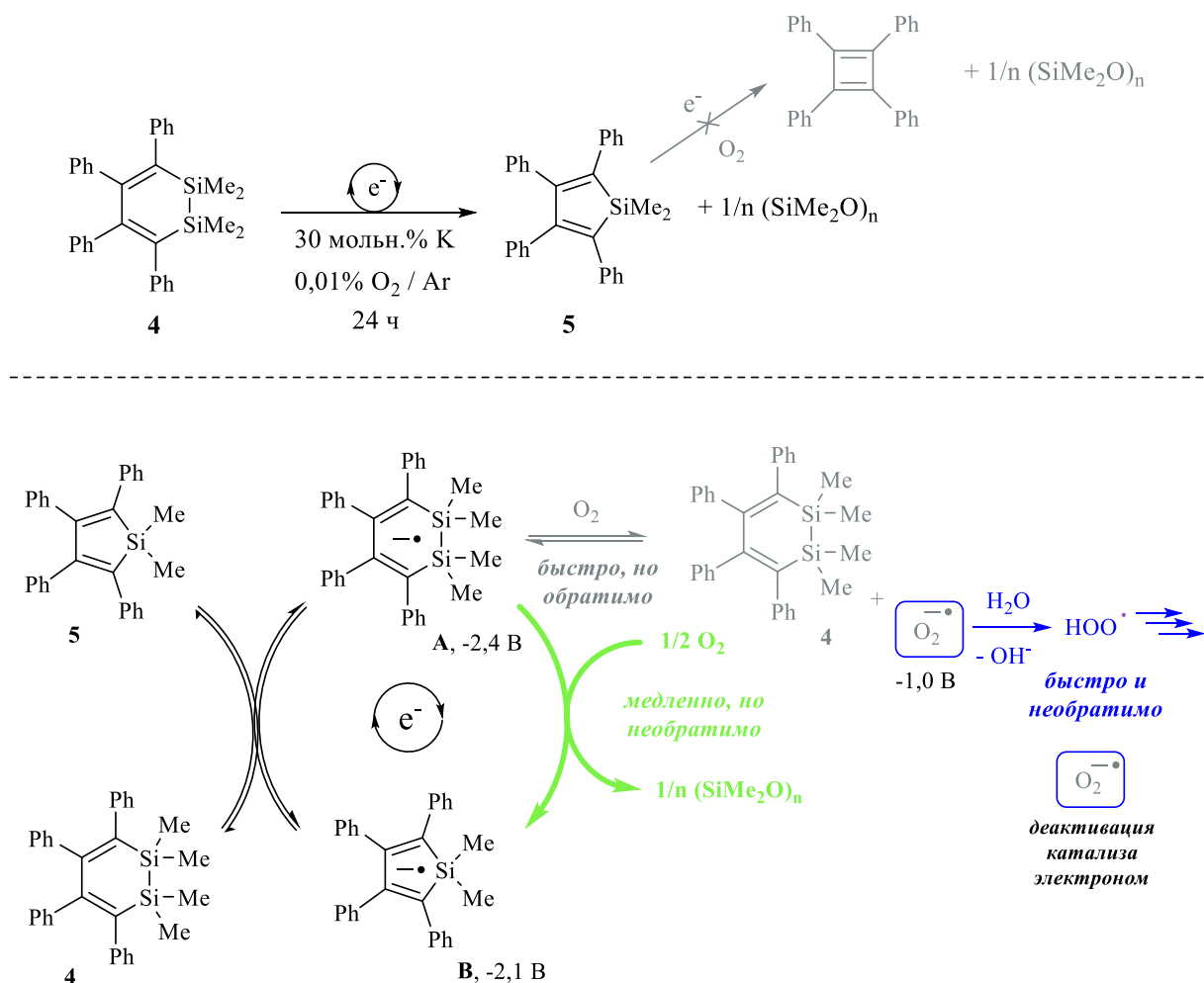


Схема 32. Механизм образования **5** при длительном (24 часа) воздействии кислорода (100 м.д.) на систему **A/4** в безводных условиях и быстрое (несколько секунд) восстановление **4** при избытке воды и кислорода (перемешивание на воздухе). Потенциал восстановления O_2 взят из [121].

Интересно различие в поведении системы **A/4** в присутствии воздуха в среде аргона с низким содержанием кислорода. На открытом воздухе наблюдается количественное восстановление **4**, при этом аналитически не детектируется образование **5**, тогда как в сухих условиях происходит количественное превращение в **5**. Очевидно, что кислород выступает в качестве одноэлектронного окислителя как для **A**, так и для **B**. Дополнительным продуктом в таких системах **A/4** является супероксид $\text{O}_2^{\cdot -}$. В апротонных условиях $\text{O}_2^{\cdot -}$ остается полностью стабильным, а данные реакции протекают обратимо (схема 32).

Несмотря на то, что равновесие смещено вправо, анион-радикалы **A** и **B** продолжают генерироваться, а введенный в каталитическую систему электрон

остается в ней, хотя и в несколько неактивном состоянии. В то же время образование олигосилоксанов при взаимодействии **A** с кислородом является полностью необратимым процессом, что приводит к сдвигу каталитического цикла в сторону превращения **4** в **5**. Таким образом, электрон и молекулярный кислород, неожиданно, оказываются союзниками, так как оба необходимы для запуска и распространения каталитического цикла. Каталитический процесс протекает медленно, но устойчиво.

Присутствие молекулярного кислорода позволяет удалить фрагмент SiMe₂ из шестичленного цикла **4**, способствуя образованию пятичленного цикла **5**, благодаря высокой стабильности кремний-кислородных связей. Однако дальнейшее сужение цикла **5** привело бы к образованию антиароматического циклобутадиена, который настолько неустойчив, что даже образование прочных кремний-кислородных связей не способно компенсировать его нестабильность.

Таким образом, обнаруженный процесс является примером того, как неблагоприятный, но обратимый процесс может быть ускорен за счет наличия одной благоприятной и необратимой стадии. В этом сценарии даже неактивный электрон может быть вполне эффективным, пусть и не очень быстрым, катализатором. В специфических условиях *down-conversion* электрона может также сочетаться с каталитическим циклом. С другой стороны, при воздействии воздуха на систему **A/4** (то есть в условиях большого избытка кислорода) равновесие еще больше смещается вправо. В этом случае каталитический электрон необратимо выводится из редокс-цикла, поскольку супероксид является крайне нестабильным в присутствии влаги, содержащейся в воздухе, и быстро разлагается [122, 123]. В отсутствие супероксида соединение **4** становится устойчивым к воздуху и может храниться без разложения в течение многих лет. Однако его анион-радикальная форма **A** оказывается нестабильной в таких условиях.

2.2.2 Цепная реакция, промотированная водой

Как показано на рисунке 15, добавление двукратного молярного избытка воды в раствор приводит к снижению тока пика восстановления **4** примерно в 5 раз

по сравнению с уровнем одноэлектронного восстановления (при скорости сканирования потенциала 100 мВ/с). Значительное уменьшение тока указывает на то, что передача электрона в присутствии воды инициирует относительно быструю (<1 с) химическую реакцию, которая затем развивается самостоятельно, не требуя нового добавления восстановителя. Другими словами, такое поведение характерно для цепного процесса. Напротив, ток пика восстановления **5** в присутствии воды остается близким к уровню одноэлектронного процесса.

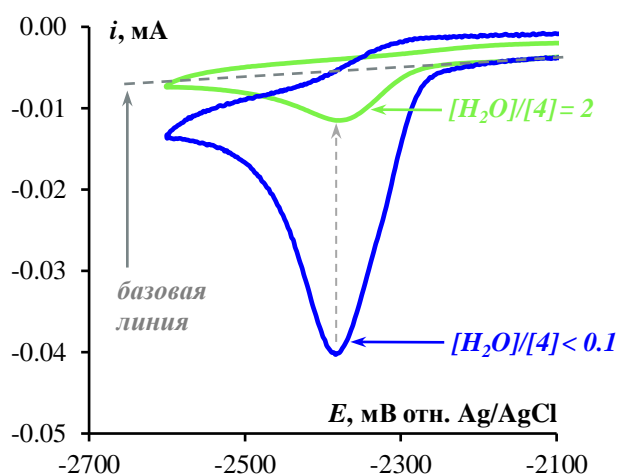


Рисунок 15. Влияние воды на вольтамперные кривые для 5 ммоль/л соединения **4** при скорости сканирования 100 мВ/с. Вольтамперограммы записаны в сухом 0,1 моль/л $Bu_4NBF_4/MeCN$ (содержание воды < 10 м.д. / 0,5 ммоль/л) и в присутствии воды (200 м.д. / 10 ммоль/л) на стеклоуглеродном дисковом электроде.

В данном случае, если восстановление **4** инициирует цепной процесс, ток пика восстановления будет уменьшаться при повторном сканировании диапазона его восстановления. Соответствующие вольтамперные кривые, полученные при скорости 100 мВ/с, показаны на рисунке 16. Сканирование потенциала проводилось в диапазоне от -2100 мВ до -2600 мВ, а затем в обратном направлении, что соответствует 10 секундам на цикл. Всего было выполнено 10 циклов сканирования. Для наглядности относительные значения токов пиков восстановления в каждом последующем сканировании нормированы по отношению к току пика в первом сканировании. Ток пика уменьшился примерно в 4 раза уже ко второму сканированию и составил всего 10% от исходного значения

на четвертом цикле. Это пропорционально снижению концентрации субстрата **4** вблизи электрода во время цепной реакции (его полное исчезновение невозможно из-за диффузии субстрата из объема раствора). Для сравнения на рисунке 16а также приведены зависимости тока пика окисления ферроцена от номера цикла (пунктирная линия), который используется в качестве стандарта химически обратимого процесса. Ток пика ферроцена существенно не уменьшается при повторных сканированиях (<3-4% снижения).

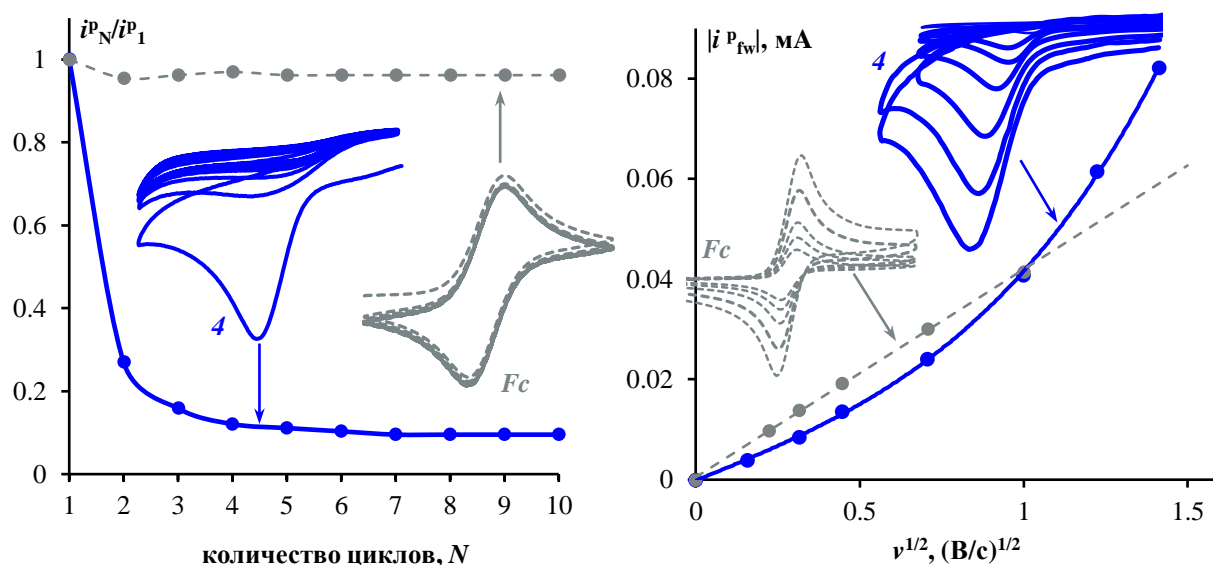


Рисунок 16. ЦВА-кривые восстановления 5 ммоль/л **4** (сплошные линии) и окисления 1,6 ммоль/л ферроцена (пунктирные линии) в 0,1 моль/л $Bu_4NBF_4/MeCN$ в присутствии воды (200 м.д. / 10 ммоль/л) на стеклоуглеродном электроде. (а) Десятикратное повторное сканирование при скорости 100 мВ/с. Ток пика в каждом цикле нормирован на ток при первом сканировании (токи скорректированы относительно базовой линии). (б) Зависимость токов пиков восстановления **4** и окисления ферроцена от квадратного корня скорости наложения потенциала.

Относительное уменьшение тока пика восстановления **4** в ходе электрохимически инициированной цепной реакции должно снижаться с увеличением скорости сканирования потенциала. Это объясняется тем, что за более короткое время в цепной реакции успевает прореагировать меньшее количество субстрата, и, соответственно, большая часть будет участвовать в стехиометрическом редокс-процессе на электроде. График зависимости тока пика восстановления **4** от квадратного корня скорости сканирования потенциала представлен на рисунке 16б. Для сравнения показана аналогичная зависимость для

тока пика окисления ферроцена. Для ферроцена наблюдается линейная зависимость, что соответствует уравнению Рэндлса-Шевчика [124], тогда как для **4** отмечается отклонение от линейности. На начальном участке графика ток **4** заметно ниже, чем у ферроцена, несмотря на трехкратно более высокую концентрацию **4**. Это указывает на преобладание цепной реакции, которая потребляет большую часть исходного вещества до его контакта с электродом. Однако при скорости сканирования ~ 1 В/с относительные токи становятся равными, а при еще более высоких скоростях ток **4** превышает ток ферроцена, что свидетельствует о том, что большая часть субстрата восстанавливается непосредственно на электроде, а не расходуется в цепной реакции. В целом, нелинейность зависимости для **4** подтверждает, что после его первоначального восстановления протекает электрохимически инициированная цепная реакция.

Для установления продуктов данного процесса, реакционную смесь после электролиза соединения **4** при контролируемом потенциале в электролите $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$ с небольшим содержанием воды исследовали методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС, ионизация электронным ударом). Электролиз проводился в ячейке с разделёнными анодным и катодным пространством, при этом через раствор было пропущено всего 0,30 Ф/моль электричества от теоретического одноэлектронного количества в расчете на одну молекулу **4**. После электролиза исходный **4** не обнаруживался ни на вольтамперограммах, ни при анализе методом газовой хроматографии. Анализ реакционной смеси с использованием ГХ-МС показал наличие 18 пиков, соответствующих олигомерным силоксанам состава $(\text{SiMe}_2\text{O})_n$ (см. экспериментальную часть к разделу 2.2, рис. 28) — типичным продуктам олигомеризации диметилсиланона [125]. В зарегистрированных масс-спектрах после хроматографического разделения смеси наблюдалась серия пиков, соответствующих частицам с числом звеньев до $n = 6$. Пики с более высокими временами удерживания, вероятно, принадлежат более длинным олигомерам, стабильным при хроматографическом разделении, но распадающимся в условиях ионного удара. Другим основным продуктом реакции оказался тетрафенилбутен

(ТФБ) (схема 33а). В хроматограмме наблюдались два сигнала, различающихся временем удерживания, но имеющих идентичные масс-спектры, соответствующие цис- и транс-изомерам ТФБ в соотношении 40:60. Однако не исключена возможная изомеризация в ходе детектирования, поскольку данные ЯМР-спектроскопии свидетельствуют о количественном превращении соединения **4** только лишь в ТФБ и олигомерные силоксаны. При этом других продуктов обнаружено не было.

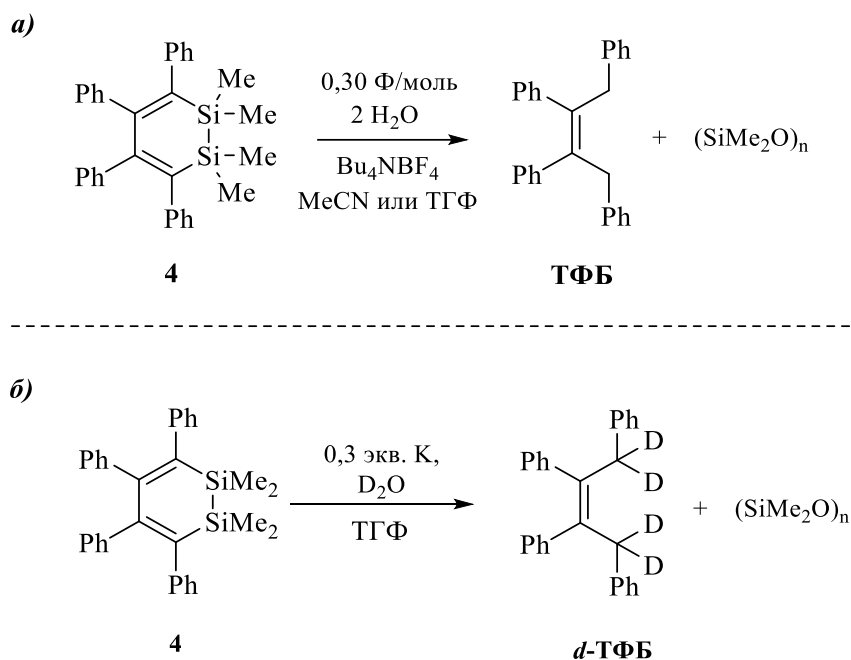


Схема 33. (а) Электролиз **4** с использованием каталитического количества электричества и его идентифицированные продукты. (б) Электрон-катализируемая реакция распада **4** промотированная D₂O.

На первый взгляд, полученные продукты могут показаться неожиданными, так как ТФБ формально является продуктом четырехэлектронного/четырёхпротонного восстановления **4**. Однако количество электричества, затраченное на их образование в условиях электролиза, составляет менее 10% от теоретического количества в 4 электрона на 1 молекулу продукта.

Аналогичные результаты можно получить и во влажном ТГФ. На рисунке 17 представлена соответствующая вольтамперная кривая восстановления **4** в сравнении с кривой отдельно синтезированного, выделенного и охарактеризованного ТФБ. Видно, что на кривой соединения **4**, следом за пиком его восстановления (который уменьшен относительно уровня одноэлектронного

процесса), наблюдается пик восстановленного продукта, который по форме, потенциалу и току идентичный кривой ТФБ. После пропускания 0,30 Ф/моль электричества через раствор **4** при потенциале его восстановления пик **4** полностью исчезает с вольтамперограммы, и остается только пик ТФБ. Анализ методом ЯМР и ГХ-МС подтверждает присутствие помимо фонового электролита в растворе исключительно ТФБ и $(\text{SiMe}_2\text{O})_n$.

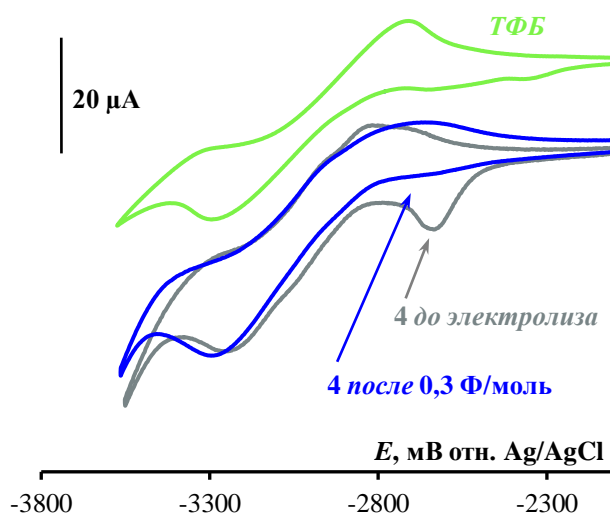


Рисунок 17. Вольтамперные кривые для 5 ммоль/л соединения **4** во влажном 0,1 моль/л $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{ТГФ}$ (содержание воды 200 м.д. / 10 ммоль/л) при скорости сканирования 100 мВ/с на стеклоуглеродном дисковом электроде до и после пропускания 0,30 Ф/моль электричества при контролируемом потенциале восстановления. Для сравнения приведена вольтамперная кривая 5 ммоль/л ТФБ в сухом 0,1 моль/л $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{ТГФ}$ (содержание воды <50 м.д. / 0,25 ммоль/л).

Дополнительно был проведен эксперимент, в котором раствор **4** с добавлением 30 мольн. % калия в инертной атмосфере перчаточного бокса помещался в герметичный сосуд, насыщенный парами дейтерированной воды. В результате реакции были получены соответствующие дейтерированный ТФБ и $(\text{SiMe}_2\text{O})_n$ (схема 33б). Таким образом, вероятным участником циклического процесса с апконверсией электрона, инициированной водой, является продукт ее взаимодействия с **A**.

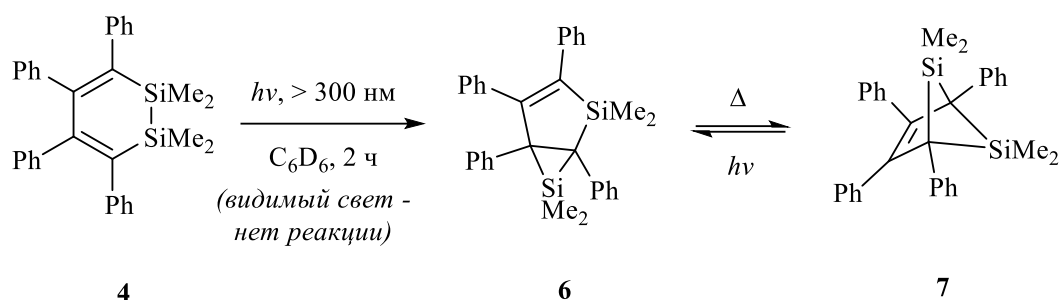


Схема 34. Продукты фотохимических превращений **4** [126].

Следующим этапом работы было исследование механизма цепной реакции, катализируемой электронами с участием воды. Из литературы известно [126], что продуктом фотолиза соединения **4** является бициклическая структура **6**, которая может обратимо превращаться в **4** (схема 34). Исходя из общих соображений, можно предположить, что эти соединения, а также их анион-радикалы, могли бы быть участниками обнаруженного нами цепного процесса. В частности, авторы цитируемой работы наблюдали ТФБ в качестве продукта гидролиза соединения **4**. С целью проверить, не являются ли данные соединения интермедиатами обнаруженной нами электрохимической реакции, мы выполнили данный эксперимент электрохимически. Полученные продукты были охарактеризованы методами ^1H , ^{13}C и ^{29}Si ЯМР-спектроскопии. Однако ни один из ранее описанных в литературе продуктов фотолиза в спектрах обнаружен не был.

Для объяснения механизма также были выполнены квантово-химические расчеты по восстановлению **4**,² позволившие сделать следующие выводы о механизме реакции. Первичным продуктом переноса электрона на **4** является соответствующий анион-радикал **A**. Его реакционная способность определяет дальнейшую последовательность химических превращений. Вероятным процессом, следующим за переносом электрона, является разрыв наиболее слабой связи. В соединении **4** такой связью является кремний-кремний, разрыв которой после переноса электрона характерен не только для окислительного, но и для восстановительного режима. Однако, согласно расчетам **A**, содержащий разорванную связь кремний-кремний, не является стабильным интермедиатом

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

(энергетический барьер составляет порядка 46 ккал/моль). Перегруппировка в пятичленный интермедиат **B**, аналогичный образующемуся в фотохимической реакции, оказалась энергетически невыгодной (~10 ккал/моль). Таким образом, в полном соответствии с экспериментально установленной устойчивостью преобразование интермедиата **A** в **B** и **C** является крайне термодинамически невыгодным (схема 35). Соответствующие реакции значительно смещены в сторону образования **A**, что делает участие таких равновесий в быстром цепном процессе маловероятным.

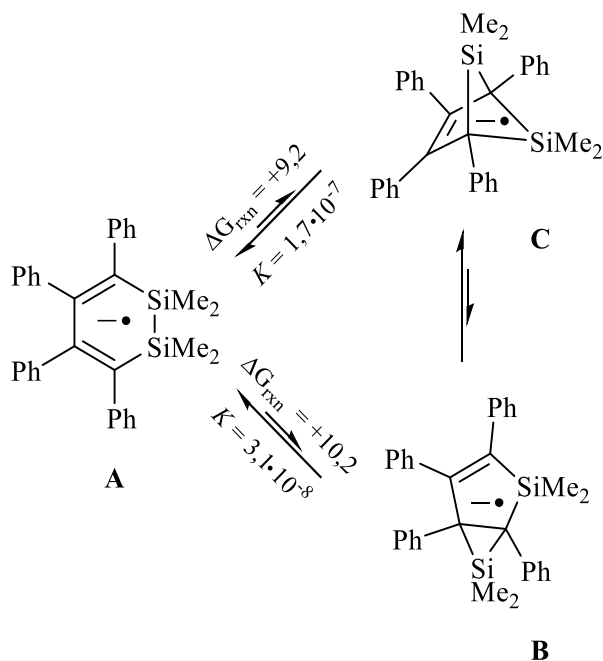


Схема 35. Равновесие между радикал-анионными формами соединений **4**, **6** и **7** (DFT PBE(D3BJ)/def2-TZVPP/Газовая фаза), аналогичное фотохимическим превращениям.

Однако ситуация меняется при добавлении воды, которая способствует образованию анион-радикала **D** за счет высокой энергии связи кремний-кислород (схема 36). Дальнейшее взаимодействие с водой может привести к раскрытию цикла, обусловленному образованием еще одной связи кремний-кислород в интермедиате **E**. Дополнительный электрон ослабляет связь C=C в **E**, а также, в сочетании со стерическим отталкиванием двух объемных кремниевых групп, облегчает вращение вокруг этой связи, что приводит к образованию смеси двух геометрических изомеров.

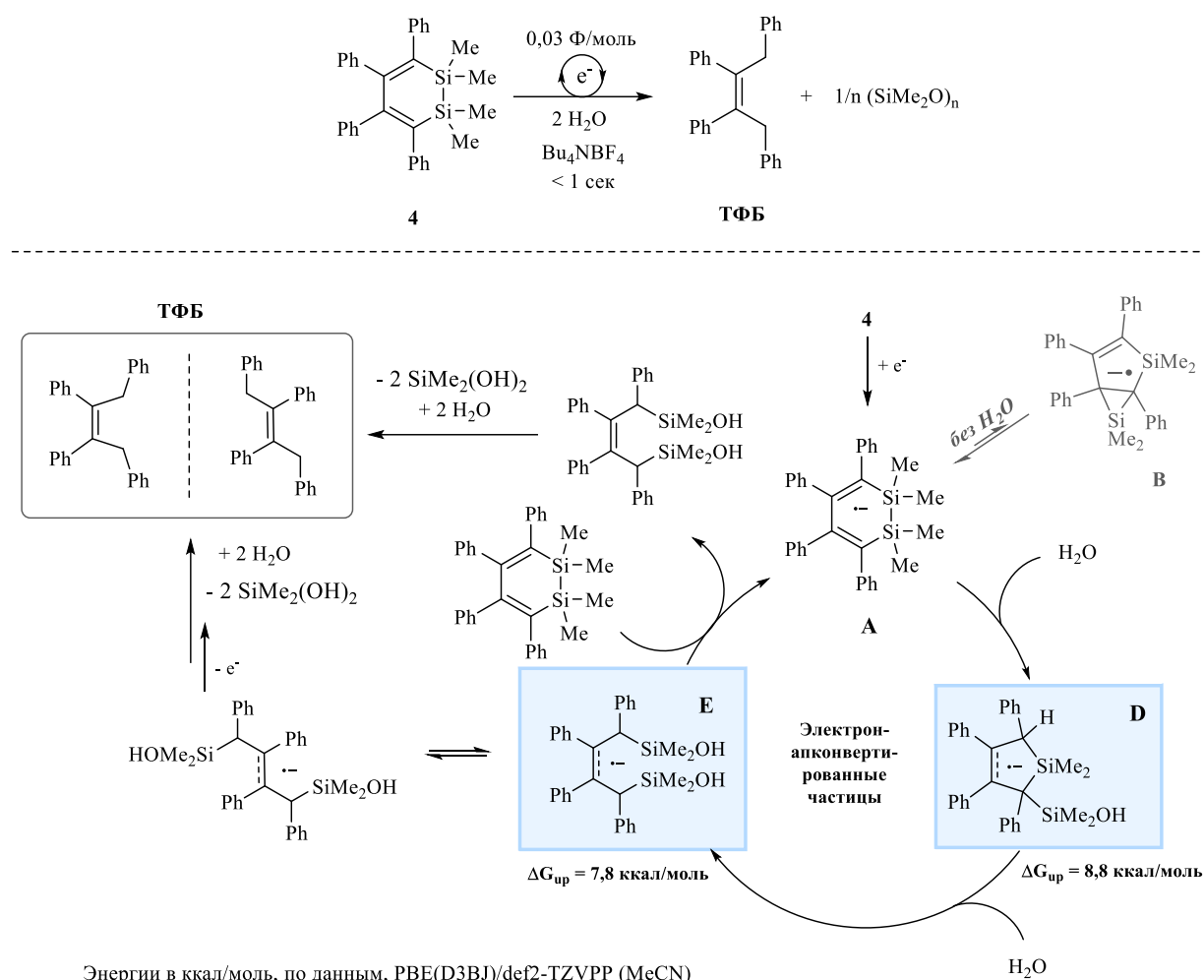


Схема 36. Механизм электрокаталитического распада **4**, промотированного водой.

Таким образом, как удаление, так и добавление электрона к молекуле, содержащей связь кремний-кремний, инициируют каталитические циклы, сопровождающиеся редокс-апконверсией, как показано на схеме 37. Катализ дырками не требует добавления реагентов, в то время как электронная апконверсия активируется только в присутствии воды. Образующиеся продукты различны, а характер экспериментально наблюдаемого пути в значительной степени определяется возможностью редокс-апконверсией. Эти различия в механизмах реакций позволяют рассматривать редокс-апконверсию как принципиально новый инструмент для разработки селективных каталитических превращений.

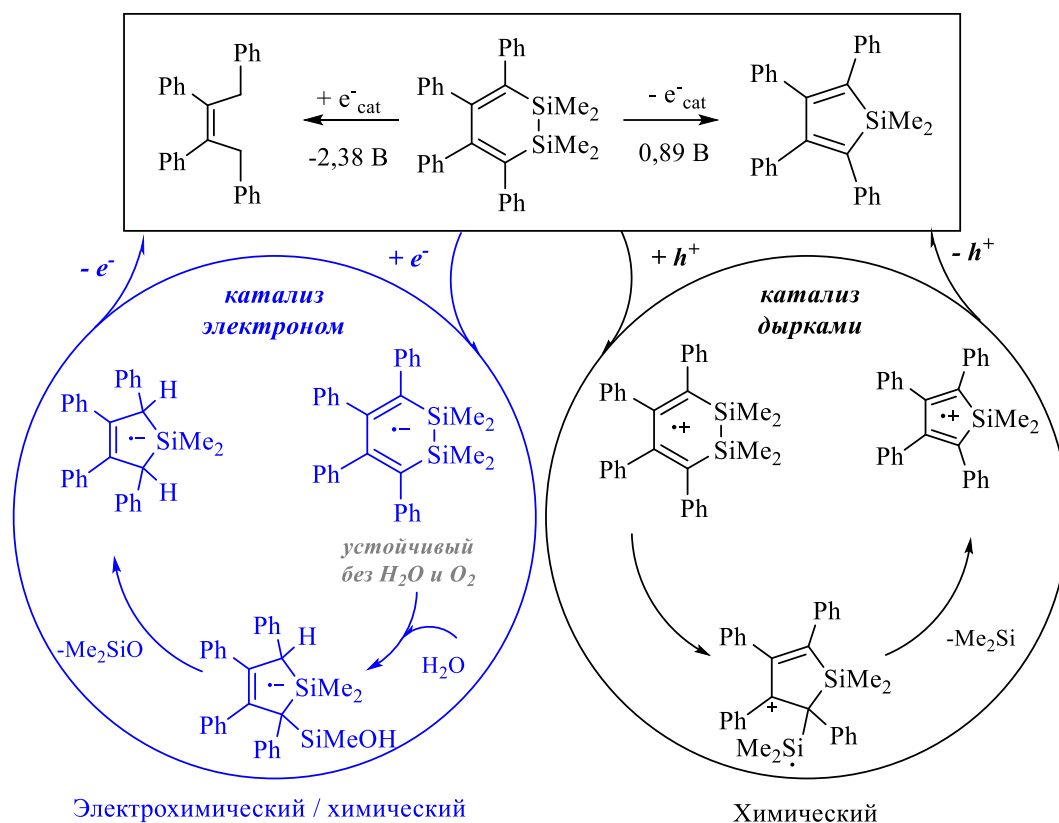


Схема 37. Принципы и различия между электронно- и дырочно-катализируемыми превращениями соединения **4**.

2.3 Иницированное переносом электрона образование связи C-N: апконверсия при восстановлении 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-диона

Среди описанных в литературе структур соединений, способных к реализации апконверсии электрона, особое внимание привлекает 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дтон **8** — соединение, широко используемое в синтетической органической химии в качестве высокореакционноспособного диенофила и диполярофила [127]. Ранее было показано, что восстановление **8** такими типичными восстановителями, как металлический натрий или нафталенид натрия, приводит к его превращению в циклоприсоединённый продукт триазоло[1,2-*a*]триазол-1,3,5,7-тетраон **9** с последующим отщеплением молекулы азота [128] (схема 38). Квантовохимические расчёты указывают на чрезвычайно высокую степень апконверсии восстановителя в данном процессе, оцениваемую более чем в 47 ккал/моль [3]. Однако, насколько нам известно, экспериментального изучения механизма превращения **8** в **9**, а также аналогичных систем с мотивом $O=C-N=N-$

C=O, до сих пор не проводилось. Поэтому в настоящей работе нами представлены экспериментальные подтверждения возможности апконверсии электроном **8** в **9** в электрохимическом варианте, а также установлен полный механизм данного процесса.

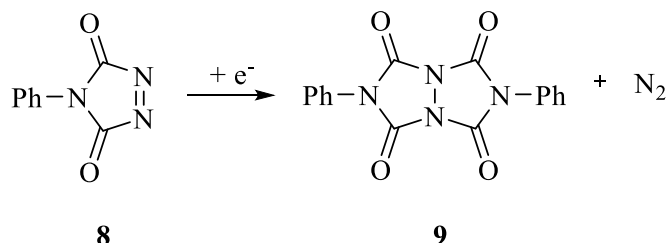


Схема 38. Превращение **8** в **9**, катализируемое переносом электрона [128].

На рисунке 18 представлены вольтамперные кривые окисления и восстановления **8**, зарегистрированные в электролите Bu₄NBF₄/MeCN. Видно, что сильная электроноакцепторная способность соединения **8** проявляется при чрезвычайно раннем потенциале его восстановления ($E^p_c = 62$ мВ). В свою очередь, кривая восстановления имеет одноэлектронный и химически обратимый характер, что свидетельствует о стабильности образующегося в процессе съемки соответствующего анион-радикала **8**. Напротив, процесс окисления сопровождается формированием химически нестабильного катион-радикала: наблюдается мультиэлектронный необратимый пик при $E^p_a = 2541$ мВ, указывающий на последующий распад и вовлечение продукта в последовательные стадии окисления по механизму ECE (*electrochemical-chemical-electrochemical*, перенос электрона → химическая реакция → перенос электрона) [129].

К числу характерных и легко идентифицируемых физико-химических свойств соединения **8** относится его интенсивная розовая окраска, что косвенно указывает на сравнительно небольшую энергетическую величину зазора запрещенной зоны между ВЗМО и НСМО. УФ-видимый спектр раствора **8** в ацетонитриле (рис. 19) демонстрирует полосу поглощения с максимумом при 530 нм, что соответствует энергии перехода 2.34 эВ. Данная величина коррелирует с разностью потенциалов окисления и восстановления соединения **8**, составляющей

2.48 В по пиковым и 2.27 В по полупиковым значениям. Таким образом, спектральный максимум, вероятно, отражает переход ВЗМО-НСМО.

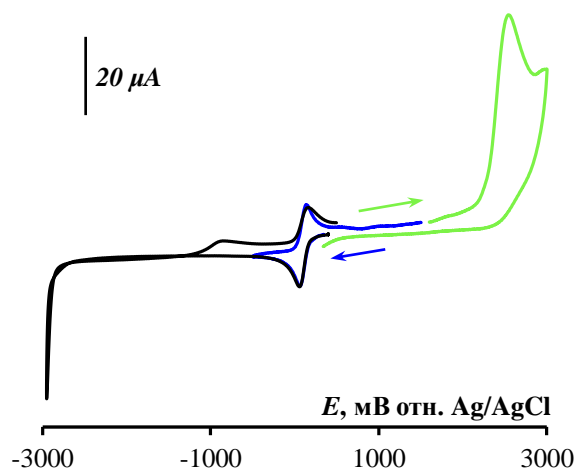


Рисунок 18. ЦВА-кривые восстановления (реверс с первой волны (синяя), от разряда фона (черная) и окисления (зеленая) $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л **8** в 0,1 моль/л $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$ на стеклоуглеродном рабочем электроде при скорости наложения потенциала $0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

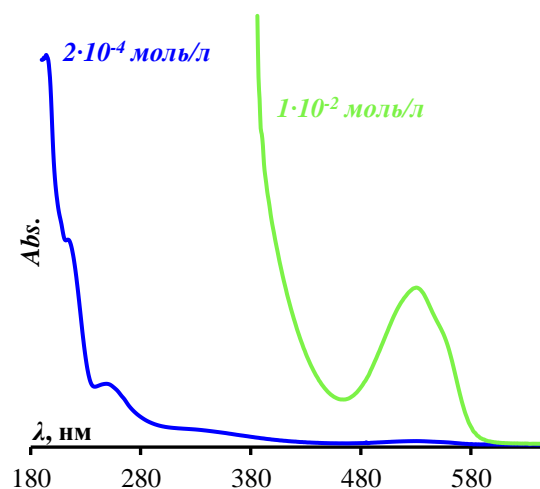


Рисунок 19. УФ-видимые-спектры соединения **8** в MeCN при концентрациях $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л с наиболее длинноволновой полосой перехода 530 нм / 2,34 эВ.

При проведении электролиза раствора соединения **8** в ацетонитриле ($c = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в потенциостатическом режиме при потенциале 200 мВ в ячейке с разделенным анодным и катодным пространством было пропущено количество электричества, соответствующее 0,25 Ф/моль. После чего было зафиксировано практически полное исчезновение сигнала восстановления соединения **8** на вольтамперограмме, записанной через 15 минут после начала электролиза (рис. 20). Вместе с этим в области относительно более дальних потенциалов ($E_p^c = -2329 \text{ мВ}$) появляется химически необратимый пик с током приблизительно вдвое меньшей амплитуды, соответствующий соединению **9**. По данным анализа методом ГХ-МС, полученный раствор содержит исключительно продукт **9**, при этом исходное соединение **8** сохраняется лишь в виде следовых примесей. При этом, увеличение концентрации **8** в 6 раз, необходимое для выделения продукта и последующего анализа, позволяет добиться полного превращения **8** в **9** при пропускании всего 0,1 Ф/моль электричества. В результате реакции образуется белый осадок соединения

9, выделенный из реакционной среды и охарактеризованный с применением спектральных методов (см. экспериментальную часть к разделу 2.3). Полученные данные свидетельствуют о том, что электровосстановление **8** инициирует каталитический процесс, обусловленный переносом электрона, приводящий к образованию **9**. Несмотря на то, что скорость этого превращения относительно небольшая для регистрации в условиях ЦВА метода (секунды), она полноценно реализуется при проведении электролиза (минуты). Разница потенциалов восстановления между соединениями **8** и **9** составляет 2,39 В, что эквивалентно энергии апконверсии 55,1 ккал/моль, превосходящей ранее теоретически рассчитанной в 47,1 ккал/моль [3].

Скорость электроинициируемого превращения соединения **8** в продукт **9** в тетрагидрофуране существенно ниже, чем в ацетонитриле. При проведении электролиза при потенциале -400 мВ ($c = 2,5 \cdot 10^{-3}$ М) и передаче 0,20 Ф/моль электричества наблюдается снижение тока пика восстановления **8** на 35 % (по данным вольтамперограммы, записанной через 5 минут после начала электролиза), тогда как время, необходимое для достижения степени полупревращения, составляет порядка 45 минут. Спустя 3 часа ток пика восстановления уменьшается до ~20 % от исходного значения, а через 20 часов соединение **8** практически полностью исчезает из раствора, что подтверждается как ЦВА, так и методом хромато-масс-спектрометрией. Стоит отметить, что с учётом крайне слабой растворимости продукта **9** в ТГФ, в условиях препаративного электролиза (повышенная в 6 раз концентрация субстрата по сравнению с аналитическими условиями) пропускания 0,1 Ф/моль электричества оказывается достаточным для полного завершения реакции. По истечении 24 часов после электролиза выделяется соединение **9** в виде осадка в аналитически чистом виде с практически количественным выходом 95 %.

Дополнительно установлено, что в ацетонитриле присутствие донорных протонов (например, фенола) приводит к существенному замедлению скорости инициируемой реакции. Тем не менее, процесс не останавливается полностью:

после передачи начального количества электричества концентрация соединения **8** в растворе продолжает снижаться вплоть до его полного исчезновения.

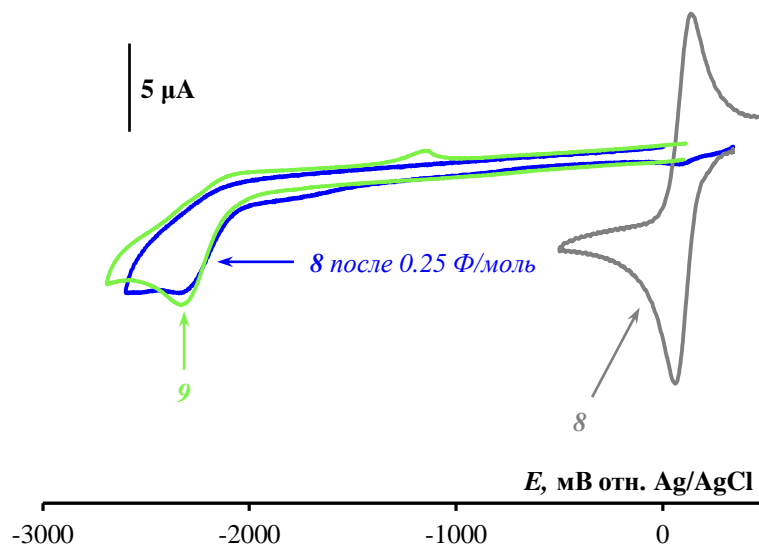


Рисунок 20. ЦВА-кривые $2,5 \cdot 10^{-3}$ М **8** в 0,1 моль/л $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$ на стеклоуглеродном рабочем электроде при скорости наложения потенциала $0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ до (серая) и после (синяя) пропускания 0,25 Ф/моль (15 мин после старта электролиза) электричества при контролируемом потенциале его восстановления в сопоставлении с кривой $1,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л **9** в тех же условиях (зеленая).

В данной работе определение скорость-лимитирующей стадии электроинициируемого превращения соединения **8** в продукт **9** является критически важным для описания достоверного механизма данного процесса. Особое значение приобретает идентификация ключевого интермедиата, участвующего в медленной стадии и присутствующего в растворе в наибольшей концентрации наряду с исходным веществом и конечным продуктом в ходе развития реакции. В работе [128], в которой данное превращение впервые было рассмотрено с использованием химических одноэлектронных восстановителей, был предложен механизм, представленный на схеме 39. Согласно данному механизму, одноэлектронное восстановление соединения **8** приводит к формированию его анион-радикала **F**, способного реагировать с ещё одной молекулой **8** с образованием димерного анион-радикала **G**. Последний, теряя молекулу азота, превращается в анион-радикал **H** — производное соединения **9**. Далее **H** передаёт электрон на молекулу **8** с образованием **9** и регенерацией исходного интермедиата **F**, тем самым реализуя замкнутый каталитический цикл.

То есть, если данный механизм верен, то один из интермедиатов **F**, **G** или **H** будет являться участником скорость-определяющей стадии.

Анализ приведённых выше потенциалов восстановления соединений **8** и **9** позволяет однозначно исключить анион-радикал **H** в качестве интермедиата, определяющего лимитирующую стадию процесса. Существенная разница в редокс-потенциалах между **H** и **8** указывает на то, что равновесие соответствующей стадии переноса электрона ($\text{H} + \text{8} \rightarrow \text{F} + \text{9}$) смещено в сторону образования продуктов практически полностью с константой равновесия более 10^{40} . С точки зрения кинетики, реакции переноса электрона между органическими молекулами характеризуются высокими скоростями, что обусловлено, в частности, относительно низкими энергиями внутримолекулярных реорганизаций. Это подтверждается также электрохимическими данными: формы кривых восстановления **8** и **9** демонстрируют признаки вклада диффузии, что указывает на достаточно высокую степень электрохимической обратимости данных процессов. Следовательно, перенос электрона от **H** к **8** протекает с предельной скоростью и не может замедлять общую скорость реакции. Таким образом, наблюдаемое в ходе эксперимента относительно медленное превращение соединения **8** в **9** (временной масштаб — от минут до часов) после пропускания каталитического количества электричества не может быть обусловлено стадией, включающей взаимодействие **H** и **8**. Это свидетельствует о необходимости поиска альтернативного интермедиата, участвующего в лимитирующей стадии.

В качестве альтернативного интермедиата, участвующего в лимитирующей стадии превращения **8** в **9** рассматривался анион-радикал **F**, который в неполярной апротонной среде в результате первичного одноэлектронного восстановления исходного субстрата **8**, согласно предложенному механизму, участвует в дальнейших стадиях процесса. Если именно **F** отвечает за скорость-определяющую стадию, его накопление в ходе электролиза до критической концентрации приводило бы к медленной димеризации, сопровождающейся дальнейшей быстрой регенерацией **F** в цикле. При этом его содержание в растворе на различных этапах реакции должно быть пропорционально количеству пропущенного электричества.

Такой сценарий предполагает регистрацию броска анодного тока при старте записи вольтамперных кривых (рис. 20), обусловленного электроокислением ранее накопленного интермедиата **F**. Однако в эксперименте подобного не наблюдается: при начале сканирования потенциала, устанавливаемого на уровне 200 мВ (значение, определяемое потенциометрически и соответствующее нулевому току), ток остаётся близким к нулю, что свидетельствует об отсутствии окисляемых интермедиатов в растворе. На основании этих данных был сделан вывод, что в условиях реализации электроинициируемого процесса образования соединения **9** из **8** значительного накопления **F** в объеме раствора не происходит, и, следовательно, он наравне с **H** также не может быть скоростью-определяющей частицей.

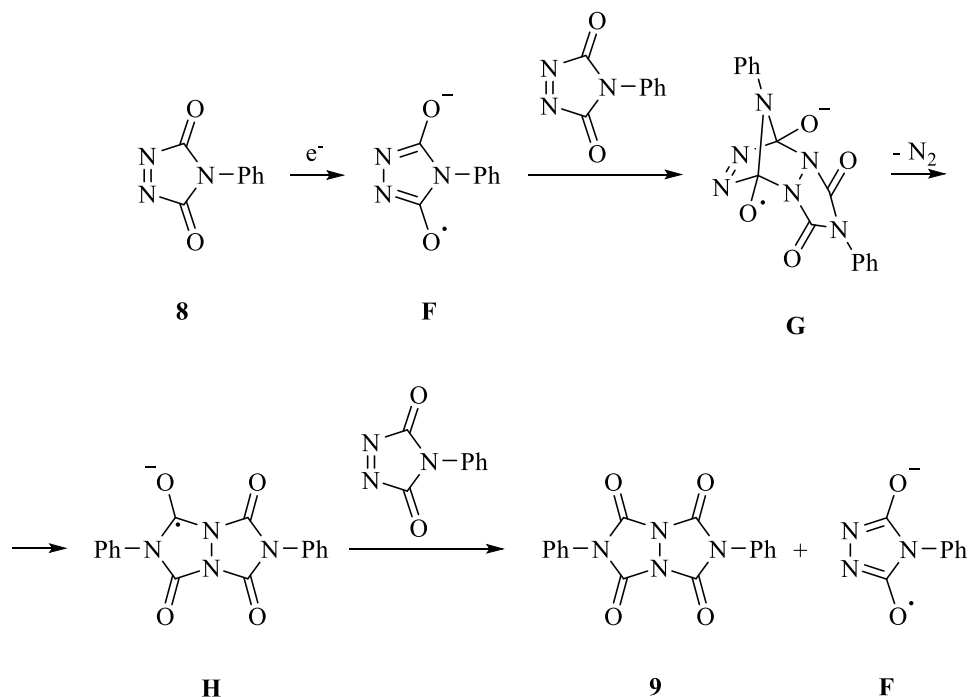


Схема 39. Механизм электрон-катализируемого превращения **8** в **9** предложенный в [128].

Рассмотрение анион-радикала **G** в качестве потенциального ключевого интермедиата в процессе превращения соединения **8** в **9** требует анализа возможных путей его образования, в частности — сопоставления конкурирующих механизмов димеризации: между анион-радикалом и исходной молекулой (*rs*-механизм, radical/starting) и между двумя анион-радикалами (*rr*-механизм, radical/radical), как показано на схеме 40 [130]. Согласно ряду кинетических

исследований, в условиях конкуренции *rr*- и *rs*-механизмов преимущество практически всегда оказывается на стороне *rr*. Это проявляется, например, в превышении скорости димеризации активированных олефинов по *rr*-механизму примерно на один порядок [131], а для диоксида углерода — до четырёх порядков [132]. Данное преимущество впоследствии было подтверждено и теоретически [133]. В то же время стабильные димерные анион-радикалы типа $\cdot\text{X-X}^-$ в растворе описаны крайне мало, они обнаружены только в твёрдой фазе [134].

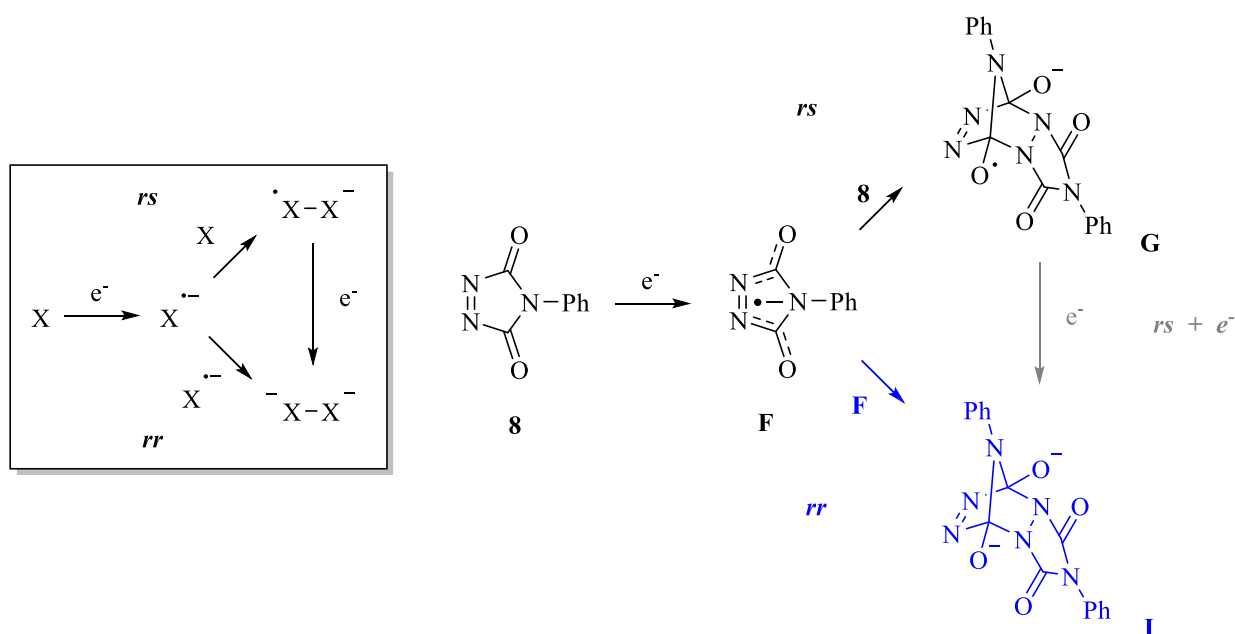


Схема 40. Конкуренция механизмов димеризации анион-радикал/исходное (*rs*, radical/starting) и анион-радикал/анион-радикал (*rr*, radical/radical) в общем виде (слева) и на примере объектов данной работы.

Для рассматриваемых соединений, несмотря на визуальную химическую обратимость кривых восстановления соединения **8**, количественная обработка вольтамперометрических данных указывает на отклонения от полной химической обратимости (рис. 21). В частности, отношение анодного и катодного токов пиков по всем диапазонам исследуемых скоростей сканирования остаётся меньше единицы и возрастает с увеличением скорости потенциала (рис. 21в), что указывает на наличие последующей химической стадии, следующей за переносом электрона, даже в условиях временной шкалы вольтамперометрии (сотые доли — несколько секунд). Если в качестве такой стадии рассматривать димеризацию —

реакцию второго порядка, — то повышение концентрации исходного субстрата должно способствовать дальнейшему снижению наблюдаемой обратимости. Действительно, при увеличении концентрации соединения **8** наблюдается соответствующий сдвиг пика восстановления в сторону более положительных потенциалов и усиление проявлений химической необратимости (рис. 21б), что подтверждает наличие стадии димеризации, следующей за одноэлектронным восстановлением.

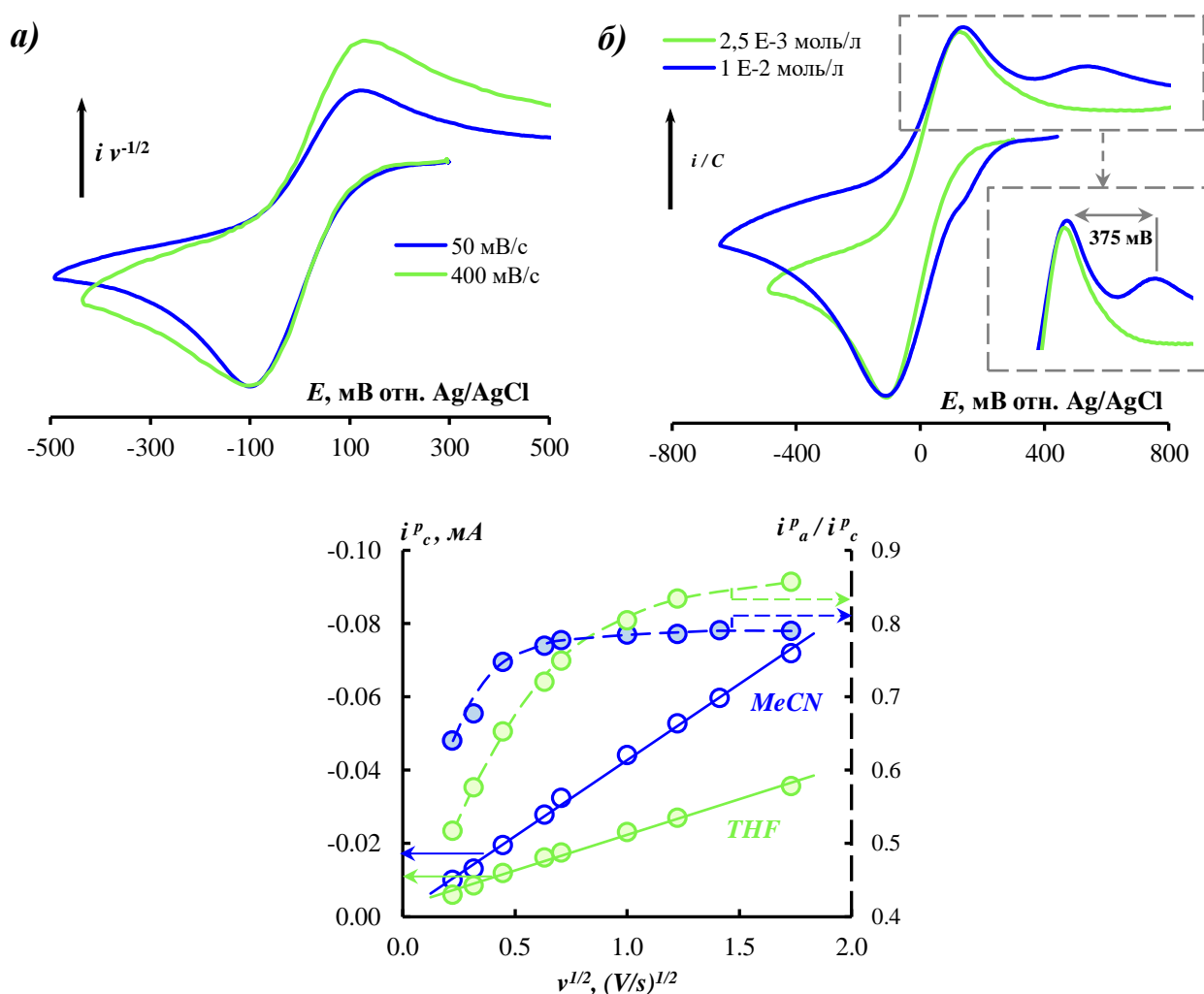


Рисунок 21. (а) Нормированные на квадратный корень из скорости наложения потенциала вольтамперные кривые восстановления **8** полученные при концентрации $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ и скоростях 50 и 400 $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ в ТГФ; (б) нормированные на концентрацию в ТГФ при концентрациях $2,5 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ и скорости 100 $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$; (в) зависимости токов катодных пиков и соотношения анодных и катодных в ТГФ и MeCN при концентрации $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ от квадратного корня из скорости наложения потенциала.

Для рассматриваемых соединений, несмотря на визуальную химическую обратимость кривых восстановления соединения **8**, количественная обработка вольтамперометрических данных указывает на отклонения от полной химической обратимости (рис. 21). В частности, отношение анодного и катодного токов пиков по всем диапазонам исследуемых скоростей сканирования остаётся меньше единицы и возрастает с увеличением скорости потенциала (рис. 21в), что указывает на наличие последующей химической стадии, следующей за переносом электрона, даже в условиях временной шкалы вольтамперометрии (сотые доли — несколько секунд). Если в качестве такой стадии рассматривать димеризацию — реакцию второго порядка, — то повышение концентрации исходного субстрата должно способствовать дальнейшему снижению наблюдаемой обратимости. Действительно, при увеличении концентрации соединения **8** наблюдается соответствующий сдвиг пика восстановления в сторону более положительных потенциалов и усиление проявлений химической необратимости (рис. 21б), что подтверждает наличие стадии димеризации, следующей за одноэлектронным восстановлением.

Принципиальное различие между *rr*- и *rs*-механизмами димеризации заключается в количестве электронов, необходимом для образования одного димера. При димеризации двух анион-радикалов (*rr*-механизм) на одну молекулу субстрата затрачивается один электрон, в то время как для взаимодействия анион-радикала с нейтральной молекулой (*rs*-механизм) — 0,5 (схема 40). Это различие позволяет использовать электрохимические данные для определения истинного механизма между двумя конкурирующими реакционными маршрутами.

Так, при реализации *rs*-механизма, снижение скорости сканирования потенциала (рис. 21б) или увеличение концентрации субстрата **8** (рис. 21а), приводящее к уменьшению анодного тока пика его анион-радикала, должно сопровождаться соответствующим снижением катодного тока пика. В случае *rr*-механизма, напротив, катодный ток пика остаётся неизменным, что и наблюдается в эксперименте, указывая на реализацию именно *rr*-механизма

димеризации. Аналогичное поведение могло бы быть зафиксировано и в случае, если при *rs*-механизме образующийся димерный анион-радикал **G** подвергался бы дальнейшему восстановлению, приводящему к образованию димерного дианиона **I** (схема 40). Таким образом, продуктом восстановления соединения **8** в условиях ЦВА выступает **I**. Дополнительным подтверждением этому служит наличие пика окисления при потенциале, смещённом на +375 мВ относительно пика реокисления анион-радикала в ТГФ (в ацетонитриле аналогичная разница составляет +370 мВ, см. рис. 21б). Это смещение позволяет однозначно соотнести наблюдаемый сигнал с электроокислением дианиона **I**. Следует отметить, что величины таких потенциалов характерны для окисления σ -связанных анионов с локализацией отрицательного заряда на атомах кислорода [135].

Анализ изменений вольтамперных кривых после электрохимического инициирования цепного превращения позволяет заключить, что димерный дианион **I** является основным интермедиатом, устойчиво присутствующим в растворе на протяжении всей реакции до её завершения. Это подтверждается тем, что по мере снижения катодного тока пика, соответствующего анион-радикалу **F** (пропорционального концентрации исходного соединения **8**), ток пика окисления **I** остаётся практически неизменным (рис. 22). Все вольтамперные кривые, приведённые на рисунке 18, записаны при сканировании потенциала от значения, соответствующего нулевому току, которое было определено потенциометрически и во всех случаях находилось в диапазоне потенциалов восстановления **8** и окисления **I**. Таким образом, можно утверждать, что механизм электроинициируемого превращения соединения **8** в **9** включает димеризацию двух анион-радикалов **F** с образованием дианиона **I**. Последний, в свою очередь, восстанавливает очередную молекулу **8** с образованием **I**, сам окисляясь до димерного анион-радикала **G** (схема 41). Известно, что σ -анионы с кислородом, локализованные у третичных атомов углерода, являются типичными одноэлектронными восстановителями [136]. Более того, в работе [128] описано, что трет-бутилат калия способен инициировать полное превращение **8** в **9**, что

также указывает на подобную природу I. Взаимодействие I и 8 представляет собой одноэлектронный перенос (SET), который, вероятно, протекает быстро, но обратимо со смещением равновесия в сторону исходных соединений. При наблюдаемой разности потенциалов в 375 мВ соответствующая константа равновесия составляет около $4,55 \cdot 10^{-7}$. Это объясняет относительно медленную скорость цепного процесса превращения 8 в 9, который завершается лишь спустя несколько часов.

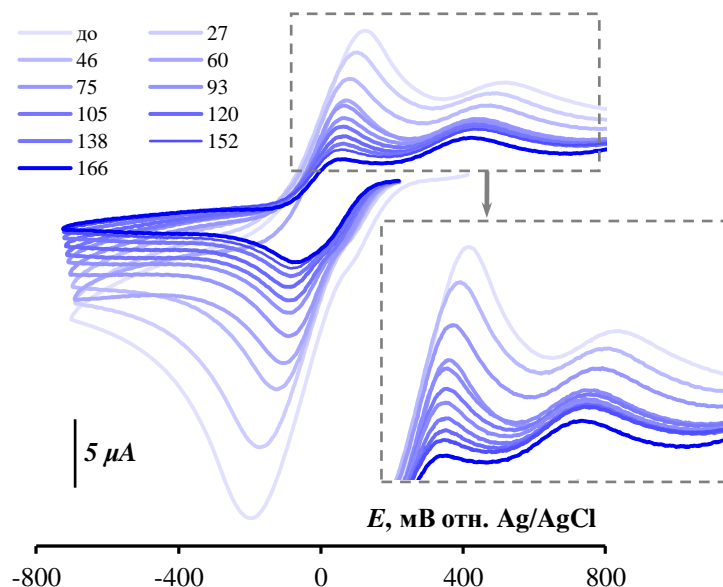


Рисунок 22. Вольтамперные кривые 10^{-2} моль/л 8 в 0,1 М $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{ТГФ}$ на стеклоуглеродном рабочем электроде при скорости наложения потенциала $0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ до и после пропускания 0,10 Ф/моль электричества при контролируемом потенциале его восстановления через 27, 46, 60, 75, 93, 105, 120, 138, 152 и 166 мин после начала электролиза (продолжительность электролиза — 25 мин).

Для процесса апконверсии электрона зачастую характерны реакции фрагментации [26]. Примечательно, что структура димерного анион-радикала **G** может быть интерпретирована как аналог кислород-центрированного О,О-анион-радикала, образующегося в результате одноэлектронного восстановления циклических эндопероксидов (см. схему 41) [18, 19]. Такие промежуточные частицы характеризуются высокой реакционной способностью и, как следствие, крайне нестабильны: в случае эндопероксидов связь кислород-кислород разрывается с элиминированием этилена и образованием анион-радикала

соответствующего алифатического кетона. По аналогии в обсуждаемом механизме превращения **8** в **9**, анион-радикал **G** элиминирует молекулу азота с образованием анион-радикала **H**.

Оба процесса демонстрируют принцип апконверсии электрона, при котором продукт переноса электрона оказывается значительно более сильным восстановителем, чем исходный реагент. Однако следует отметить их ключевое отличие при образовании аналогичных O,O-анион-радикалов. Для эндопероксидов такая частица формируется непосредственно в результате разрыва связи кислород-кислород, инициируемого переносом электрона. В то время как **G** образуется более сложным путем: вначале происходит димеризация электрогенерированного анион-радикала **F** с образованием дианиона **I**, который затем окисляется исходным соединением **8** и в результате чего образуется **G**. Таким образом, путь образования **G** требует дополнительных электронных и химических стадий, что делает его термодинамически и кинетически более сложным по сравнению с механизмом фрагментации, характерным для пероксидных систем.

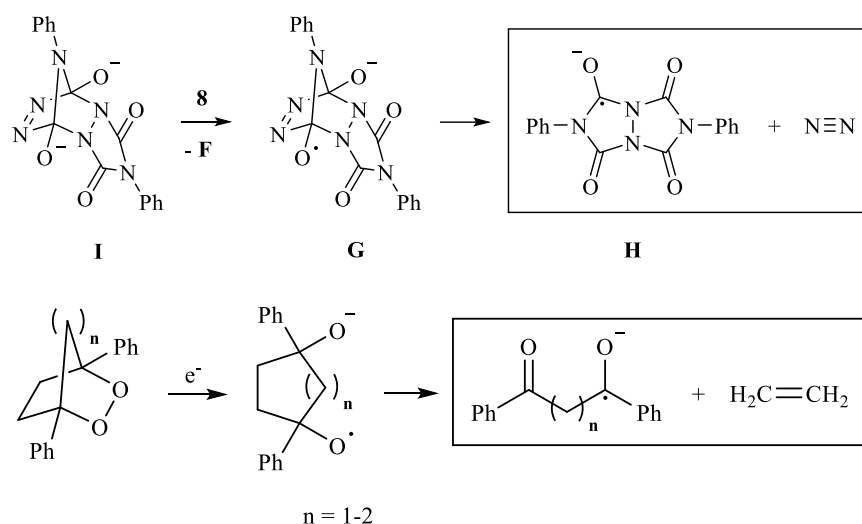


Схема 41. Образование анион-радикала **G** как часть механизма превращения **8** в **9** (вверху) в сопоставлении с инициируемым переносом электрона распадом эндопероксидов.

Как ранее было показано, присутствие в растворе доноров протонов, в частности фенола, существенно замедляет электроиницируемое превращение соединения **8** в **9**, однако не приводит к его полному подавлению. Данный факт

становится понятным в рамках предложенного механизма. Фенол, обладая большей кислотностью по сравнению с алифатическими спиртами, способен протонировать ключевой интермедиат **I**, превращая его в химически более устойчивую и трудно окисляемую форму. Тем не менее, данное протонирование носит обратимый характер, хотя и с равновесием, смещённым вправо, что и позволяет реакции продолжаться несмотря на замедление. Подтверждение этому даёт анализ вольтамперных кривых соединения **8** в присутствии фенола (рис. 23). Добавление фенола не приводит к росту катодного тока пика восстановления **8**, что указывает на то, что первичный продукт одноэлектронного восстановления — его анион-радикал **F** — не подвергается протонированию. Если бы соответствующий радикал образовался, это привело бы к его последующему восстановлению и росту тока пика (см. схему 42) [137]. При этом пик реокисления анион-радикала **F** практически исчезает при скорости сканирования $0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, а при потенциале на 244 мВ положительнее его появляется новый анодный пик, соответствующий окислению фенолят-аниона. При увеличении скорости сканирования потенциала до $0,2 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ и выше (рис. 24) наблюдается частичное восстановление обратимости **8**, сопровождаемое уменьшением тока пика фенолята. Это указывает на снижение эффективности протонирования при сокращении времени, доступного для химического взаимодействия. При этом величина пика восстановления **8** остаётся неизменной, что свидетельствует о том, что объектом протонирования в данных условиях является не анион-радикал, а промежуточный продукт димеризации.

Следует отметить, что реакция протонирования димерной частицы протекает значительно быстрее, чем образование димерного дианиона **I**, которое, согласно данным на рисунках 21 и 22, является относительно медленным процессом. При скорости сканирования потенциала $0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ концентрация **I** в приэлектродной области не превышает концентрации анион-радикала **F**. Тем не менее, добавление фенола при тех же условиях приводит к практически полному смещению реакции димеризации вправо, что указывает на эффективный вклад

фенола в равновесие образования промежуточной частицы. Дополнительным подтверждением служит поведение вольтамперных кривых: как видно из рисунка 21в, увеличение скорости наложения потенциала приводит к росту соотношения анодного и катодного пиков тока восстановления соединения **8**, однако эта величина показывает существенно меньшее значение теоретически ожидаемого (равного единице), что свидетельствует о сохранении химической реакции в условиях увеличения скорости сканирования. Полученные данные позволяют сделать вывод, что начальная стадия димеризации анион-радикалов представляет собой быструю, но обратимую реакцию с образованием π -димера, равновесие которой существенно смещено в сторону исходных частиц. Образование σ -связанного дианиона **I** из π -димера, напротив, протекает более медленно и является лимитирующей стадией [138]. Протонирование π -димера фенолом представляется вполне вероятным, поскольку он является более основным по сравнению с исходным анион-радикалом **F**, что также объясняет наблюдаемый сдвиг равновесия при добавлении фенола.

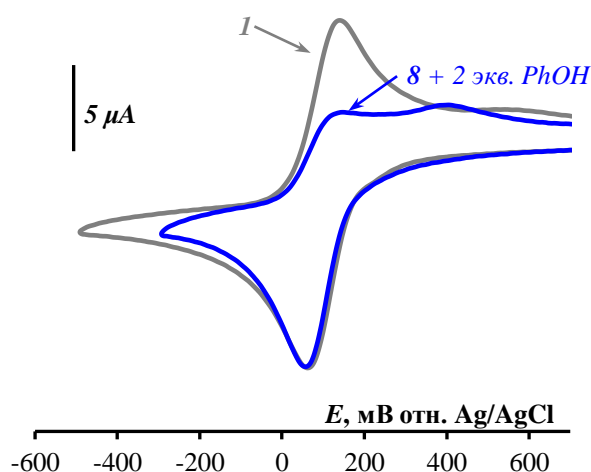


Рисунок 23. Вольтамперные кривые $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л **8** в 0,1 моль/л $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$ на стеклоуглеродном рабочем электроде при скорости наложения потенциала $0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ в отсутствии (серая) и присутствии (синяя) 2 мольн. экв. фенола.

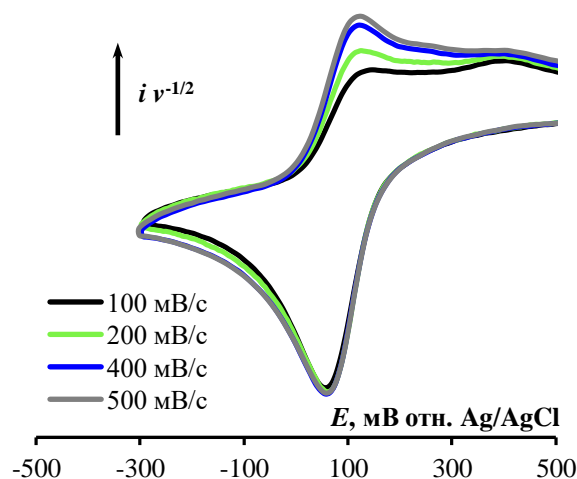


Рисунок 24. Вольтамперные кривые $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л **8** в 0,1 моль/л $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$ в присутствии 2 мольн. экв. фенола на стеклоуглеродном рабочем электроде при скоростях наложения потенциала 0,1, 0,2, 0,4 и $0,5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

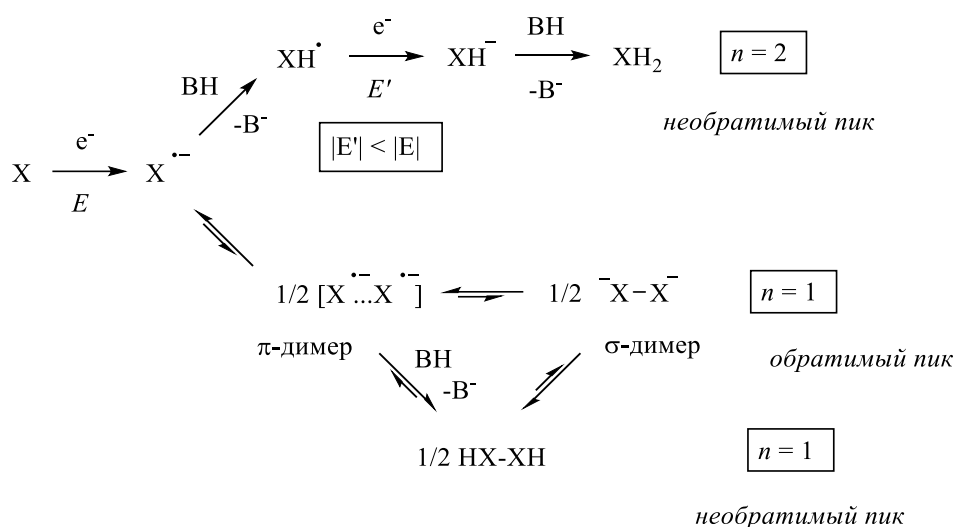


Схема 42. Конкуренция протонирования анион-радикалов и димеризации/протонирования димерных частиц гипотетической органической молекулы X.

Обобщённый механизм электроиницируемого превращения соединения **8** в продукт **9** представлен на схеме 44. На первой стадии реакции восстановления молекулы **8** приводит к образованию анион-радикала **F**, который быстро и обратимо димеризуется с образованием π -связанного интермедиата **J**. Последний медленно изомеризуется в σ -димер **I**, который в свою очередь восстанавливает ещё одну молекулу **8** с последующей регенерацией **F** и тем самым частично замыкает каталитический цикл. Стоит уточнить, что этот цикл условно назван «полуциклом», поскольку две восстановленные молекулы **8** участвуют в формировании одного продукта **9**. Далее, в процессе одноэлектронного окисления **I** образуется димерный анион-радикал **G**. Однако его устойчивость вызывает сомнения, учитывая сочетание нестабильной алифатической азогруппы и присутствия радикального C-O•-центра, склонного к перегруппировке в более стабильный карбонильный фрагмент. Эти структурные особенности обуславливают перегруппировку **G** в соединение **K**, которое, в свою очередь, легко элиминирует термодинамически крайне стабильную молекулу. В результате чего образуется интермедиат **H**. Он в свою очередь, являясь восстановленной формой соединения **9** и обладающий чрезвычайно высокой способностью восстановления, передает свой электрон еще одной молекуле **8**, тем самым замыкая полный каталитический цикл и обеспечивая накопление **9** в растворе.

величина, сопоставимая по масштабу с энергией, высвобождаемой при детонации 2,4,6-тринитротолуола, составляющей ~ 227 ккал/моль. Однако, в отличие от неуправляемого и разрушительного характера взрывных процессов, здесь речь идёт о направленном и строго контролируемом формировании высокоэнергетического электрона, играющего роль тонкого инструмента в проведении точных химических и биохимических трансформаций.

Ещё одной особенностью редокс-свойств соединения **8** является наличие энергетического барьера, сдерживающего высвобождение накопленного в нём мощного восстановителя. Хотя первичный продукт восстановления — анион-радикал **F** — является более сильным восстановителем, чем последующий интермедиат **I**, он с трудом восстанавливает новую молекулу **8**, что по существу представляет собой локальный процесс *down-conversion* электрона. Лишь последующие стадии, ведущие к образованию **H**, реализуют полноценную и, возможно, одну из наиболее выраженных апконверсий электрона среди известных на сегодняшний день примеров, как в теоретических, так и в экспериментальных значениях.

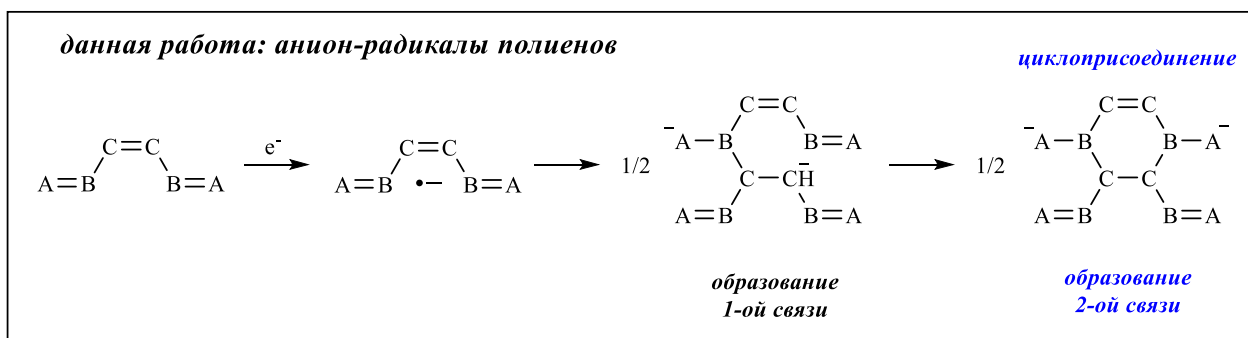
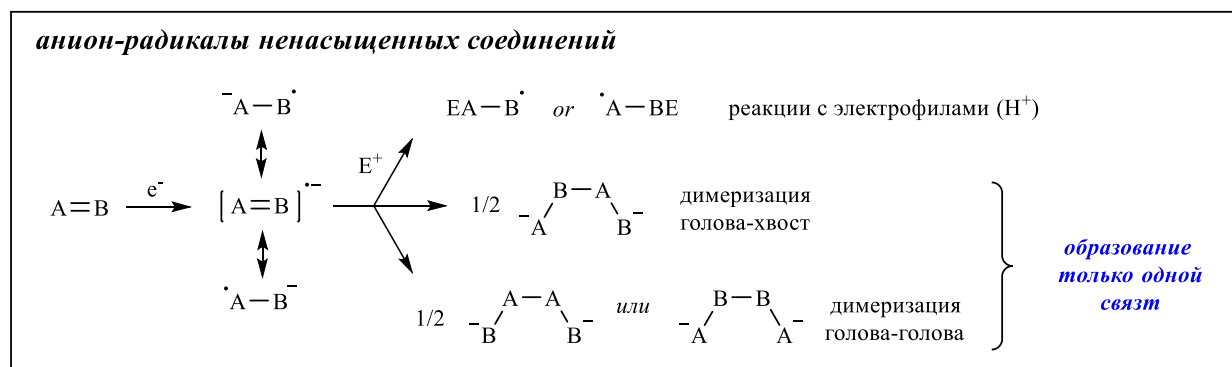


Схема 43. Типичные реакции электрогенерированных органических анион-радикалов.

Хочется подчеркнуть, что одним из значимых результатов данного исследования является демонстрация возможности формирования не одной, а двух ковалентных связей в процессе димеризации анион-радикалов. Процесс димеризация, наряду с электрофильными реакциями, включая протонирование, относится к числу типичных путей трансформации электрогенерированных органических анион-радикалов (схема 43) [139]. Несмотря на многочисленные описанные в литературе примеры димеризации, включая реализации механизмов по типу «голова-голова», «голова-хвост» и другие варианты [140], в большинстве случаев взаимодействие двух радикальных частиц приводит к образованию одной σ -связи, что соответствует ожиданиям, исходящим из электронной структуры частиц с неспаренными электронами. Однако в данном случае обнаружено, что благодаря особенностям полиеновой системы — высокой сопряжённости и способности к делокализации заряда и перестройке π -связей на значительном расстоянии от реакционного центра — процесс димеризации приводит к образованию сразу двух новых ковалентных связей. Эта трансформация по своей сути представляет собой циклоприсоединение, расширяющее представления о возможных реакционных путях радикальных частиц данного класса.

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

В химии и биохимии широко распространены тандемные реакции «перенос электрона — перенос протона» (ET/PT, *electron transfer/proton transfer*) [141, 142], в которых участвуют соответствующие доноры — кислоты Бренстеда и восстановители, то есть соединения, в которых атом водорода связан с более электроотрицательными кислотообразующими элементами (верхняя правая часть р-блока периодической системы), способными отдавать протон. Однако в противоположность традиционным донорам протонов — гидриды (например, производные B-H и Si-H) не могут выступать в роли кислот Бренстеда из-за своей меньшей электроотрицательности элемент менее электроотрицателен, чем водород (нижняя левая часть р-блока), образуется гидрид, где водород уходит в виде аниона

водорода. Тем не менее, они проявляют свойства кислот Льюиса и могут участвовать в реакциях с анион-радикалами — продуктами переноса электрона. Несмотря на теоретическую обоснованность таких взаимодействий, реакции анион-радикалов с гидридами до сих пор практически не исследовались. Поэтому цель данной работы состояла в том, чтобы выявить возможность протекания реакции и их продуктов химически и электрохимически генерируемых анион-радикалов с гидридами элементов р-блока периодической системы, а именно с гидридами на основе кремния и бора.

Для сравнения двух противоположных типов взаимодействий в качестве модельного соединения было выбрано органическое вещество, обладающее следующими свойствами: 1) в апротонных условиях оно должно образовывать стабильный продукт переноса электрона без последующих реакций; 2) механизм его взаимодействия с кислотами должен быть хорошо изучен. Далее предлагалось заменить донор протонов на гидрид и сравнить процессы.

Одной из наиболее элементарных и распространённых реакций в химии и биологии является восстановление карбонильной группы до спиртовой, которое начинается с протонирования атома кислорода. Логично использовать кислородсодержащее соединение — например, бензофенон **2**, который в апротонных условиях восстанавливается до устойчивого анион-радикала **2** (кетила [143]), который хорошо известен как индикатор отсутствия воды в апротонных растворителях. В отсутствие кислот он стабилен, однако при добавлении доноров протона протонируется. Следует отметить, что если кетил представляет собой бензофенон, содержащий избыточный электрон (т. е. попавший на антисвязывающую орбиталь бензофенона), то его протонированная форма имеет неспаренный электрон на несвязывающей орбитали и по сути является конечным продуктом восстановления, бензгидролом **3**, лишенным атома водорода. Таким образом, протонированный кетил всегда легче восстанавливается, чем исходный кетон. В присутствии источника второго электрона (например, катода, имеющего потенциал для восстановления кетона во время электролиза) он быстро восстановится до аниона бензгидрола. Он в свою очередь, также является более

сильным основанием, чем кетил (кетил является π -анионом и заряд в нем распределен по ароматической системе, тогда как анион бензгидрола является σ -анионом с более локализованным зарядом), и в присутствии более одного молярного эквивалента донора протона он также легко протонируется. Реализуется классический двухэлектронный/двухпротонный механизм восстановления карбонильной группы до гидроксильной группы (схема 45).

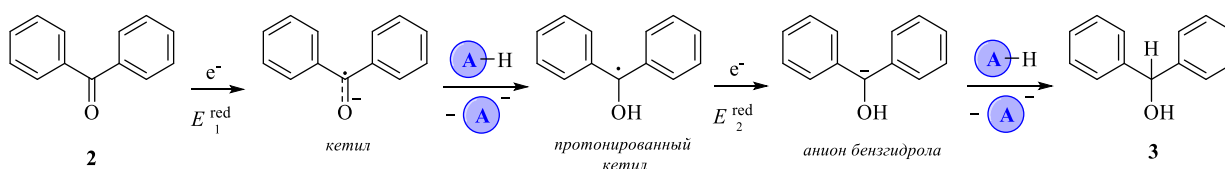


Схема 45. Реакция по механизму ET/PT при восстановлении бензофенона ($|E_2^{\text{red}}| < |E_1^{\text{red}}|$).

Для проверки возможности протекания реакций анион-радикалов с гидридами использовали метод циклической вольтамперометрии. На рисунке 21 а-б представлены соответствующие вольтамперные кривые восстановления **2** в апротонных условиях (ацетонитрил) в отсутствие и в присутствии типичных С-Н и О-Н кислот — малононитрила ($\text{H}_2\text{C}(\text{CN})_2$) и фенола (PhOH). Видно, что в отсутствие доноров протонов кривая восстановления **2** имеет обратимый и одноэлектронный характер, что указывает на стабильность образовавшегося в процессе съемки анион-радикала (кетила). Добавление же кислот приводит к исчезновению тока анодного пика, что указывает на химическую реакцию кетила с ними. При этом также наблюдается увеличение тока катодного пика восстановления **2**, то есть процесс становится двухэлектронным. Всё это подтверждает реализацию механизма, представленного на схеме 45.

В свою очередь для исследования возможности протекания реакций анион-радикала **2** с гидридами в качестве действующих реагентов были выбраны стандартные в лабораторной практике соединения 4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборалан (пинаколборан) **10** и дифенилсилан **11**, которые электрохимически неактивны при потенциалах восстановления **2**. Согласно вольтамперным кривым, представленным на рисунке 26в-г, в присутствии пинаколборана и дифенилсилана кетил в приэлектродном слое потребляется, ток анодного пика уменьшается, что

указывает на химическую реакцию образующегося кетила как с **10**, так и с **11**. При этом не наблюдается увеличения тока катодного пика восстановления **2**, что свидетельствует о том, что продукты этих реакций не являются электроактивными. Увеличение концентрации бензофенона и гидридов приводит к снижению пикового тока восстановления **2**, что свидетельствует о наличии электрически инициируемой реакции, в которой расходуется исходный бензофенон.

Действительно после пропускания через эти растворы количества электричества, соответствующего 5-10 % от теоретически необходимого для переноса одного электрона на молекулу **2**, он количественно вступает в химическую реакцию и исчезает из раствора (рис. 26д-е). Анодное пространство было отделено диафрагмой, что подтверждает, что процесс протекает именно в режиме электрон-катализируемой реакции.

С целью установления природы протекающих реакций и исключения возможного влияния ионов электролита на состав продуктов, в качестве химического источника электронов был использован металлический натрий в тетрагидрофуране (ТГФ). Такой подход также позволяет оценить независимость процесса от природы растворителя и электролита, а также подтвердить, что для протекания реакции между **2** и **10** или **11** достаточно лишь каталитического количества электронов.

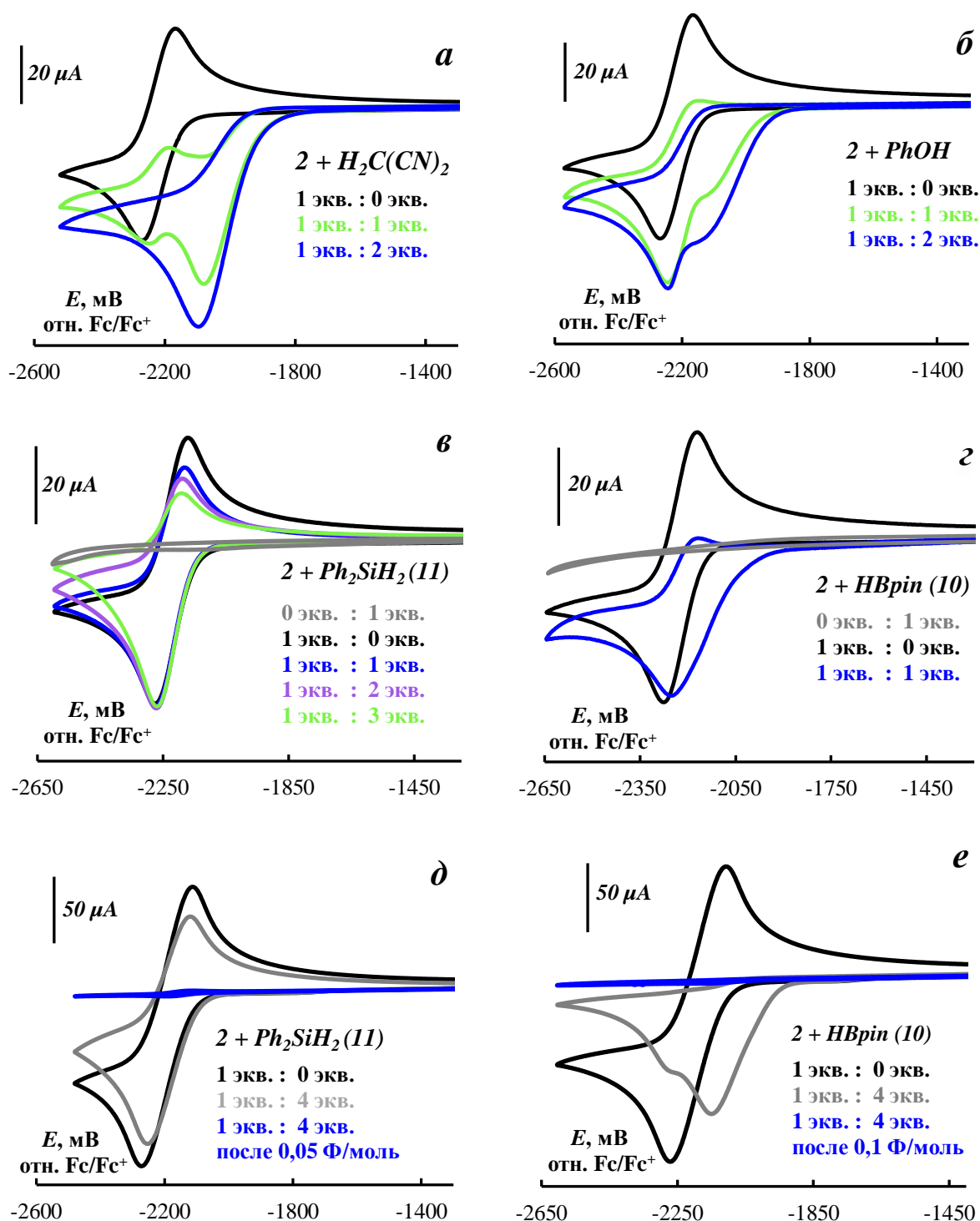


Рисунок 26. ЦВА-кривые восстановления **2**: (а)-(б): В присутствии $H_2C(CN)_2$ и $PhOH$ (процесс двухэлектронный); (в)-(г): В присутствии $HBpin$ **10** и Ph_2SiH_2 **11** (гидридов) (процесс не требует более одного электрона); (д)-(е): Пропускание каталитического количества электричества 0,05-0,10 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) — Bu_4NClO_4 , (в)-(г) — Bu_4NBr (0,1 моль/л). Концентрация **2**: (а)-(г) — 5 ммоль/л, (д)-(е) — 15 ммоль/л. На рисунках указано молярное соотношение участников реакции.

2.4.1 Химическое инициирование

К раствору **2** в ТГФ добавляли металлический натрий в количестве, соответствующем 5 мольн. % относительно бензофенона. После полного растворения натрия и образования характерного ярко-синего окрашивания, свидетельствующего об образовании кетила, в реакционную смесь вводили **10** или **11**. После чего происходило обесцвечивание раствора, а избыток гидрида и растворитель удаляли вакуумной сублимацией. Анализ остатков подтвердил образование соответствующих продуктов гидроборирования **12** или гидросилилирования **13** (схема 46). Реакция протекала практически количественно, за исключением незначительных потерь, обусловленных взаимодействием реагентов с натрием. В контрольном эксперименте, проведённом в отсутствие металлического натрия, никаких признаков протекания реакции не наблюдалось в течение 15 суток (дальнейший мониторинг не проводился).

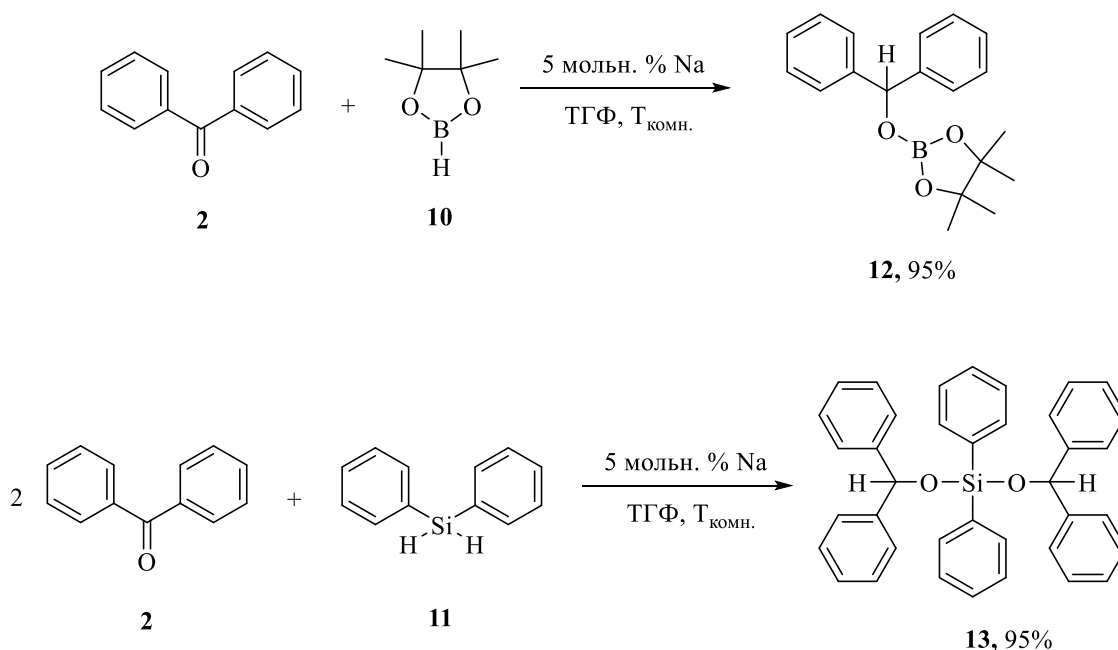
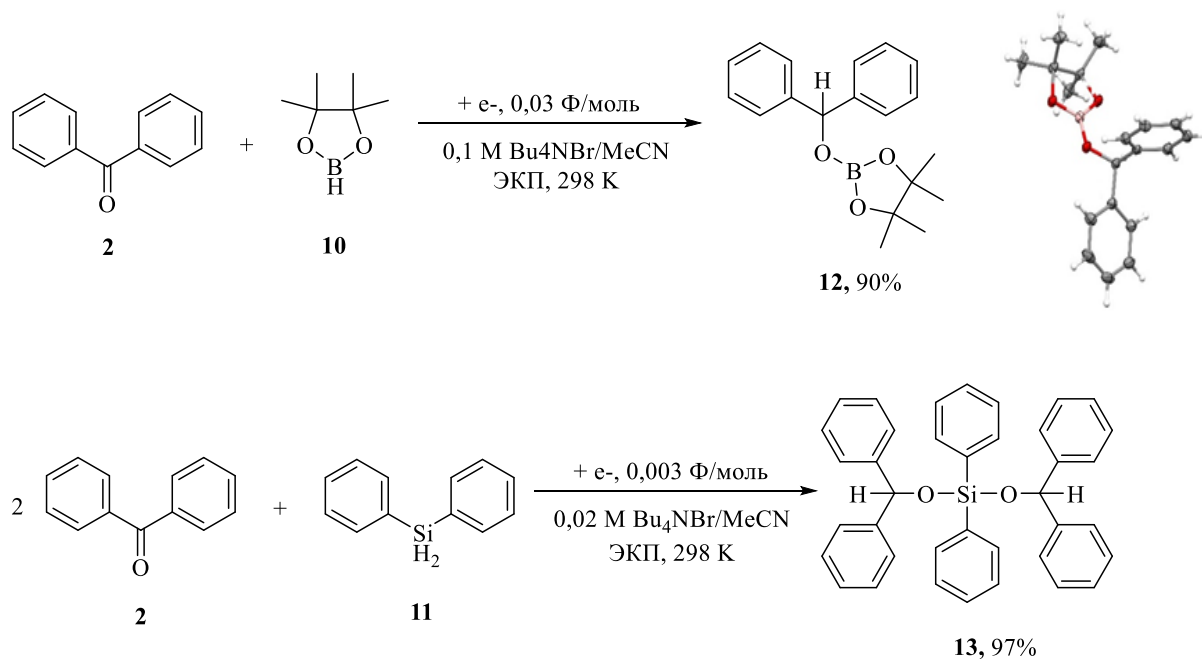


Схема 46. Гидросилилирование и гидроборирование карбонильных соединений в присутствии каталитических количеств щелочного металла.

С практической точки зрения как гидросилилирование, так и гидроборирование относятся к числу наиболее значимых каталитических превращений [40, 144]. В современной каталитической химии всё чаще звучит обеспокоенность по поводу использования тяжёлых металлов, особенно в

процессах, связанных с получением соединений прикладного назначения [145]. Несмотря на продолжающиеся дискуссии, всё более актуальным становится поиск лёгких и менее токсичных альтернатив.

2.4.2 Электрохимическое инициирование



Как уже отмечалось, при реализации обсуждаемых реакций в электрохимическом варианте одной из основных трудностей становится очистка продукта от фонового электролита. Несмотря на активно развивающееся направление электрохимических превращений органических и элементоорганических соединений [146], преимущества таких подходов широко декларируются в сравнении с традиционными химическими методами. Однако ряд существенных ограничений, сопровождающих электрохимические процессы, нередко остаются без внимания.

К числу таких ограничений относится, в частности, относительно большое время реакций, обусловленное гетерогенной природой электрохимического процесса, протекающего на поверхности электрода. Это может существенно затруднить масштабирование и повысить расход растворителей, особенно при необходимости увеличения площади поверхности электрода. Тем не менее, эти сложности в меньшей степени характерны для электрокаталитических реакций, в которых требуется лишь каталитическое количество электроэнергии. В нашем случае процессы, представленные на схеме 47, успешно проводились в граммовом масштабе за считанные минуты в объёме раствора 20-25 мл.

При этом задача удаления фонового электролита остаётся актуальной. Однако нами установлено, что доступные соли тетрабутиламмония — бромид, хлорид и гексафторфосфат — позволяют эффективно проводить реакции с высокими выходами. Так после удаления ацетонитрила продукты реакции легко обрабатываются неполярными растворителями (гексан, петролейный эфир), что обеспечивает полное удаление электролита. Полученные соединения не содержат следов солей, а использованные растворители и электролиты могут быть повторно использованы. Следует отдельно отметить, что тетрабутиламмония бромид не только широко доступен и экономичен, но и обладает сравнительно низкой токсичностью. Он используется, в частности, в косметической промышленности в качестве антисептика [147], а его LD₅₀ (перорально, крыса, самка) составляет 0,3-2,0 г/кг [148].

Таким образом, представленные реакции переноса электрона и гидрида протекают по механизму, существенно отличающемуся от классического тандема ЕТ/РТ. Химическая природа этих отличий требует дальнейшего изучения.

2.4.3 Механизм взаимодействия анион-радикалов с гидридами и его универсальность

Выше на примере восстановления бензофенона в присутствии доноров протонов (см. схему 45) было показано, что в результате протонирования первичного продукта переноса электрона образуется свободный радикал, который восстанавливается легче бензофенона, в результате чего общий процесс становится двухэлектронным. Исходя из этого, на начальном этапе работы предполагалось, что аналогичная двухэлектронная схема может реализоваться и в случае реакций с гидридами, хотя и с образованием других продуктов.

Рассмотрим на примере реакции с пинаколбораном возможные химические превращения продукта переноса электрона в бензофенон в присутствии гидрида (схема 48). Энергия, выделяющаяся при переносе электрона на молекулу органического соединения, определяется её сродством к электрону (СЭ). Чем выше это значение, тем легче восстанавливается соединение. Для бензофенона расчетное значение СЭ довольно высокое и составляет 2,53 эВ. Однако гипотетически образующийся продукт реакции, если рассматривать механизм как полностью аналогичный протонированию, но с уходящей группой не с анионом кислоты, а с гидридом (схема 48, путь А), то соответствующий углерод-центрированный радикал имеет значение СЭ на 0,36 эВ больше. Это означает, что данный радикал восстанавливается значительно легче, чем исходный бензофенон, и таким образом реакция, скорее всего, выходит за рамки одноэлектронного процесса. Во всяком случае, исключается, что 0,03 электрона на молекулу бензофенона будет достаточно для полного протекания реакции бензофенона с пинаколбораном (схема 47). За время реакции электрон должен успеть активировать 30 молекул, то есть высвободиться не менее тридцати раз, что предполагает функционирование

каталитического цикла. При этом образующийся радикал по пути А способен эффективно перехватывать электрон и поддерживать цепной процесс.

Кетил бензофенона является анион-радикалом. Таким образом, он обладает свойствами как анионов, так и радикалов. Как в случае реакций с донорами протонов, так и в реакциях с гидридами, по пути А он действует как анион. Если бы он вел себя как радикал, то можно было бы ожидать, что он будет взаимодействовать с пинаколбораном как с акцептором атома водорода (механизм НАТ, схема 48, путь Б). Однако образующийся радикал борила имеет еще большее сродство к электрону, чем радикал, полученный по пути А, и, безусловно, будет подвергаться восстановлению. В этом случае общий процесс также будет более чем одноэлектронным, чего на самом деле не наблюдается.

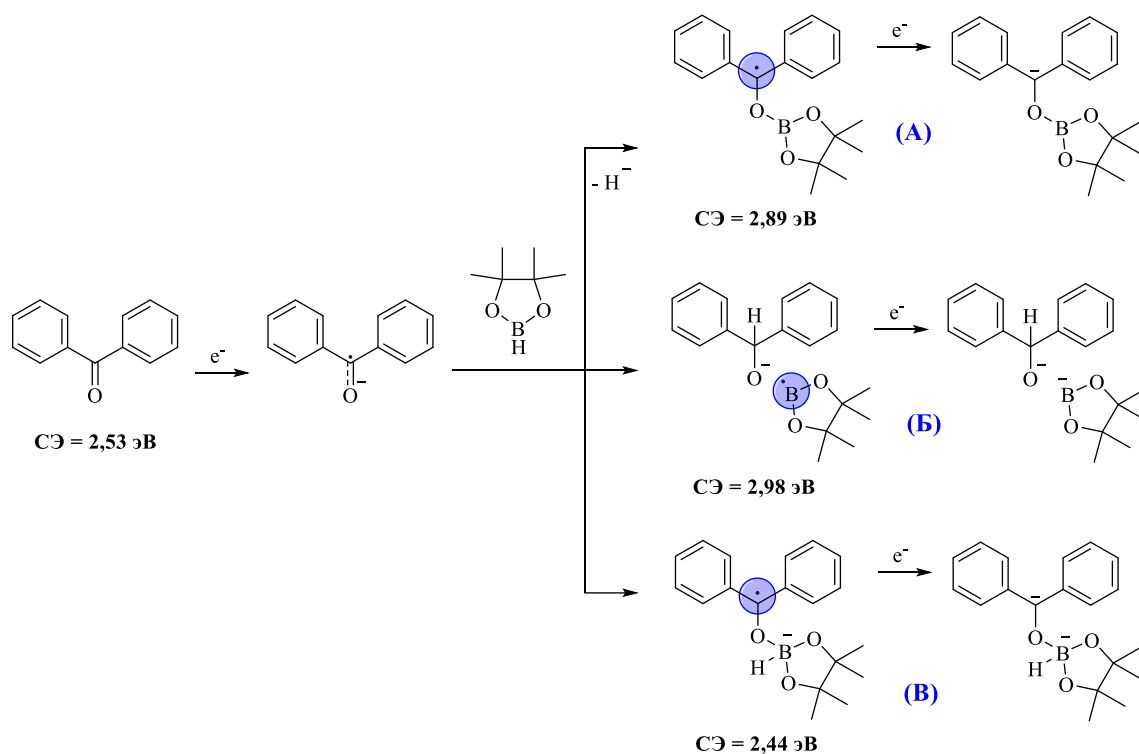


Схема 48. Электронно-катализируемое гидроборирование не может протекать по представленным механизмам, поскольку в ходе таких процессов образуются частицы, имеющие большее (или сопоставимое) сродство к электрону, чем субстрат, что приведет к тушению каталитического цикла. В этом случае наблюдались бы двухэлектронные процессы, как при классическом протонировании.

Наконец, возможен и третий вариант (схема 48, путь В). Он связан с тем, что бор (как и кремний и все другие гидридообразующие элементы) обладает

способностью к гиперкоординации, то есть к образованию большего числа химических связей, чем его валентность. Продуктом реакции будет дистонический анион-радикал, сродство к электрону которого существенно ниже, чем у радикалов, полученных по путям А и Б. Более того, оно также ниже сродства к электрону бензофенона, но на незначительную величину — менее 0,1 эВ. Это говорит о том, что вклад этой реакции неизбежно будет виден в условиях электролиза. В любом случае, это вряд ли можно осуществить, используя всего 0,03 электрона на превращение исходного соединения в продукт.

Таким образом, представляется маловероятным участие в механизме реакции кинетически независимых радикальных интермедиатов. Образование связи бор-кислород при взаимодействии с гидридом, сопровождаемое внутримолекулярным переносом атома водорода и формированием связи углерод-водород, должно происходить либо синхронно, либо в пределах одного элементарного акта, ограниченного в пространстве и времени. Такой кластер не успевает диффундировать к поверхности электрода или вступить во взаимодействие с другими молекулами восстановителя. Для того чтобы реакция могла протекать в режиме электронного катализа, необходимо образование восстановителя, более сильного, чем кетил. Это согласуется с ранее предложенной нами концепцией электронной апконверсии [3, 149, 150, 151, 152]. В рамках данной гипотезы, роль такого восстановителя выполняет анион-радикал продукта гидроборирования **12**, который способен восстанавливать исходный бензофенон, замыкая каталитический цикл (схема 49).

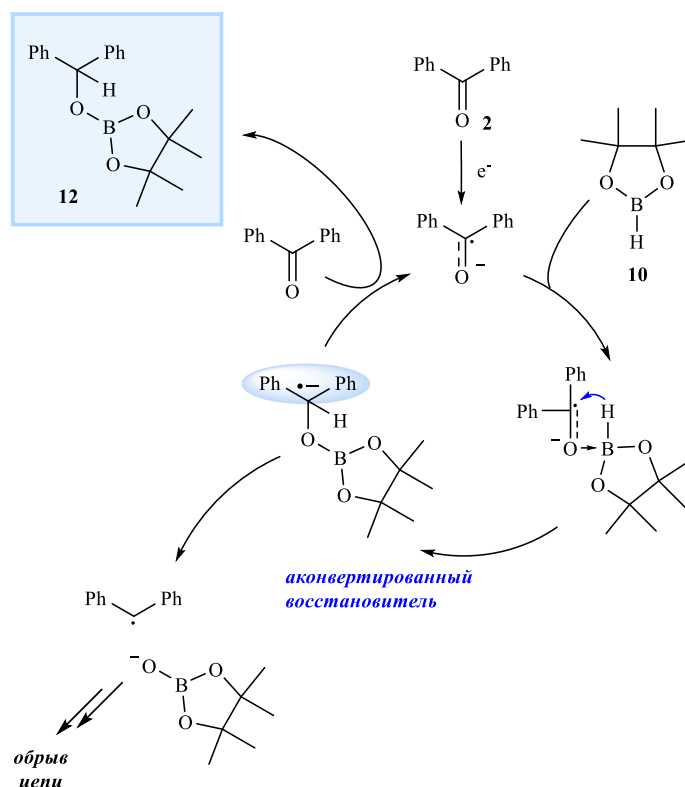


Схема 49. Механизм электронно-катализируемой реакции гидроборирования **2** в **12**.

Квантово-химические расчёты подтверждают реализацию этого пути: энергетический барьер для реакции кетила с пинаколбораном составляет менее 20 ккал/моль (рис. 27 внизу), что делает возможным её протекание при комнатной температуре.³ В переходном состоянии образуется практически плоский квадрат, включающий атомы Н-С-О-В, на которых локализована однократно занятая молекулярная орбиталь (ОЗМО) — фактически, тот самый «каталитический электрон» (рис. 27 сверху). В анион-радикале продукта ОЗМО локализована на бензофеноновой части, что делает его способным к эффективному переносу электрона на исходный бензофенон. Этот процесс сопровождается выраженным энергетическим эффектом (-26 ккал/моль, рис. 27), что подтверждает наличие апконверсии электрона и замыкание каталитического цикла: образуется новая молекула бензофенонкетила, готовая к взаимодействию с новой молекулой пинаколборана. Продукт гидроборирования **14**, в свою очередь, покидает цикл (схема 49).

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

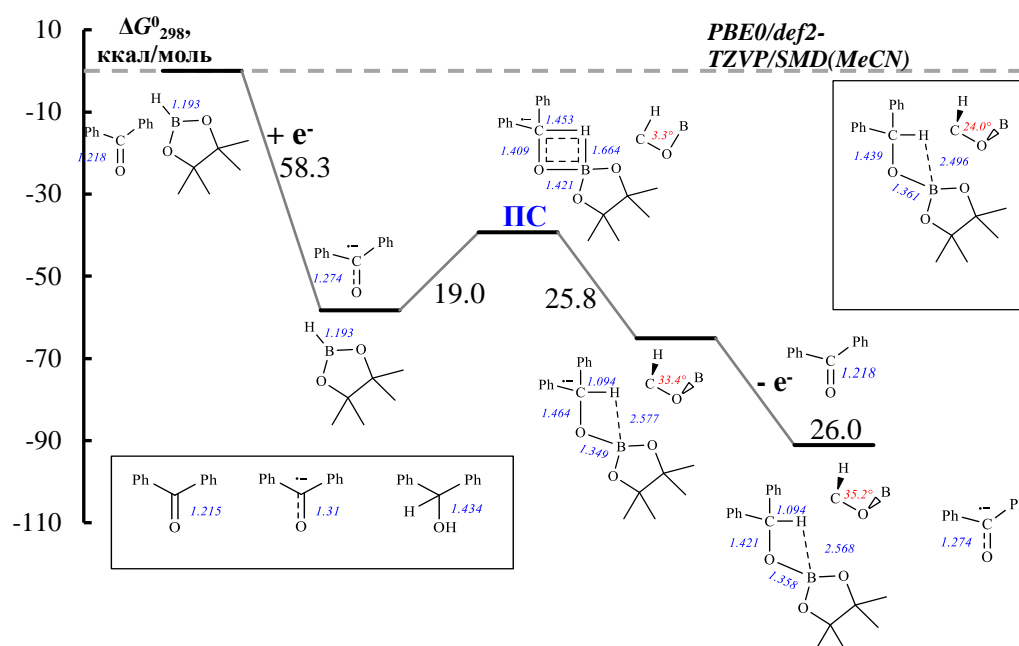
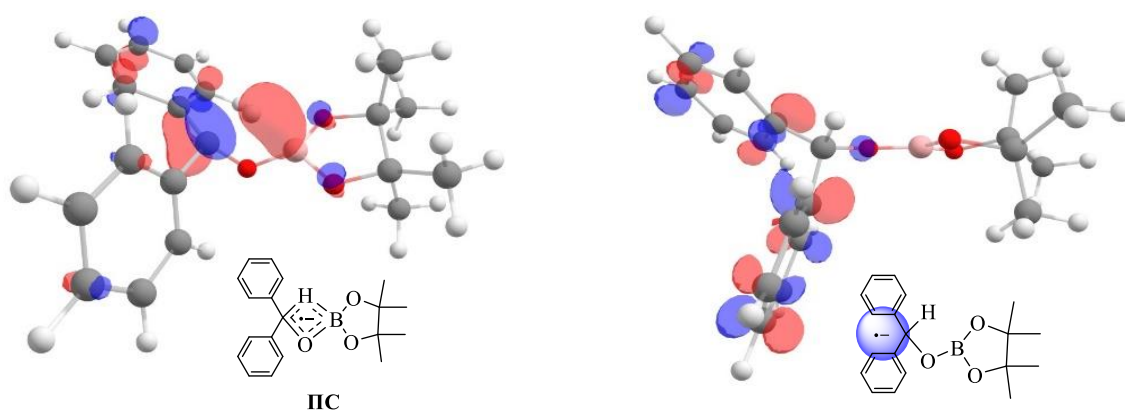


Рисунок 27. Однократно занятые молекулярные орбитали (ОЗМО) переходного состояния реакции гидроборирования и анион-радикал продукта реакции (вверху). Энергетическая диаграмма электронно-катализируемой реакции гидроборирования бензофенона по данным квантово-химических расчетов с сольватацией (ацетонитрил) (внизу). Синие цифры — длины соответствующих связей (CO, BH, CH, BO) в Å, красные цифры — значения торсионного угла H-C-O-B в градусах. Также приведены экспериментальные данные для известных длин связей, полученные для монокристалла.

Таким образом, кетил в этой реакции реагирует и как анион (при образовании связи бор-кислород), и как радикал (при образовании связи углерод-водород). Именно этим и обусловлено различие реакций доноров протонов от гидридов — вместо двухэлектронного процесса наблюдается процесс, катализируемый электронами.

Выше были рассмотрены электрокаталитические реакции гидросилилирования и гидроборирования на примере модельного соединения **2**. Возникает вопрос: являются ли эти процессы специфичными для **2** и других монокетонов, или они характерны для органических анион-радикалов в целом? Очевидно, что одним из ключевых параметров, определяющих степень активации молекулы при восстановлении, является её потенциал восстановления. Бензофенон восстанавливается при достаточно высоком потенциале, требующем мощных восстановителей, таких как металлический натрий. Вместе с тем, одними из наиболее характерных биохимических объектов, вовлечённых в одноэлектронное восстановление, являются хиноны (схема 50). Они восстанавливаются при значительно более низких потенциалах, формируя стабильные радикальные анионы.

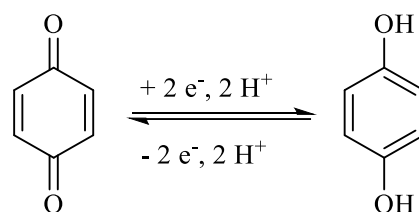


Схема 50. Обратимое превращение хинона в гидрохинон — одна из самых классических реакций электропереноса/переноса в биохимии.

На первый взгляд, можно было бы ожидать, что такие анионы будут менее реакционноспособны в отношении гидридных доноров. Однако, как показано нами на примере 1,4-бензохинона **14**, восстановление которого происходит при потенциале 1,3 В (~ 30 ккал/моль), его реакционная способность даже превышает **2**. В частности, он легко вступает в реакцию с трифенилсиланом **15** — реагентом, не взаимодействующим с бензофеноном при аналогичных условиях (схема 51). Для полного превращения требуется всего 0,10 электронов на молекулу. В случае с пинаколбораном **10** эффективность ещё выше — достаточно лишь 0,007 электронов на молекулу субстрата.

Как и в классических реакциях ЕТ/РТ превращения хинонов в гидрохиноны (см. схему 50), важным фактором, способствующим реакции, выступает

стремление молекулы к ароматизации. В данном случае оно реализуется через отщепление молекулярного водорода.

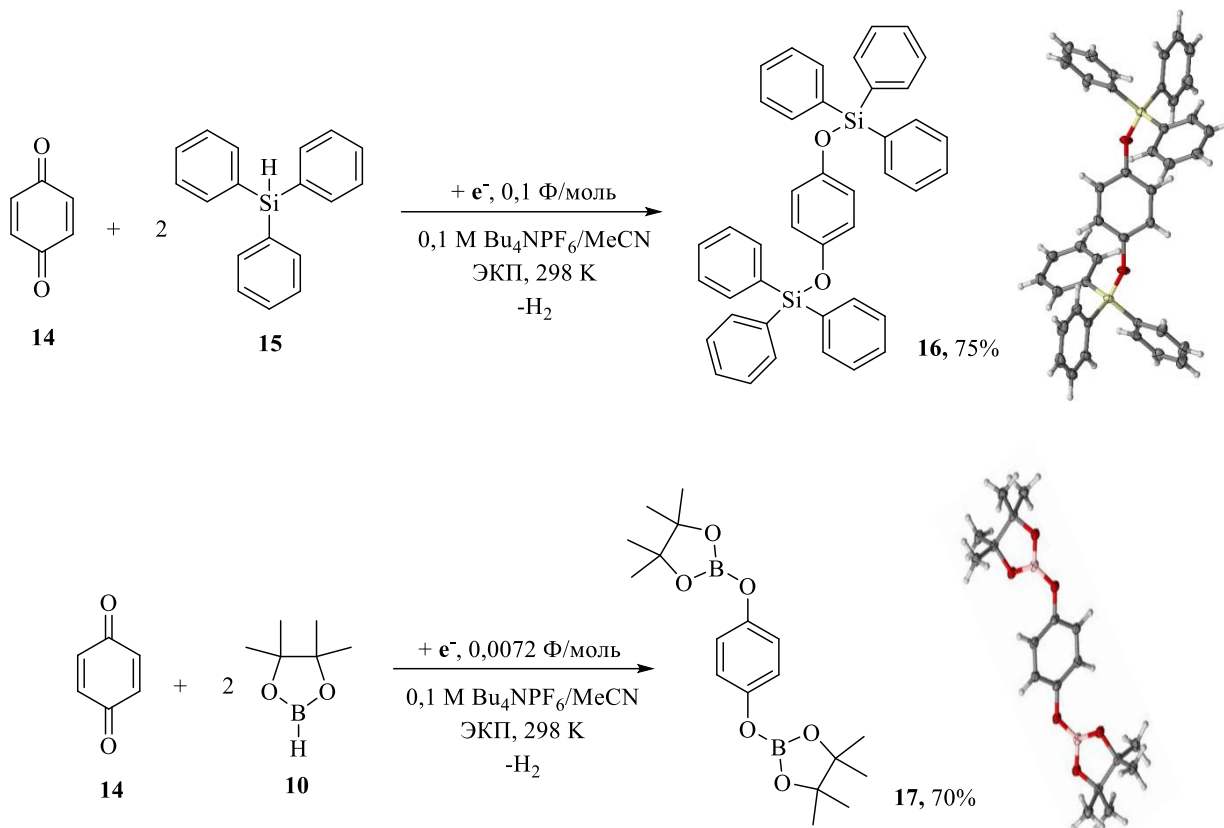


Схема 51. Силилирование и борилирование соединения **14** под действием каталитического количества электричества. РСА монокристаллов продуктов **16** и **17**.

Дальнейший вопрос для данного исследования заключался: ограничиваются ли реакции гидридов с анион-радикалами только органическими соединениями? Как известно, одним из наиболее распространённых и значимых неорганических анион-радикалов является супероксид — восстановленная форма молекулярного кислорода. Проверка его реакционной способности показала, что перенос электрона эффективно инициирует реакцию кислорода с **15** и **10** (схема 52). В этом случае для протекания процесса достаточно 0,05-0,10 электрона на молекулу гидрида (определение количества электричества, приходящегося на количество кислорода, образующего анион-радикал, в данном случае затруднено, насыщение раствора кислородом достигалось его постоянным барботированием). Однако продуктами реакции являются не продукты гидрометаллирования, которыми могли бы быть соответствующие гидропероксиды, а силоксан **18** и бороксан **19**.

Они образуются при соединении двух молекул гидрида с молекулой кислорода и отщеплении воды.

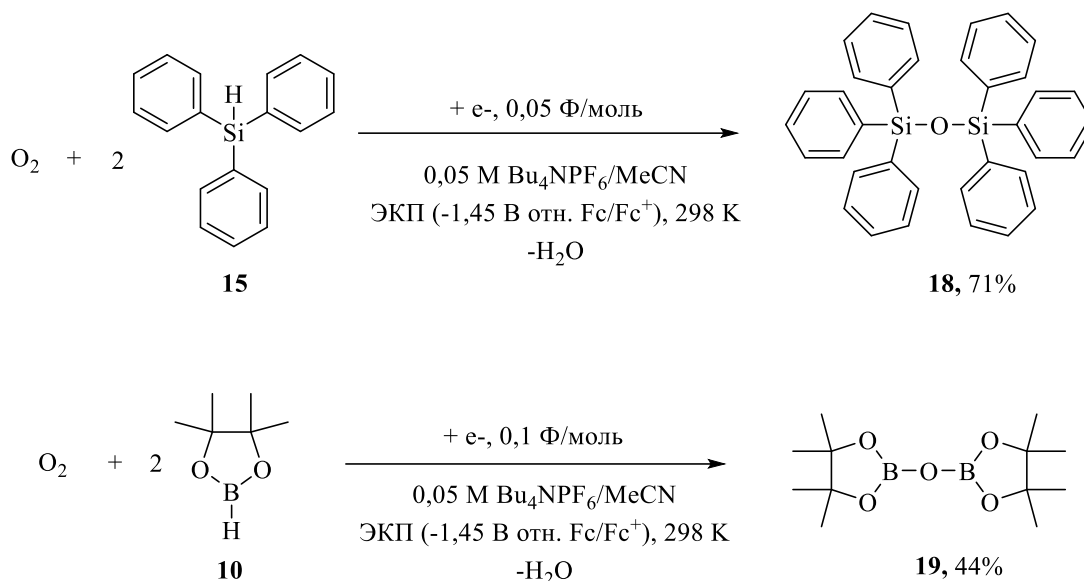


Схема 52. Реакции молекулярного кислорода с **10** и **15**, катализируемые электрохимическим восстановлением.

Учитывая высокую практическую значимость подобных соединений, обнаруженная реакция может иметь утилитарное значение. С учётом широкой практической значимости продуктов этого типа, обнаруженная реакция может представлять интерес не только с фундаментальной, но и с утилитарной точки зрения.

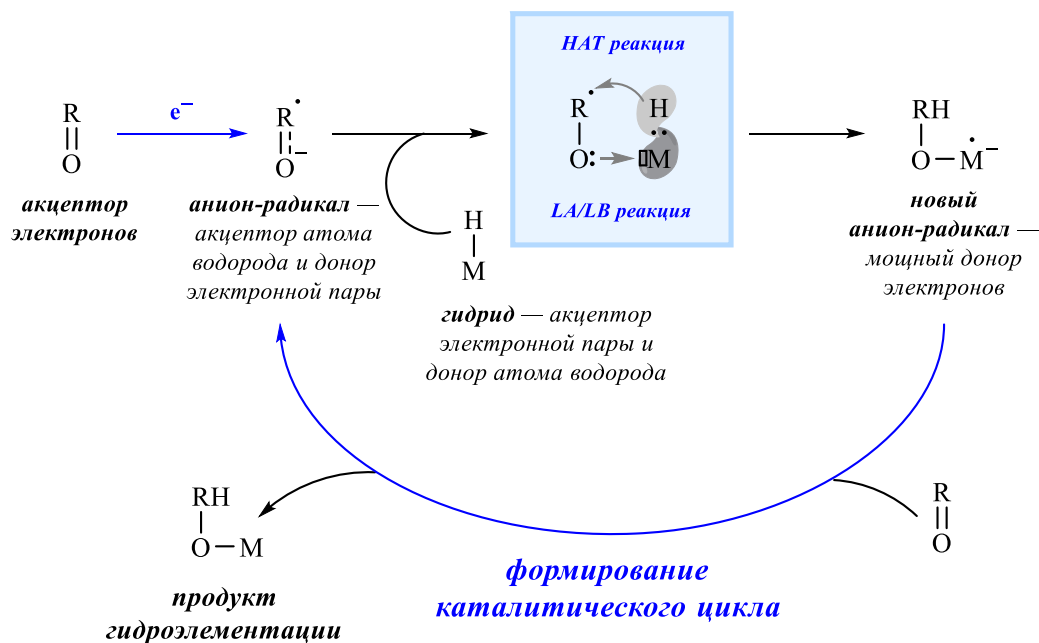
2.4.4 Сравнение механизмов реакций с гидридами и донорами протонов

На схеме 53 сопоставлены механизмы реакций анион-радикалов с донорами протонов и гидридами, а также показаны их аналогии и различия. В обоих случаях перенос электрона на карбонилсодержащее соединение резко повышает его основность — как по Бренстеду, так и по Льюису. Ключевое различие заключается в роли действующего реагента: при взаимодействии с донорами протонов запускается каскад ЕТ/РТ-процессов, тогда как в случае гидридов одна и та же молекула выступает одновременно и источником атома водорода, и кислотой Льюиса.

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.

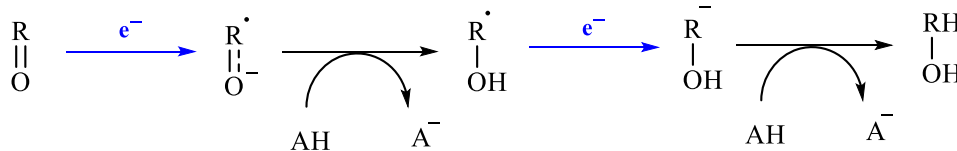


Схема 53. Механизмы реакций карбонильных анион-радикалов с гидридами и донорами протонов.

Это ключевое различие между двумя типами реакций связано с природой гидридов: в отличие от доноров протонов, они являются льюисовскими, а не

бренстедовскими кислотами. Благодаря высокой кислотности по Льюису, гидриды легко координируются с анионным центром анион-радикала, проявляя сродство к его повышенной основности. Вместе с тем гидриды — это также эффективные доноры атома водорода в реакциях типа НАТ. Поэтому для взаимодействия с ними важно, чтобы анион-радикал обладал не только основными свойствами (как анион), но и был радикалом — акцептором атома водорода. Сродство гидридов к анион-радикалам определяется двумя факторами: кислотностью по Льюису и способностью к переносу атома водорода. В результате реализуется межмолекулярный НАТ-процесс, приводящий к образованию нового анион-радикала — продукта гидроэлементации, который является более сильным донором электронов, чем исходный радикал. Этот продукт способен восстанавливать невосстановлённый карбонил, присутствующий в системе, тем самым замыкая каталитический цикл и одновременно стабилизируя себя.

Таким образом, реакция с гидридом, в отличие от протонирования, не увеличивает потенциал окисления молекулы, а напротив, приводит к формированию более мощного восстановителя. Это позволяет реализовать цепной электрон-катализируемый процесс, в котором требуется лишь минимальное количество электронов для инициации.

На этой основе было показано, что реакции гидроэлементации, обычно требующие дорогостоящих или чувствительных катализаторов, могут быть реализованы гораздо проще — посредством введения химического или электрохимического источника электронов. С практической точки зрения разработанный подход обладает рядом очевидных преимуществ. Все представленные синтезы осуществлены в граммовом масштабе, в малом объеме растворителя, при комнатной температуре и практически с количественными выходами. Электрохимическая реализация сопровождается простым, экологичным и масштабируемым подходом, не требующим хроматографии (продукты легко выделяются экстракцией, а фоновый электролит может быть регенерирован).

Значение полученных результатов данной работы выходит далеко за рамки утилитарных приложений. Ранее подчеркивалась фундаментальная роль

тандемных реакций переноса электрона и протона (ЕТ/РТ), отражающих базовые принципы молекулярных превращений. Несмотря на свою универсальность в природе, эти процессы являются частным случаем более общего явления — реакций, инициируемых переносом электрона. Электрон может инициировать перенос протона при наличии донора — чаще всего кислоты Бренстеда. Однако *in vitro* условия можно изменить: исключить доступ к протонам и заменить их на гидриды — элементы того же р-блока, но противоположной части Периодической таблицы. В отличие от доноров протонов, гидриды способны вводить в молекулу не только атом водорода, но и структурно разнообразные фрагменты, обладающий потенциальной функциональностью. Это открывает путь к новым синтетическим возможностям и расширяет границы управляемых редокс-превращений.

Глава 3. Экспериментальная часть

3.1 Материалы и оборудование

Все эксперименты проводились в перчаточном боксе, заполненном аргоном, с содержанием воды и кислорода менее 0,1 м.д. Использовались коммерчески доступные реактивы без дополнительной очистки, а в качестве растворителей использовались ацетонитрил (HPLC grade, Acros) и тетрагидрофуран (HPLC grade, Acros) с начальным содержанием воды <100 м.д. хранились над молекулярными ситами 4 Å (Acros), предварительно высушенными в вакууме масляного насоса при 200-250 °С в течение 4 часов. Bu_4NClO_4 , Bu_4NCl и Bu_4NBr (Sigma Aldrich) высушивались в вакууме масляного насоса при 80 °С в течение 4 часов. После этого содержание воды в ацетонитриле и растворах солей в нем не превышало 15 м.д., а в тетрагидрофуране и растворах солей в нем не превышало 5 м.д. Содержание воды было определено титрованием по Карлу Фишеру с использованием титратора Mettler-Toledo C10SD. Гексан, используемый при экстракции, очищали стандартными методами [153], в результате чего он содержал не более 5 м.д. воды.

Для записи вольтамперных кривых и электролиза был использован управляемый компьютером потенциостат IPC-Pro производства «Эконикс» (погрешность скорости развертки 1,0 %, погрешность задатчика потенциала 0,25 мВ). Исследования проводили в 5-горлой стеклянной конической электрохимической ячейке объемом 10 мл. Рабочим электродом служил дисковый стеклоуглеродный электрод диаметром 1,7 мм помещенный в ПТФЭ. Перед использованием он полировался наждачной бумагой и пастой ГОИ до достижения зеркального блеска. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока, предварительно прокаленная в пламени газовой горелки для удаления окислов и других возможных загрязнений. Потенциалы исследуемых процессов измеряли относительно серебряной проволоки, покрытой AgCl (что достигалось ее гальваностатическим анодированием в 5%-м растворе соляной кислоты), отделенной от основного раствора электрохимическим мостиком заполненным

вспомогательным электролитом. Электрод сравнения калибровался относительно редокс-пары Fc/Fc^+ . В типовом эксперименте использовалось 5 мл раствора.

При выполнении электролизов при контролируемом потенциале вспомогательный электрод отделялся от катодного пространства диафрагмой аналогичным образом, как и в случае электрода сравнения. Использовалась плоскодонная ячейка, позволяющая перемешивать раствор во время электролиза с помощью магнитной мешалки. Рабочим электродом служил стеклоуглеродный стержень диаметром 1,7 мм погруженный в раствор на 3 см. Уменьшение концентрации субстрата в растворе контролировалось по i/t -кривой или с использованием циклической вольтамперометрии.

Спектры ЯМР ^1H (300 МГц) и ЯМР ^{13}C (75 МГц) регистрировали на Bruker Avance-300, ^{11}B (96 МГц) и ^{29}Si (60 МГц) — на Bruker AM300 при комнатной температуре. Спектры ЯМР регистрировали по сигналу растворителя (для ЯМР ^1H и ^{13}C), сигналу $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (для ЯМР ^{11}B) и сигналу Me_4Si (для ЯМР ^{29}Si).

Масс-спектры высокого разрешения (HRMS) измеряли на приборе Bruker micrOTOF II с использованием электрораспылительной ионизации (ESI). Измерения проводили в режиме положительных ионов (напряжение капилляра интерфейса 4,5 кВ); диапазон масс от m/z 50 до m/z 1600; внешняя или внутренняя калибровка проводилась с помощью ESI Tuning Mix, Agilent. Для растворов в метаноле использовалась инъекция шприцем (скорость потока 3 мкл мин⁻¹). Азот применялся в качестве сухого газа (скорость потока 4 л мин⁻¹); температура интерфейса была установлена на уровне 180 °C.

Для хромато-масс-спектрометрии использовался хроматограф TRACE GC ULTRA с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором DSQ II оснащенный капиллярной колонкой длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм с активной фазой TR-5MS толщиной 0,25 мкм. В роли газа-носителя использовался гелий, пропускающийся со скоростью 1,2 мл/мин. Температура испарителя задавалась как 280 °C, начальная температура колонки (2 мин) — 70 °C, конечная (10 мин) — 280 °C, при скорости подъема температуры 15 °C/мин.

Все квантово-химические расчеты были выполнены с помощью программного пакета ORCA [154-156] версии 5.0.2 с использованием гибридного функционала плотности PBE0 [157] в тройном зета-базисе с двумя поляризационными функциями def2-TZVPP [158] и атомно-парной дисперсионной коррекцией со схемой затухания Бекке-Джонсона (D3BJ) [159, 160]. Все расчеты были выполнены в ацетонитриле, если не указано иное, с использованием неявной модели поляризуемого континуума типа проводника (CPCM). Везде применялись критерии сходимости TightSCF. Для ускорения расчетов использовались приближение RI-J и «цепочка сфер» COSX [161] со вспомогательным базисным набором def2/J [162]. Была проведена полная оптимизация геометрии с критериями сходимости TightOpt для поиска стационарных точек на поверхностях потенциальной энергии. Численные расчеты гармонических частот использовались для получения термодинамических величин и проверки того, что все найденные стационарные точки были локальными минимумами. Визуализация молекулярных орбиталей производилась с помощью программы ChemCraft 1.8 [163, 164]. Электронные структуры и свойства анализировались с помощью анализа Natural Bond Orbitals (NBO, версия 3.1) [165], реализованного в Gaussian09. Сольватация учитывалась с использованием модели сольватации на основе плотности (SMD) [166]. Путь химической реакции отслеживался от переходного состояния (TS) до продуктов и/или реагентов с использованием метода внутренней координаты реакции (IRC) [167], следуя минимальному энергетическому профилю (MEP). Все изоповерхности молекулярных орбиталей (HOMO/LUMO/SOMO) были взяты с изозначением = 0,07.

Данные рентгеноструктурного анализа были собраны при 100 К на четырехкружном дифрактометре Rigaku Synergy S, оснащенном площадным детектором HyPix6000HE (каппа-геометрия, техника беззатворного ω -сканирования), с использованием графитового монохроматизированного Cu K α -излучения. Данные интенсивности были интегрированы и скорректированы на поглощение и затухание с помощью программы CrysAlisPro [168]. Структура была решена прямыми методами с использованием SHELXT [169] и уточнена по F² с

использованием SHELXL-2018 [170] в программе OLEX2 [171]. Все неводородные атомы были уточнены с индивидуальными анизотропными параметрами смещения. Все атомы водорода были помещены в идеальные расчетные положения и уточнены как ездовые атомы с относительными изотропными параметрами смещения. Для метильных групп была применена модель вращающейся группы.

Данные рентгеновской дифракции для соединения **18** были собраны при 100 К на дифрактометре Bruker Quest D8, оснащенный детектором области Photon-III (графитовый монохроматор, беззатворная техника φ - и ω -сканирования), с использованием MoK_α -излучения. Данные интенсивности были интегрированы программой SAINT [172] и скорректированы на поглощение и распад с помощью SADABS [173]. Структура была решена прямыми методами с использованием SHELXT [169] и уточнена по F^2 с использованием SHELXL-2018 [170]. Все неводородные атомы были уточнены с анизотропными параметрами смещения. Атомы водорода были помещены в идеальные расчетные положения как верховые атомы с относительными изотропными параметрами смещения; расстояния связей до атомов Н были уточнены (за исключением неупорядоченного фрагмента). Для метильных групп была применена модель вращающейся группы. Для молекулярной графики использовался программный пакет SHELXTL [172].

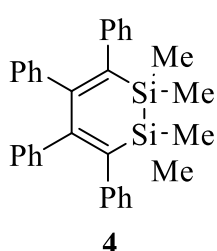
3.2 Экспериментальная часть к разделу 2.1

Использовались бензпинакон **1**, бензофенон **2** и бензгидрол **3** производства Acros Organics. Для выполнения электролиза при контролируемом потенциале вспомогательный электрод отделялся от катодного пространства диафрагмой. Рабочим электродом служила стеклоуглеродная пластина шириной 7 мм и толщиной 2 мм погруженная в раствор на 10 мм. В типовом случае при электролизе использовалось 10 мл раствора 36,6 мг (0,10 ммоль) бензпинакона в электролите 0,1 моль/л $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{MeCN}$. Электролиз вели при потенциале -2,28 В. После пропускания 0,48 Кл (0,05 Ф/моль) и 0,97 Кл (0,10 Ф/моль) отбирали по 5 мкл раствора и проводили его ВЭЖХ анализ. При этом образцы закалывали в колонку

с помощью инжектора «Reodyne 7125» (США) с петлей объемом 50 мкл. Использовалась колонка Ultrasphere ODS 4·250 мм (Altex). Детектирование осуществляли с использованием УФ-детектора «Gilson Model 155 UV» (Франция) при длине волны 225 нм. Элюент прокачивали двумя насосами «Gilson Model 305» с 2,5 мл камерой смешения «Gilson Model 211» с градиентом ацетонитрила в воде от 40% до 90% при скорости потока 1 мл/мин. Концентрации исходного соединения и продуктов определяли, сопоставляя площади их пиков с пиками этих соединений для отдельно приготовленных стандартных образцов. В результате ВЭЖХ анализа было показано, что после электролиза исходного бензпинакона в смеси нет, он количественно превращается в бензофенон и бензгидрол в соотношении 1:1.

3.3 Экспериментальная часть к разделу 2.2

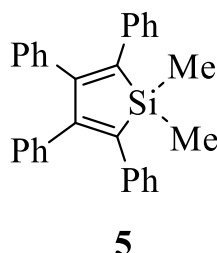
1,1-диметил-2,3,4,5-тетрафенилсилол **5** и 1,1,2,2-тетраметил-3,4,5,6-тетрафенил-1,2-дисила-3,5-циклогексадиен **4** были синтезированы, как описано в [174, 175]. Их структура и чистота были подтверждены ^1H , ^{13}C и ^{29}Si ЯМР-спектроскопией, масс-спектроскопией и элементным анализом. Образцы хранились в сухом заполненном аргоном перчаточном боксе с содержанием воды и кислорода ниже 0,1 м.д. перед использованием.



(4): ЯМР ^1H (300 МГц, THF): δ 7.06-6.98 (м, 4H, Ar), 6.92-6.85 (м, 2H, Ar), 6.79-6.59 (м, 14H, Ar), 0.18 (с, 12H, Me).

ЯМР ^{13}C (75 МГц, THF): δ 152.15 (C), 143.34 (C), 142.07 (C), 141.97 (C), 129.69 (CH) 128.26 (CH), 127.58 (CH), 126.67 (CH), 125.25 (CH), 124.60 (CH), -5.14 (CH_3).

ЯМР ^{29}Si (60 МГц, THF): δ -28.4.



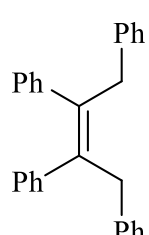
(5): ЯМР ^1H (300 МГц, THF): δ 7.07-6.85 (м, 16H, Ar), 6.78-6.72 (м, 4H, Ar), 0.39 (с, 6H, Me).

ЯМР ^{13}C (75 МГц, THF): δ 154.15 (C), 141.94 (C), 139.89 (C), 138.98 (C), 130.04 (CH), 128.80 (CH), 127.88 (CH), 127.35 (CH), 126.17 (CH), 125.50 (CH), -4.77 (CH_3).

ЯМР ^{29}Si (60 МГц, THF): δ +8.4.

Синтез 1,2,3,4-тетрафенилбутена-2 (ТФБ). В перчаточном боксе растворяют 414 мг (1 ммоль) **5** в 20 мл сухого ТГФ, после чего добавляют 23 мг (1 ммоль) натрия. Раствор быстро приобретает сиреневый цвет. Смесь оставляют перемешиваться на 48 часов. Затем к раствору по каплям добавляют 2%-ный раствор воды в ТГФ до полного исчезновения сиреневого цвета. Полученный желтый раствор упаривают, твердый остаток трижды экстрагируют 20 мл петролейного эфира, экстракты объединяют. Смесь пропускают через силикагель, затем упаривают до объема около 5 мл и помещают в морозильник. Через 48 часов раствор отделяют от выпавших кристаллов исходного **5**, кристаллы промывают ледяным петролейным эфиром, промывную жидкость добавляют к раствору. Раствор упаривают в вакууме, продукт представляет собой вязкую желтоватую массу, выход 25%. Структура продукта подтверждена ^1H и ^{13}C ЯМР и HRMS.

ЯМР ^1H (300 МГц, THF): δ 7.2-6.7 (m, 20H, Ar), 4.01 (s, 4H, CH_2).


 ЯМР ^{13}C (75 МГц, THF): δ 142.97 (C), 139.61 (C), 138.23 (C), 129.95 (CH Ar), 128.50 (CH Ar), 128.13 (CH Ar), 127.32 (CH Ar), 125.79 (CH Ar), 125.72 (CH Ar), 40.5 (CH_2).

HRMS (ESI): найдено m/z 378.2201, вычислено для $[\text{C}_{28}\text{H}_{24}+\text{NH}_4^+]^+$ 378.2216; найдено m/z 383.1758, вычислено для $[\text{C}_{28}\text{H}_{24}+\text{Na}^+]$ 383.1770; найдено m/z 399.1500, вычислено для $[\text{C}_{28}\text{H}_{24}+\text{K}^+]$ 399.1510.

Эксперимент с EtBr. Эксперимент проводился в перчаточном боксе. В ЯМР-пробирке был приготовлен раствор 12 мг (0,25 ммоль) **4** и 0,3 мг (30 мол.% экв.) калия в 0,5 мл ТГФ. Через 1 день весь раствор стал красным, образовался анион-радикал. Пробирку без крышки поместили в газовую камеру с 1 мл EtBr на дне. Через 2 дня раствор стал бледно-желтым, пробирку извлекли, закрыли крышкой и парафильмом, получили спектры ^1H and ^1H - ^{29}Si НМВС ЯМР, на которых был идентифицирован только исходный сигнал **4**.

Эксперимент с I_2 . Эксперимент проводился в перчаточном боксе. В ЯМР-пробирке был приготовлен раствор 12 мг (0,25 ммоль) **4** и 0,3 мг (30 мол.% экв.) калия в 0,5 мл ТГФ. Через 1 день весь раствор стал красным, образовался анион-радикал. Пробирку без крышки поместили в газовую камеру с кристаллами йода

(~200 мг >> 1 экв.) на дне. Через 2 дня раствор стал бледно-желтым, пробирку извлекли, закрыли крышкой и парафильмом, получили спектры ^1H and ^1H - ^{29}Si НМВС ЯМР, на которых был идентифицирован только исходный сигнал **4**.

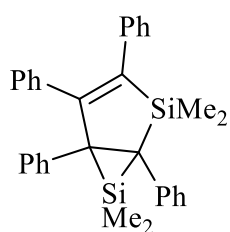
Эксперимент с PCl_3 . Эксперимент проводился в перчаточном боксе. В ЯМР-пробирке приготовили раствор 12 мг (0,25 ммоль) **4** и 0,3 мг (30 моль% экв.) калия в 0,5 мл ТГФ. Через 1 день весь раствор стал красным, образовался анион-радикал. Пробирку без крышки поместили в газовую камеру с 1 мл PCl_3 на дне. Через 2 дня раствор стал ярко-оранжевым и гелеобразным, пробирку извлекли, закрыли крышкой и парафильмом, получили спектры ^1H and ^1H - ^{29}Si НМВС ЯМР, на которых был идентифицирован только исходный сигнал **4**.

Эксперимент с TsOH . Эксперимент проводился в перчаточном боксе. В ЯМР-пробирке был приготовлен раствор 12 мг (0,25 ммоль) **41** и 1 мг (100 мол.% экв.) калия в 0,5 мл ТГФ. Через 1 день весь раствор стал красным, образовался анион-радикал. В течение нескольких секунд был добавлен 1 мл 2%-ного раствора TsOH (~1,1 экв.) в ТГФ. Красный цвет изменился на желтый, и образовалось большое количество TsOK в виде осадка. Спустя 1 день были получены спектры ^1H and ^1H - ^{29}Si НМВС ЯМР, на которых было показано, что часть **4** перешла в ТФБ, однако концентрация **4** все еще достаточно высока.

Эксперимент с TCNE . Эксперимент проводился в перчаточном боксе. В ЯМР-пробирке был приготовлен раствор 12 мг (0,25 ммоль) **4** и 0,4 мг (40 мол.% экв.) калия в 0,5 мл ТГФ. Через 1 день весь раствор стал красным, образовался анион-радикал. 1% раствор TCNE в бензоле добавляли по каплям с помощью микропипетки в пробирку в течение 30 мин, пока содержимое не стало желтым раствором с фиолетовым осадком. Спустя 1 день были получены спектры ^1H and ^1H - ^{29}Si НМВС ЯМР, на которых доминантным сигналом был исходный **4**.

Эксперименты по фотолизу. ЯМР-пробирка была заполнена в перчаточном боксе 1,5 мл высушенного над молекулярными ситами бензола и 100 мг **4**, затем под смоляной пробиркой, запертой пинцетом, была извлечена из бокса, дегазирована под вакуумом и запечатана. Получены эталонные ЯМР-спектры. Для фотолиза использовалась ртутная лампа высокого давления ДРШ-500 (500 Вт) с

водяным фильтром (для предотвращения нагрева образца ИК-излучением). ЯМР-пробирка с раствором была фотолизирована в течение 7 часов, каждые 15 минут пробирку встряхивали, каждые 2 часа снимались ЯМР-спектры для контроля реакции. Через 7 часов в образце оставалось менее 5% **4**, фотолиз был остановлен, так как передержка привела к осаждению тетрафенилсилола в смеси. Спектры ЯМР показали молярное соотношение компонентов смеси: **7** : **6** : **5** : **4** = 7 : 16 : 1,5 : 1. ЯМР-трубка нагревалась на водяной бане в течение 5 часов при 70 °С. После этого были получены ЯМР-спектры, молярное соотношение компонентов составило **7** : **5** : **4** : **6** = 50 : 3 : 2 : 0. Трубка была открыта в перчаточном боксе, растворитель был выпарен, продукт представлял собой вязкую бледно-желтую массу, хорошо растворимую в бензоле, ТГФ, гексане. Выход, полученный путем интегрального сравнения пика спектра ^1H (так как трубка была запечатана, испарение растворителя было невозможно, пики сравнивали с сателлитом бензола), составил 90% (основные примеси — непрореагировавшие **4** и **5**).

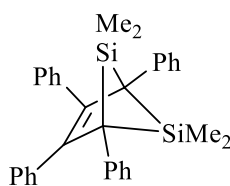


6

(**6**) ЯМР ^1H (300 МГц, C_6H_6): δ 7.35-6.7 (m, 20H, Ar), 0.48 (s, 3H, $\text{Si}_{\text{силиран}}\text{-CH}_3$, $^2J_{\text{Si-H}}=6.8\text{Hz}$), 0.39 (s, H, Si-CH₃, $^2J_{\text{Si-H}}=6.8\text{Hz}$), 0.37 (s, 3H, $\text{Si}_{\text{силиран}}\text{-CH}_3$, $^2J_{\text{Si-H}}=8.1\text{Hz}$), 0.21 (s, 3H, Si-CH₃, $^2J_{\text{Si-H}}=7.9\text{Hz}$).

ЯМР ^{29}Si (60 МГц, C_6H_6): δ -38 ($\text{Si}_{\text{силиран}}$), +22 ($\text{Si}_{\text{пентацикл}}$).

ЯМР ^{13}C (75 МГц, C_6H_6): δ 140 (=C-Si), 129.6, 129.4, 127.3, 125.3, 124.1, 55.8 ($\text{C}_{\text{силиран}}$), 32.4 (Si-C-Si), 1.3, -4.4, -4.8.



7

(**7**) ЯМР ^1H (300 МГц, C_6H_6): δ 7.35-6.7 (m, 20H, Ar), 0.74 (s, 6H, CH₃, $^2J_{\text{Si-H}}=6.1\text{Hz}$), 0.51 (s, 6H, CH₃, $^2J_{\text{Si-H}}=5.8\text{Hz}$).

ЯМР ^{29}Si (60 МГц, C_6H_6): δ +40.8.

ЯМР ^{13}C (75 МГц, C_6H_6): δ 140.36, 138.5, 136.9, 129.6, 129.4, 127.3, 125.4, 124.1, 47.2 ($\text{C}_{\text{мостиковый}}$, $^1J_{\text{Si-C}}=39\text{Hz}$), 1.31, -4.4.

Электролиз при контролируемом потенциале в присутствии H_2O . В условиях перчаточного бокса был проделан электролиз. В электрохимическую ячейку, снабженную магнитной мешалкой поместили 0,0473 г (0,1 ммоль) **4** и растворили в фоновом электролите концентрацией 0,1 моль/л $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{MeCN}$ в присутствии воды (200 м.д. / 10 ммол/л). Электролиз проводился в

потенциостатическом режиме при потенциале -2,38 В, соответствующему пику восстановления **4**. В качестве катода использовали стеклоуглеродный электрод, анодом служил платиновый электрод, отделенный от электролизуемого раствора диафрагмой. Контроль электролиза проводили с помощью циклической вольтамперометрии. Было пропущено 0,3 Ф/моль электричества, что соответствует 30% от рассчитанного количества электричества на одноэлектронное восстановление исходного количества **4**. Анализ реакционной смеси проводили с помощью ГХ-МС (рис. 28) и ЯМР-спектроскопией.

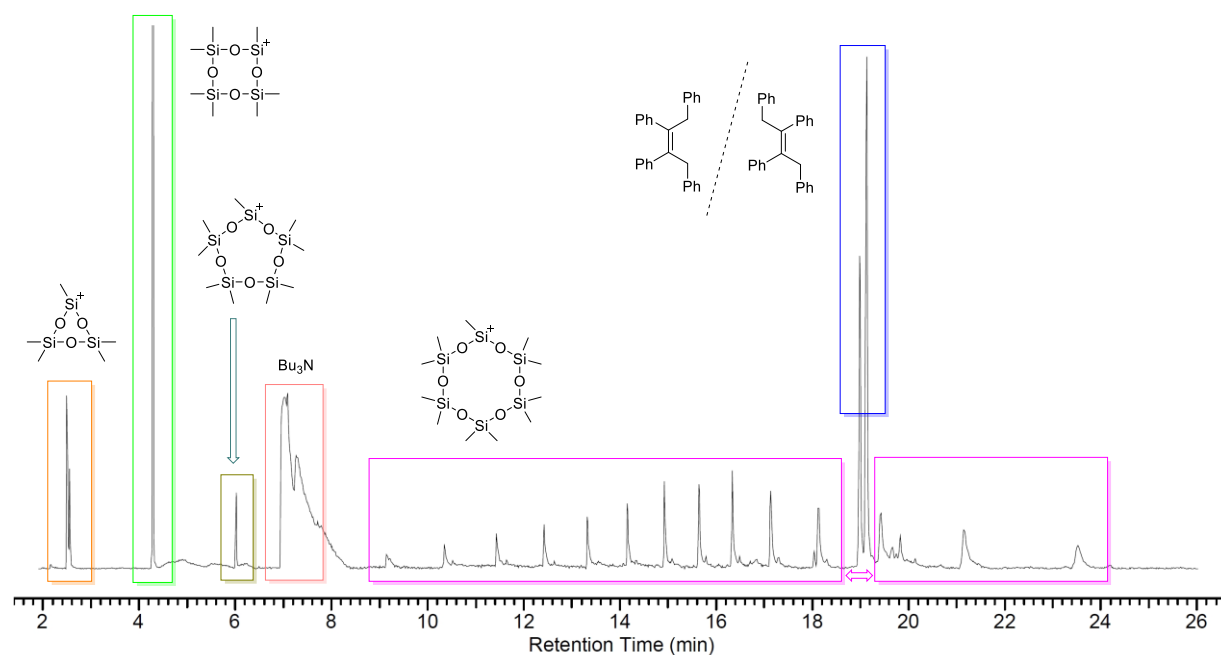
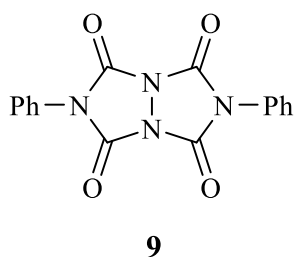


Рисунок 28. ГХ/МС-спектр раствора, полученный после пропускания 0,30 Ф/моль электричества при контролируемом потенциале (-2,38 В) восстановления 5 ммоль/л **4** в 0,1 моль/л Bu₄NBF₄/MeCN в присутствии воды (200 м.д. / 10 ммол/л) на рабочем электроде из стеклоуглерода.

3.4 Экспериментальная часть к разделу 2.3

4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дион **8** был получен по известной методике из литературы [176], охарактеризован спектрально с помощью ¹H и ¹³C ЯМР, масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS) и элементного анализа. Данное соединение **8** сушилось при комнатной температуре под вакуумом масляного насоса в течение 12 часов, после чего хранился в перчаточном боксе. Продукт триазоло[1,2-*a*]триазол-1,3,5,7-тетраон **9** был получен электролизом при

контролируемом потенциале **8**. При этом 50 мг (0,285 ммоль) **8** растворяли в 20 мл ацетонитрила или ТГФ, содержащих 0,1 моль/л Bu_4NBF_4 и пропускали 0,10 Ф·моль⁻¹ электричества при соответственно -200 и -400 мВ. **9** образовывался в виде белого осадка, который отделяли на следующий день фильтрованием и промывали ТГФ. Получено 20 (43%, 0,062 ммоль, из ацетонитрила) и 44 мг (95%, 0,133 ммоль, из ТГФ) **9**.



(**9**) ЯМР ¹H (300 МГц, ДМСО-d₆): δ 7.53-7.64 (м., аром. CH); ЯМР ¹³C (75 МГц, ДМСО-d₆): 126.85 (CH), 129.54 (CH), 129.68 (CH), 129.95 (C), 145.51 (C).

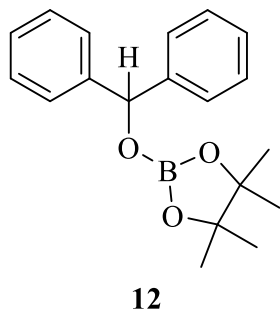
HRMS: найдено для $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 345.0584, рассчитано 345.0594.

ИК (KBr): 1787, 1756 см⁻¹ (C=O).

3.5 Экспериментальная часть к разделу 2.4

Катализируемое натрием гидроборирование бензофенона пинаколбораном.

В перчаточном боксе в инертной атмосфере растворили 0,6378 г (3,50 ммоль) бензофенона в 5 мл сухого тетрагидрофурана. Затем добавили 0,0040 г (0,17 ммоль, 5 мол.%) металлического натрия. Смесь перемешивали до полного растворения натрия (30-40 мин) с образованием гомогенного раствора интенсивного синего цвета. После этого раствор медленно (реакция экзотермическая) добавили к 0,4506 г (3,52 ммоль) пинаколборана **10**. Через несколько минут раствор обесцветился, и выпал небольшой белый осадок. Осадок отфильтровали и трижды промыли на фильтре небольшим количеством (5 мл) тетрагидрофурана. Фильтрат упарили при комнатной температуре в боксе с перчатками под вакуумом масляного насоса. Получено 1,0345 г (3,33 ммоль, 95%) продукта гидроборирования **12**.



(**12**) ЯМР ¹H (300 МГц, CH₃CN): δ 7.38-7.17 (м., 10H, Ar), 6.11 (с., 1H, Ph-CH-Ph), 1.15 (с., 12H, CH₃), 1.94 CH₃CN (с., растворитель CH₃CN); ЯМР ¹³C (75 МГц, CH₃CN): δ 144.28 (Ar C), 129.29 (Ar CH), 128.31 (Ar CH), 126.95 (Ar CH), 83.85 (Me-C), 78.56 (Ph-CH-Ph), 24.70 (CH₃), 118.2 и 1.3 CH₃CN (с.,

растворитель CH_3CN); ЯМР ^{11}B (96 МГц, CH_3CN): δ 23.2 (с., широкий).

HRMS: найдено 328.2089, рассчитано $[\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{BO}_3 + \text{NH}_4^+]$ 328.2082; найдено 333.1636, рассчитано $[\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{BO}_3 + \text{Na}^+]$ 333.1636.

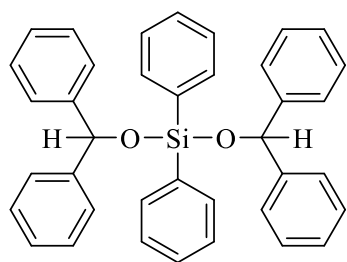
Гидроборирование бензофенона пинаколбораном, катализируемое электрохимическим восстановлением. В перчаточном боксе в инертной атмосфере растворяли 0,6448 г (2,00 ммоль) бромида тетрабутиламмония, 0,6378 г (3,50 ммоль) бензофенона и 0,4506 г (3,52 ммоль) **10** в 20 мл ацетонитрила. Раствор помещали в электролизную ячейку, после чего пропускали через неё электричество 10,13 Кл (0,03 Ф/моль, или 3% от теоретического значения, необходимого для получения $1\text{e}^-/1$ молекулы бензофенона) в условиях восстановления бензофенона при контролируемом потенциале (-2,20 В) в течение 50 мин. На вольтамперных кривых полученного раствора пик бензофенона отсутствовал. Раствор упаривали при комнатной температуре в вакууме масляного насоса. Твёрдый остаток дважды экстрагировали гексаном по 50 мл для отделения продукта от бромида тетрабутиламмония, а экстракт упаривали аналогичным образом. Получено 0,9812 г продукта **12** (3,16 ммоль, 90%). В отдельном эксперименте неполное упаривание экстракта дало кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа.

(**12**) ЯМР ^1H (300 МГц, CH_3CN): δ 7.4-7.17 (м., 10H, Ar), 6.13 (с., 1H, Ph-CH-Ph), 1.15 (с., 12H, CH_3), 1.94 CH_3CN (с., растворитель CH_3CN); ЯМР ^{13}C (75 МГц, CH_3CN): δ 44.29 (Ar C), 129.31 (Ar CH), 128.33 (Ar CH), 126.98 (Ar CH), 83.87 (Me-C), 78.58 (Ph-CH-Ph), 24.72 (CH_3), 118.2 и 1.3 CH_3CN (с., растворитель CH_3CN); ЯМР ^{11}B (96 МГц, CH_3CN): δ 23.2 (с., широкий).

HRMS: найдено 311.1816, рассчитано $[\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{BO}_3 + \text{H}^+]$ 311.1816.

Катализируемое натрием гидросилилирование бензофенона дифенилсиланом. В перчаточном боксе в инертной атмосфере растворяли 0,7000 г (3,84 ммоль) бензофенона в 5 мл сухого тетрагидрофурана. Добавили 0,0044 г (0,19 ммоль, 5 мол.%) металлического натрия. Смесь перемешивали до полного растворения натрия (30-40 мин) с образованием однородного раствора интенсивного синего цвета. После этого к раствору добавили 0,4720 г (2,56 ммоль) дифенилсилана **11**. Через сутки раствор стал прозрачно-зелёным, и выпало

небольшое количество белого осадка. Осадок отфильтровали. Фильтрат упаривали при 60 °С в течение 3 часов под вакуумом масляного насоса. Получили 1,0010 г (1,82 ммоль, 95%) продукта гидросилилирования **13**.



13

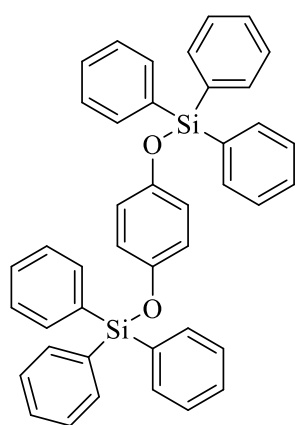
(13) ЯМР ^1H (300 МГц, CH_3CN): δ 7.58-7.52 (м., 4H, Ar), 7.43-7.11 (м., 26H, Ar), 5.93 (с., 2H, Ph-CH-Ph), 1.94 CH_3CN (с., растворитель CH_3CN); ЯМР ^{13}C (75 МГц, CH_3CN): δ 145.24 (Ar C), 135.74 (Ar CH), 135.47 (Ar CH), 131.34 (Ar CH), 129.16, 128.67, 128.03, 126.90, 77.76 (Ph-CH-Ph), 118.2 и 1.3 CH_3CN (с., растворитель CH_3CN); ЯМР ^{29}Si (60 МГц, CH_3CN): δ -31.3.

Гидросилилирование бензофенона дифенилсиланом, катализируемое электрохимическим восстановлением. В перчаточном боксе в инертной атмосфере растворяли 0,1612 г (0,50 ммоль) бромида тетрабутиламмония, 0,7200 г (3,95 ммоль) бензофенона и 0,4400 г (2,39 ммоль) дифенилсилана в 25 мл ацетонитрила. Раствор помещали в электролизную ячейку, после чего пропускали через неё электричество 1,144 Кл (0,003 Ф/моль или 0,3% от теоретического значения, необходимого для $1\text{e}^-/1$ молекулы бензофенона) в условиях восстановления бензофенона при контролируемом потенциале (-2,20 В) в течение 15 мин. Через 15 мин на вольтамперных кривых полученного раствора отсутствовал пик восстановления бензофенона. Затем раствор упаривали при 60 °С в течение 3 ч в вакууме масляного насоса. Твёрдый остаток трижды экстрагировали гексаном по 10 мл для отделения продукта от бромида тетрабутиламмония, а экстракт упаривали аналогичным образом. Получили 1,0498 г (1,91 ммоль, 97%) продукта **13**.

(13) ЯМР ^1H (300 МГц, CH_3CN): δ 7.51-7.10 (м., 30H, Ar), 5.86 (с., 1H, Ph-CH-Ph), 1.94 CH_3CN (с., растворитель CH_3CN); ЯМР ^{13}C (75 МГц, CH_3CN): δ 145.23 (Ar C), 135.69 (Ar C), 131.31 (Ar CH), 129.12 (Ar CH), 128.63 (Ar CH), 127.99 (Ar CH), 126.83 (Ar CH), 77.67 (Ph-CH-Ph), δ 118.2 и 1.3 CH_3CN (с., растворитель CH_3CN); ЯМР ^{29}Si (60 МГц, CH_3CN): δ -31.3.

Силилирование 1,4-бензохинона трифенилсиланом, катализируемое электрохимическим восстановлением. В перчаточном боксе в инертной атмосфере

растворяли 0,3874 г (1,00 ммоль) гексафторфосфата тетрабутиламмония, 0,1728 г (1,60 ммоль) 1,4-бензохинона **14** и 1,2500 г (4,80 ммоль) трифенилсилана **15** в 20 мл ацетонитрила. Раствор поместили в электролизную ячейку, после чего через неё пропускали электричество 15,44 Кл (0,10 Ф/моль или 10% от теоретического значения, необходимого для $1e^-/1$ молекулы бензохинона) в условиях восстановления бензохинона при контролируемом потенциале (-0,90 В). После этого на вольтамперных кривых полученного раствора отсутствовал пик бензохинона. В процессе электролиза образовалось большое количество тёмного осадка — соединения **3**, загрязнённого побочными продуктами. После электролиза осадок отфильтровали и трижды экстрагировали тетрагидрофураном по 10 мл. Экстракт упарили в вакууме масляного насоса, получив 0,7290 г (1,16 ммоль, 73%) чистого соединения **16**. Перекристаллизация из горячего ацетонитрила дала кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа.



16

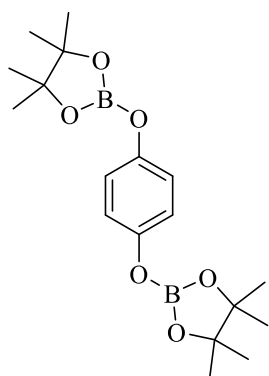
(**16**) ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): δ 7.66-7.58 (м., 12H, Ph-Si), 7.50-7.33 (м., 6H+12H, Ph-Si), 6.62 (с., 4H, центральное кольцо); ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl_3): δ 149.55 (C-O), 135.66 (Ph-Si), 133.77 (C-Si), 130.36 (Ph-Si), 128.01 (Ph-Si), 120.68 (CH центральное кольцо); ЯМР ^{29}Si (60 МГц, CDCl_3): δ -14.3.

HRMS: найдено 644.2438, рассчитано $[\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Si}_2+\text{NH}_4^+]$ 644.2436; найдено 649.1993, рассчитано $[\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Si}_2+\text{Na}^+]$ 649.1990; найдено 665.1726, рассчитано $[\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Si}_2+\text{K}^+]$

665.1729.

Борилирование 1,4-бензохинона пинаколбораном, катализируемое электрохимическим восстановлением. В перчаточном боксе в инертной атмосфере растворяли 0,3874 г (1,00 ммоль) гексафторфосфата тетрабутиламмония, 0,1728 г (1,60 ммоль) **14** и 0,8191 г (6,40 ммоль) **10** в 20 мл ацетонитрила. Раствор поместили в электролизную ячейку, после чего через неё пропускали электричество 1,08 Кл (0,007 Ф/моль или 0,7% от теоретического значения, необходимого для $1e^-/1$ молекулы бензохинона) в условиях восстановления бензохинона при контролируемом потенциале (-0,90 В). После этого пик бензохинона на

вольтамперных кривых полученного раствора отсутствовал. Полученный раствор упарили в вакууме масляного насоса, а затем отделили от фоновой соли двукратной экстракцией гексаном (30 мл). Экстракт упарили, остаток растворили в смеси гексана и дихлорметана (1:1, 20 мл), при медленном испарении дихлорметана из смеси продукт **17** выпал в чистом кристаллическом виде, пригодном для рентгеноструктурного анализа. Получили 0,3534 г **17** (0,98 ммоль, 61%).



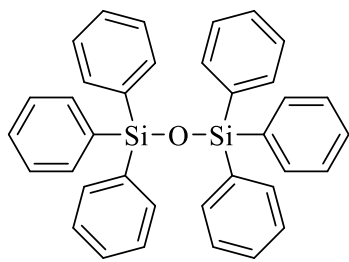
17

(**17**) ЯМР ^1H (300 МГц, CH_3CN): δ 76.93 (с., 4H, Ar), 1.24 (с., 24H, Me), 1.94 CH_3CN (с., растворитель CH_3CN); ЯМР ^{13}C (75 МГц, CH_3CN): δ 150.19 (C-O), 121.23 (CH), 84.43 (C-Me), 24.75 (Me), 118.2 и 1.3 CH_3CN (с., растворитель CH_3CN); ЯМР ^{11}B (96 МГц, CH_3CN): δ 22.6 (с., широкий).

HRMS: найдено 311.1816, рассчитано $[\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{BO}_3 + \text{H}^+]$ 311.1816.

Реакция трифенилсилана с молекулярным кислородом, катализируемая электрохимическим восстановлением В перчаточном боксе в инертной атмосфере растворяли 0,3874 г (1,00 ммоль) гексафторфосфата тетрабутиламмония в 20 мл ацетонитрила и поместили раствор в электролизную ячейку. В отдельном плотно закрытом сосуде приготовили навеску трифенилсилана **15** массой 0,2600 г (1,00 ммоль). Ячейку и сосуд извлекли из бокса, и через электролит немедленно продували сухой кислород в течение 5 мин. Дальнейшее продувание не привело к увеличению пикового тока восстановления кислорода (обратимого, $E^{1/2} = -1,35$ В отн. Fc/Fc^+), и раствор был признан насыщенным кислородом. Небольшая его порция смывала силан в ячейку, после чего через неё пропускали 4,83 Кл (0,05 Ф/моль или 5% от теоретического значения, необходимого для $1\text{e}^-/1$ молекулы трифенилсилана) электричества в условиях восстановления кислорода при контролируемом потенциале (-1,45 В) в течение 15 мин. При этом кислород продолжал барботировать раствор. В процессе электролиза образовалось большое количество белого осадка — продукта **5**. Полученный раствор с осадком упаривали в вакууме масляного насоса, твёрдый остаток экстрагировали кипящим гексаном (7·20 мл). Экстракт упарили, остаток

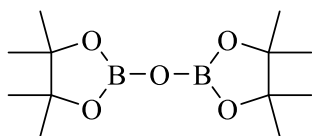
промыли 5 мл ацетонитрила для удаления непрореагировавшего силана, получив 0,1910 г (0,36 ммоль, 71%) соединения **18**.



18

(**18**) ЯМР ^1H (300 МГц, CH_2Cl_2): δ 77.49-7.42 (м., 12H, *m*-CH), 7.40-7.33 (м., 6H, *p*-CH), 7.29-7.22 (м., 12H, *o*-CH); ЯМР ^{13}C (75 МГц, CH_2Cl_2): δ 135.37 (C-Si), 135.04 (*m*-C), 129.85 (*p*-C), 127.70 (*o*-C); ЯМР ^{29}Si (60 МГц, CDCl_3): δ -19.0.

Реакция пинаколборана с молекулярным кислородом, катализируемая электрохимическим восстановлением. В перчаточном боксе в инертной атмосфере растворяли 0,3874 г (1,00 ммоль) гексафторфосфата тетрабутиламмония в 20 мл ацетонитрила и поместили раствор в электролизную ячейку. В отдельном плотно закрытом сосуде приготовили образец пинаколборана **10** массой 0,1280 г (1,00 ммоль). Ячейку и сосуд извлекли из бокса, и через электролит немедленно продували сухой кислород в течение 5 мин. Дальнейшее продувание не привело к увеличению пикового тока восстановления кислорода (обратимого, $E^{1/2} = -1,35$ В относительно Fc/Fc^+), и раствор был признан насыщенным кислородом. Небольшая его порция смывала пинаколборан в ячейку, после чего через неё пропускали 9,72 Кл (0,10 Ф/моль или 10% от теоретического значения, необходимого для $1\text{e}^-/1$ молекулы пинаколборана) электричества в условиях восстановления кислорода при контролируемом потенциале (-1,45 В) в течение 40 мин. При этом через раствор продолжали барботировать кислород. Полученный раствор упаривали в вакууме масляного насоса, твёрдый остаток экстрагировали горячим гексаном (3·10 мл). Экстракт упаривали до объёма 2 мл, при этом незначительные продукты гидролиза выпадали в виде кристаллического осадка, маточный раствор декантировали и полностью упаривали. Получено 0,0590 г (0,22 ммоль, 44%) твёрдого, бесцветного, игольчатого волокнистого продукта **19**.



19

(**19**) ЯМР ^1H (300 МГц, CH_2Cl_2): δ 1.24 (s, 24H, Me); ЯМР ^{13}C (75 МГц, CH_2Cl_2): δ 83.30 (C), 24.32 (CH_3); ЯМР ^{11}B (96 МГц, CH_2Cl_2): δ 21.13 (с., широкий).

Выводы и результаты

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-триазолин-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 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 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.

Список сокращений и условных обозначений

ЦВА — циклическая вольтамперометрия

SCE — насыщенный каломельный электрод

ЭКП — электролиз при контролируемом потенциале

ППЭ — поверхность потенциальной энергии

ДПЭ — диссоциативный перенос электрона

ECE — перенос электрона → химическая реакция → перенос электрона

SET — одноэлектронный перенос

ET/PT — перенос электрона/перенос протона

НАТ — перенос атома водорода

ОА — окислительное присоединение

RE — восстановительное элиминирование

СЭ — сродство к электрону

ЭПР — электронный парамагнитный резонанс

Bu — бутил

Et — этил

HBpin — пинаколборан

HBcat — катехолборан

TsOH — п-толуолсульфоновая кислота

TCNE — тетрацианоэтилен

ТГФ — тетрагидрофуран

ТФБ — 1,2,3,4-тетрафенилбутен-2

MeCN — ацетонитрил

PhOH — фенол

ДМФА — диметилформамид

ПТФЭ — политетрафторэтилен

Список литературы

1. Marcus R. A. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I // The Journal of chemical physics. — 1956. — Т. 24, №. 5. — С. 966-978.
2. A. Studer, D.P. Curran. The electron is a catalyst. // Nature Chem. — 2014, — Т. 6, №.9. — С. 765-773.
3. M.A. Syroeshkin, F. Kuriakose, E.A. Saverina, V.A. Timofeeva, M.P. Egorov, I.V. Alabugin. Upconversion of reductants. // Angewandte Chemie — International Edition. — 2019. — Т. 58, № 17. — С. 5532-5550.
4. А.В. Акимов, С.Е. Боганов, Е.М. Глебов и др. Высокореакционные интермедиаты. — Москва: Издательство МГУ, 2011. — 304 с.
5. Русаков А. И., Мендкович А. С., Гультай В. П. и др. Структура и реакционная способность органических анион-радикалов. / под ред. М. П. Егорова, М. Я. Мельникова. — Москва: Издательство «Мир», 2005. — 294 с.
6. Workentin M. S., Maran F., Wayner D. D. M. Reduction of di-tert-butyl peroxide: evidence for nonadiabatic dissociative electron transfer // Journal of the American Chemical Society. — 1995. — Т. 117, №. 7. — С. 2120-2121.
7. Workentin M. S., Donkers R. L. Dissociative electron transfer to biologically relevant bicyclic endoperoxides. Determination of thermochemical parameters // Journal of the American Chemical Society. — 1998. — Т. 120, №. 11. — С. 2664-2665.
8. Najjar F., André-Barrès C., Baltas M., Lacaze-Dufaure C., Magri D. C., Workentin M. S., Tzedakis T. Electrochemical Reduction of G3-Factor Endoperoxide and Its Methyl Ether: Evidence for a Competition between Concerted and Stepwise Dissociative Electron Transfer // Chemistry-A European Journal. — 2007. — Т. 13, №. 4. — С. 1174-1179.
9. Donkers R. L., Workentin M. S. Elucidation of the electron transfer reduction mechanism of anthracene endoperoxides // Journal of the American Chemical Society. — 2004. — Т. 126, №. 6. — С. 1688-1698.

10. Donkers R. L., Workentin M. S. First determination of the standard potential for the dissociative reduction of the antimalarial agent artemisinin // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 1998. — T. 102, №. 21. — C. 4061-4063.
11. Donkers R. L., Workentin M. S. Kinetics of dissociative electron transfer to ascaridole and dihydroascaridole—Model bicyclic endoperoxides of biological relevance // *Chemistry-A European Journal*. — 2001. — T. 7, №. 18. — C. 4012-4020.
12. Magri D. C., Donkers R. L., Workentin M. S. Kinetics of the photoinduced dissociative electron transfer reduction of the antimalarial endoperoxide, Artemisinin // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. — 2001. — T. 138, №. 1. — C. 29-34.
13. Donkers R. L., Maran F., Wayner D. D., Workentin M. S. Kinetics of the reduction of dialkyl peroxides. New insights into the dynamics of dissociative electron transfer // *Journal of the American chemical society*. — 1999. — T. 121, №. 31. — C. 7239-7248.
14. Magri D. C., Workentin M. S. Model dialkyl peroxides of the Fenton mechanistic probe 2-methyl-1-phenyl-2-propyl hydroperoxide (MPPH): kinetic probes for dissociative electron transfer // *Organic & biomolecular chemistry*. — 2003. — T. 1, №. 19. — C. 3418-3429.
15. Donkers R. L., Tse J., Workentin M. S. O-Neophyl-type 1, 2-phenyl rearrangement initiated by electron transfer: development of kinetic probes of dissociative electron transfer // *Chemical Communications*. — 1999. — №. 2. — C. 135-136.
16. Maran F., Workentin M. Dissociative electron transfer // *The Electrochemical Society interface*. — 2002. — T. 11, №. 4. — C. 44.
17. Stringle D. L. B., Campbell R. N., Workentin M. S. Radical anion chain process initiated by a dissociative electron transfer to a monocyclic endoperoxide // *Chemical Communications*. — 2003. — №. 11. — C. 1246-1247.
18. Magri D. C., Workentin M. S. A radical-anion chain mechanism following dissociative electron transfer reduction of the model prostaglandin endoperoxide, 1, 4-diphenyl-2, 3-dioxabicyclo [2.2. 1] heptane // *Organic & Biomolecular Chemistry*. — 2008. — T. 6, №. 18. — C. 3354-3361.

19. Magri D. C., Workentin M. S. A Radical-Anion Chain Mechanism Initiated by Dissociative Electron Transfer to a Bicyclic Endoperoxide: Insight into the Fragmentation Chemistry of Neutral Biradicals and Distonic Radical Anions // *Chemistry-A European Journal*. — 2008. — T. 14, №. 6. — C. 1698-1709.

20. Stringle D. L. B., Magri D. C., Workentin M. S. Efficient Homogeneous Radical-Anion Chain Reactions Initiated by Dissociative Electron Transfer to 3, 3, 6, 6-Tetraaryl-1, 2-dioxanes // *Chemistry-A European Journal*. — 2010. — T. 16, №. 1. — C. 178-188.

21. Syroeshkin M. A. et al. Electrochemically initiated transformation of 4-nitrophenylhydroxylamine into 4, 4'-dinitroazobenzene // *Mendeleev Communications*. — 2011. — T. 21, №. 1. — C. 26-28.

22. Mendkovich A. S. et al. Electroreduction mechanism of N-arylhydroxylamines in aprotic solvents: N-(4-nitrophenyl) hydroxylamine // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. — 2014. — T. 728, — C. 60-65.

23. Mendkovich, A. S., Syroeshkin, M. A., Nasybullina, D. V., Mikhailov, M. N., Gulyai, V. P., & Rusakov, A. I. Electroreduction mechanism of N-phenylhydroxylamines in aprotic solvents: N-(2-nitrophenyl)-and N-(3-nitrophenyl) hydroxylamines // *Electrochimica Acta*. — 2017. — T. 238. — C. 9-20.

24. Mendkovich, A. S., Syroeshkin, M. A., Mikhalechenko, L. V., Mikhailov, M. N., Rusakov, A. I., Gul'tyai, V. P. Integrated study of the dinitrobenzene electroreduction mechanism by electroanalytical and computational methods // *International Journal of Electrochemistry*. — 2011. — T. 2011, №. 1. — C. 346043.

25. Syroeshkin, M. A., Mendkovich, A. S., Mikhalechenko, L. V. E., Rusakov, A. I. I., Gul'tyai, V. P. Self-protonation upon the electroreduction of 2-and 4-nitrophenylhydroxylamines in aprotic media // *Mendeleev Communications*. — 2009. — T. 19, №. 5. — C. 258-259.

26. M. A. Syroeshkin, I. B. Krylov, A. M. Hughes, I. V. Alabugin, D. V. Nasybullina, M. Yu. Sharipov, V. P. Gulyai, A. O. Terent'ev. Electrochemical behavior of N-oxyphthalimides: Cascades initiating self-sustaining catalytic reductive N—O bond cleavage // *Journal of Physical Organic Chemistry*. — 2017. — T. 30, №. 9. — C. e3744.

27. Mendkovich, A. S., Syroeshkin, M. A., Mitina, K. R., Mikhailov, M. N., Gulyai, V. P., & Pechennikov, V. M. Bond cleavage in hydroxyl derivatives initiated by electron transfer: electroreduction of 9H, 9'H-bifluorene-9, 9'-diol // *Mendeleev Communications*. — 2017. — T. 27, №. 6. — C. 580-582.

28. A. S. Mendkovich, D. V. Ranchina, M. A. Syroeshkin, D. V. Demchuk, M. N. Mikhailov, M. N. Elinson, V. P. Gul'tyail, A. I. Rusakov. Mechanism of Electroreduction of the Henry Reaction Products. Electrochemically Initiated Degradation of 1-Phenyl-2-Nitroethanol // *Acta Chimica Slovenica*. — 2014. — T. 61, №. 2.

29. Dell'Erba, C., Houmam, A., Novi, M., Petrillo, G., & Pinson, J. Very fast, in-cage, recombination of a radical with a nucleophile. Arylazo sulfides in SRN1 aromatic nucleophilic substitutions // *The Journal of Organic Chemistry*. — 1993. — T. 58, №. 10. — C. 2670-2677

30. Brown H. C., Rao B. C. S. A new technique for the conversion of olefins into organoboranes and related alcohols // *Journal of the American Chemical Society*. — 1956. — T. 78, №. 21. — C. 5694-5695.

31. Brown H. C., Korytnyk W. Hydroboration. IV. A study of the relative reactivities of representative functional groups toward diborane // *Journal of the American Chemical Society*. — 1960. — T. 82, №. 15. — C. 3866-3869.

32. Brown H. C. Organoborane-carbon monoxide reactions. Synthesis of carbon structures // *Accounts of Chemical Research*. — 1969. — T. 2, №. 3. — C. 65-72.

33. Brown H. C. From little acorns to tall oaks: from boranes through organoboranes // *Science*. — 1980. — T. 210, №. 4469. — C. 485-492.

34. Brown H. C., Rao B. C. S. Hydroboration. I. The reaction of olefins with sodium borohydride-aluminum chloride. A convenient route to organoboranes and the anti-Markownikoff hydration of olefins // *Journal of the American Chemical Society*. — 1959. — T. 81, №. 24. — C. 6423-6428.

35. Brown H. C., Kramer G. W., Levy A. B. et al. Organic syntheses via boranes. — 1975. — 370 c.

36. Miyaura N., Suzuki A. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds // *Chemical reviews*. — 1995. — T. 95, №. 7. — C. 2457-2483.

37. Lam P. Y., Clark C. G., Saubern S., Adams J., Winters M. P., Chan D. M., Combs A. New aryl/heteroaryl C–N bond cross-coupling reactions via arylboronic acid/cupric acetate arylation // *Tetrahedron Letters*. — 1998. — T. 39, №. 19. — C. 2941-2944.
38. Lennox A. J. J., Lloyd-Jones G. C. Selection of boron reagents for Suzuki-Miyaura coupling // *Chemical Society Reviews*. — 2014. — T. 43, №. 1. — C. 412-443.
39. Brown D. G., Bostrom J. Analysis of past and present synthetic methodologies on medicinal chemistry: where have all the new reactions gone? Miniperspective // *Journal of medicinal chemistry*. — 2016. — T. 59, №. 10. — C. 4443-4458.
40. Geier, S. J., Vogels, C. M., Melanson, J. A., & Westcott, S. A. The transition metal-catalysed hydroboration reaction // *Chemical Society Reviews*. — 2022. — T. 51, №. 21. — C. 8877-8922.
41. Tamang S. R., Findlater M. Iron catalyzed hydroboration of aldehydes and ketones // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2017. — T. 82, №. 23. — C. 12857-12862.
42. Lau S., Provis-Evans C. B., James A. P., Webster R. L. Hydroboration of aldehydes, ketones and CO₂ under mild conditions mediated by iron (III) salen complexes // *Dalton Transactions*. — 2021. — T. 50, №. 31. — C. 10696-10700.
43. Vasilenko V., Blasius C. K., Gade L. H. One-pot sequential kinetic profiling of a highly reactive manganese catalyst for ketone hydroboration: leveraging σ -bond metathesis via alkoxide exchange steps // *Journal of the American Chemical Society*. — 2018. — T. 140, №. 29. — C. 9244-9254.
44. Bagherzadeh S., Mankad N. P. Extremely efficient hydroboration of ketones and aldehydes by copper carbene catalysis // *Chemical Communications*. — 2016. — T. 52, №. 19. — C. 3844-3846.
45. Afandiyeva M., Kadam A. A., Wu X., Brennessel W. W., Kennedy C. R. Synthesis, structure, and hydroboration reactivity of anionic nickel (0) complexes supported by bidentate NHC-pyridone ligands // *Organometallics*. — 2022. — T. 41, №. 21. — C. 3014-3023.

46. Hossain I., Schmidt J. A. R. Nickel (II) Catalyzed Hydroboration: A Route to Selective Reduction of Aldehydes and N-Allylimines // *European Journal of Inorganic Chemistry*. — 2020. — T. 2020, №. 19. — C. 1877-1884.
47. Zhao Z., Liu J., Tung C. H., Wang W. Nickel-catalyzed cooperative BH bond activation for hydroboration of N-heteroarenes, ketones and imines // *Chinese Chemical Letters*. — 2023. — T. 34, №. 10. — C. 108293.
48. Krupa B., Szyling J., Walkowiak J. Pt (PPh₃)₄ and Pt (PPh₃)₄@ IL catalyzed hydroboration of ketones // *Scientific Reports*. — 2023. — T. 13, №. 1. — C. 20237.
49. Kaithal A., Chatterjee B., Gunanathan C. Ruthenium catalyzed selective hydroboration of carbonyl compounds // *Organic Letters*. — 2015. — T. 17, №. 19. — C. 4790-4793.
50. Sarkar N., Mahato M., Nembenna S. Palladium-Catalyzed Selective Reduction of Carbonyl Compounds // *European Journal of Inorganic Chemistry*. — 2020. — T. 2020, №. 23. — C. 2295-2301.
51. Mahato S., Rawal P., Devadkar A. K., Joshi M., Choudhury A. R., Biswas B., Panda T. K. Hydroboration and reductive amination of ketones and aldehydes with HBpin by a bench stable Pd (II)-catalyst // *Organic & Biomolecular Chemistry*. — 2022. — T. 20, №. 5. — C. 1103-1111.
52. Liu P., Feng X. J., He R. Salen and half-salen palladium (II) complexes: Synthesis, characterization and catalytic activity toward Suzuki-Miyaura reaction // *Tetrahedron*. — 2010. — T. 66, №. 3. — C. 631-636.
53. Bazkiaei A. R., Findlater M., Gordon A. E. V. Applications of catalysis in hydroboration of imines, nitriles, and carbodiimides // *Organic & Biomolecular Chemistry*. — 2022. — T. 20, №. 18. — C. 3675-3702.
54. Marciniec B. Functionalisation and cross-linking of organosilicon polymers // *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*. — 2009. — C. 159-189.
55. Marciniec B., Maciejewski H., Pawluć P. Hydrosilylation of carbon-carbon multiple bonds-application in synthesis and materials science // *Organosilicon compounds*. — 2017. — C. 169-217.

56. Nakajima Y., Shimada S. Hydrosilylation reaction of olefins: recent advances and perspectives // RSC advances. — 2015. — T. 5, №. 26. — C. 20603-20616.
57. Chen M., Chen P., Ji Z., Yu M., Tan J., Fu B., Zhu X. Recyclable TPA-modified MIL-88-supported ionic Pt as a highly efficient catalyst for alkene hydrosilylation // ACS omega. — 2023. — T. 8, №. 14. — C. 13323-13331.
58. Royo B. Recent advances in catalytic hydrosilylation of carbonyl groups mediated by well-defined first-row late transition metals // Advances in Organometallic Chemistry. — 2019. — T. 72. — C. 59-102.
59. Sommer L.H., Pietrusza E.W., Whitmore F.C. Peroxide-Catalyzed Addition of Trichlorosilane To 1-Octene // Journal of the American Chemical Society. — 1947. — T. 69, № 1. — C. 188-188.
60. Merten, H. and Gilman, H. Merten H., Gilman H. Some Long-chained Organosilicon Compounds // Journal of the American Chemical Society. — 1954. — T. 76, №. 22. — C. 5798-5799.
61. Pike R. A. Base-Catalyzed Additions of Trichlorosilane to Hydrocarbon Olefins // The Journal of Organic Chemistry. — 1962. — T. 27, № 6. — C. 2186-90.
62. Chalk A. J., Harrod J. F. Homogeneous catalysis. II. the mechanism of the hydrosilation of olefins catalyzed by group VIII metal complexes1 // Journal of the American Chemical Society. — 1965. — T. 87, №. 1. — C. 16-21.
63. Auner, N., & Weis, J. (Eds.). Organosilicon Chemistry III: From Molecules to Materials. — John Wiley & Sons, 2008. — 715 c.
64. Lewis K. M., Couderc S. 1946 and the Early History of Hydrosilylation //Molecules. — 2022. — T. 27, №. 14. — C. 4341.
65. Speier J. L., Webster J. A., Barnes G. H. The addition of silicon hydrides to olefinic double bonds. Part II. The use of group VIII metal catalysts // Journal of the American Chemical Society. — 1957. — T. 79, №. 4. — C. 974-979.
66. Патент № 3715334 США, C07F7/08. Platinum-vinylsiloxanes: US 3715334: заявл. 27.11.1970: опубл. 06.02.1973 / Karstedt B.; заявитель General Electric Co. (USA). — 8 с.

67. Sakaki S., Sumimoto M., Fukuhara M., Sugimoto M., Fujimoto H., Matsuzaki S. Why Does the Rhodium-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes Take Place through a Modified Chalk–Harrod Mechanism? A Theoretical Study // *Organometallics*. — 2002. — T. 21, №. 18. — C. 3788-3802.
68. Meister T. K., Riener K., Gigler P., Stohrer J., Herrmann W. A., & Kühn F. E. Platinum Catalysis Revisited □ Unraveling Principles of Catalytic Olefin Hydrosilylation // *ACS catalysis*. — 2016. — T. 6, №. 2. — C. 1274-1284.
69. B. Marciniec. *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*. — Oxford: Pergamon Press, 1992. — 754 c.
70. Zhang X., Fang J., Cai C., Lu G. Recent advances in synthesis of organosilicons via radical strategies // *Chinese Chemical Letters*. — 2021. — T. 32, №. 4. — C. 1280-1292.
71. Chen S., Gao M., He X., Shen X. Photo-induced ring-maintaining hydrosilylation of unactivated alkenes with hydrosilacyclobutanes // *Nature Communications*. — 2025. — T. 16, №. 1. — C. 1-10.
72. Radchenko A. V., Ganachaud F. Photocatalyzed hydrosilylation in silicone chemistry // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — 2022. — T. 61, №. 23. — C. 7679-7698.
73. Zhou R., Goh Y. Y., Liu H., Tao H., Li L., Wu J. Visible-Light-Mediated Metal-Free Hydrosilylation of Alkenes through Selective Hydrogen Atom Transfer for Si-H Activation // *Angewandte Chemie*. — 2017. — T. 129, №. 52. — C. 16848-16852.
74. Hofmann R. J., Vlatković M., Wiesbrock F. Fifty years of hydrosilylation in polymer science: a review of current trends of low-cost transition-metal and metal-free catalysts, non-thermally triggered hydrosilylation reactions, and industrial applications // *Polymers*. — 2017. — T. 9, №. 10. — C. 534.
75. Farmer E. H. Certain fundamental concepts relating to non-polar mechanisms in olefinic systems // *Journal of the Society of Chemical Industry*. — 1947. — T. 66, №. 3. — C. 86-93.

76. Troegel D., Stohrer J. Recent advances and actual challenges in late transition metal catalyzed hydrosilylation of olefins from an industrial point of view // *Coordination Chemistry Reviews*. — 2011. — T. 255, №. 13-14. — C. 1440-1459.
77. Brook M. A. Functional silicone oils and elastomers: new routes lead to new properties // *Chemical Communications*. — 2023. — T. 59, №. 86. — C. 12813-12829.
78. Rappoport Z., Apeloig Y. *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Volume 3. — John Wiley & Sons, 2001. — T. 3.
79. Ojima I., Nihonyanagi M., Nagai Y. Rhodium complex catalysed hydrosilylation of carbonyl compounds // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. — 1972. — №. 16. — C. 938a-938a.
80. Schneider N., Finger M., Haferkemper C., Bellemin-Laponnaz S., Hofmann P., Gade L. H. Multiple Reaction Pathways in Rhodium-Catalyzed Hydrosilylations of Ketones // *Chemistry-A European Journal*. — 2009. — T. 15, №. 43. — C. 11515-11529.
81. Uvarov V. M., de Vekki D. A. Recent progress in the development of catalytic systems for homogenous asymmetric hydrosilylation of ketones // *Journal of Organometallic Chemistry*. — 2020. — T. 923. — C. 121415.
82. Lukin R. Y., Kuchkaev A. M., Sukhov A. V., Bekmukhamedov G. E., Yakhvarov D. G. Platinum-catalyzed hydrosilylation in polymer chemistry // *Polymers*. — 2020. — T. 12, №. 10. — C. 2174.
83. Mirza-Aghayan M., Boukherroub R., Rahimifard M. Efficient method for the reduction of carbonyl compounds by triethylsilane catalyzed by PdCl₂ // *Journal of Organometallic Chemistry*. — 2008. — T. 693, №. 24. — C. 3567-3570.
84. Tuokko S., Pihko P. M. Palladium on charcoal as a catalyst for stoichiometric chemo- and stereoselective hydrosilylations and hydrogenations with triethylsilane // *Organic Process Research & Development*. — 2014. — T. 18, №. 12. — C. 1740-1751.
85. Benohoud M., Tuokko S., Pihko P. M. Stereoselective hydrosilylation of enals and enones catalysed by palladium nanoparticles // *Chemistry-A European Journal*. — 2011. — T. 17, №. 30. — C. 8404-8413.

86. Tuokko S., Honkala K., Pihko P. M. Pd/C-catalyzed hydrosilylation of enals and enones with triethylsilane: conformer populations control the stereoselectivity // *ACS Catalysis*. — 2017. — T. 7, №. 1. — C. 480-493.

87. Tafazolian, H., Yoxtheimer, R., Thakuri, R. S., & Schmidt, J. A. Selective hydrosilylation of alkynes and ketones: contrasting reactivity between cationic 3-iminophosphine palladium and nickel complexes // *Dalton Transactions*. — 2017. — T. 46, №. 16. — C. 5431-5440.

88. Tafazolian H., Schmidt J. A. R. Highly efficient regioselective hydrosilylation of allenes using a [(3IP) Pd (allyl)] OTf catalyst; first example of allene hydrosilylation with phenyl-and diphenylsilane // *Chemical Communications*. — 2015. — T. 51, №. 27. — C. 5943-5946.

89. Chatterjee B., Gunanathan C. Ruthenium catalyzed selective hydrosilylation of aldehydes // *Chemical Communications*. — 2014. — T. 50, №. 7. — C. 888-890.

90. Park S., Brookhart M. Hydrosilylation of carbonyl-containing substrates catalyzed by an electrophilic η^1 -silane iridium (III) complex // *Organometallics*. — 2010. — T. 29, №. 22. — C. 6057-6064.

91. Yates R. L. Photoactivated homogeneous catalytic hydrosilylation of carbonyl compounds // *Journal of Catalysis*. — 1982. — T. 78, №. 1. — C. 111-115.

92. Toh C. K., Sum Y. N., Fong W. K., Ang S. G., Fan W. Y. Catalytic Hydrosilylation of Carbonyls via Re (CO) 5Cl Photolysis // *Organometallics*. — 2012. — T. 31, №. 10. — C. 3880-3887.

93. Chakraborty S., Krause J. A., Guan H. Hydrosilylation of aldehydes and ketones catalyzed by nickel PCP-pincer hydride complexes // *Organometallics*. — 2009. — T. 28. — №. 2. — C. 582-586.

94. Antonio Fernandez J., Manuel Garcia J., Ríos P., Rodríguez A. Hydrosilylation of carbonyl compounds catalyzed by a nickel complex bearing a PBP ligand // *European Journal of Inorganic Chemistry*. — 2021. — T. 2021, №. 29. — C. 2993-2998.

95. Díez-González S., Kaur H., Zinn F. K., Stevens E. D., Nolan S. P. A simple and efficient copper-catalyzed procedure for the hydrosilylation of hindered and

functionalized ketones // The Journal of Organic Chemistry. — 2005. — T. 70, №. 12. — C. 4784-4796.

96. Issenhuth J.-T., Notter F.-P., Dagorne S., Dedieu A., Bellemin-Laponnaz S. Mechanistic Studies on the Copper-Catalyzed Hydrosilylation of Ketones // European Journal of Inorganic Chemistry. — 2010. — № 4. — C. 529-541.

97. Gathy T., Peeters D., Leyssens T. Mechanism of ketone hydrosilylation by Cu(I) catalysts: a theoretical study // Journal of Organometallic Chemistry. — 2009. — T. 694, № 24. — C. 3943-3950.

98. Vergote T., Nahra F., Riant O., Leyssens T. Mechanistic insight into the (NHC) copper(I)-catalyzed hydrosilylation of ketones // Organometallics. — 2014. — T. 33, № 8. — C. 1953-1963.

99. Sharma A., Shalima T., Sinha A. K., Ghosh P. An aryl diimine cobalt(I) catalyst for carbonyl hydrosilylation // Chemical Communications. — 2022. — T. 58, № 77. — C. 10793-10796.

100. Raya-Baron A., Ona-Burgos P., Fernandez I. Iron-catalyzed homogeneous hydrosilylation of ketones and aldehydes: advances and mechanistic perspective // ACS Catalysis. — 2019. — T. 9, № 6. — C. 5400-5417.

101. Enthaler S., Junge K., Beller M., Plietker B. Iron Catalysis in Organic Chemistry. — Weinheim: Wiley-VCH, 2008. — 418 p.

102. Yang J., Tilley T. D. Efficient hydrosilylation of carbonyl compounds with the simple amide catalyst $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ // Angewandte Chemie International Edition. — 2010. — T. 49, № 52. — C. 10186-10188.

103. Wekesa F. S., Pandarus V., Zargarian D., Simonneau A., Beller M., Sortais J.-B. Iron-catalyzed hydrosilylation of aldehydes and ketones under solvent-free conditions // Organometallics. — 2015. — T. 34, № 20. — C. 5051-5056.

104. Schlichter P., Werlé C. The rise of manganese-catalyzed reduction reactions // Synthesis. — 2022. — T. 54, № 3. — C. 517-534.

105. Gulyaeva E. S., Filonenko G. A., Pidko E. A. Towards ligand simplification in manganese-catalyzed hydrogenation and hydrosilylation processes // Coordination Chemistry Reviews. — 2022. — T. 458. — C. 214421.

106. Yang X., Wang C. Manganese-catalyzed hydrosilylation reactions // Chemistry — An Asian Journal. — 2018. — T. 13, № 17. — C. 2307-2315.
107. Weber S., Stahl T., Wicker G., Rösler S., Elangovan S., Junge K., Beller M. Reduction of carbonyl compounds via hydrosilylation catalyzed by well-defined PNP-Mn(I) hydride complexes // Monatshefte für Chemie — Chemical Monthly. — 2021. — T. 152, № 6. — C. 635-639.
108. Cruz T. F. C., Veiros L. F., Gomes P. T. Hydrosilylation of aldehydes and ketones catalyzed by a 2-iminopyrrolyl alkyl-manganese(II) complex // Inorganic Chemistry. — 2021. — T. 61, № 2. — C. 1195-1206.
109. Boone C., Korobkov I., Nikonov G. I. Unexpected role of zinc hydride in catalytic hydrosilylation of ketones and nitriles // ACS Catalysis. — 2013. — T. 3, № 10. — C. 2336-2340.
110. Sharma A., So S., Kim J. H., MacMillan S. N., Baik M. H., Trovitch R. J. An aryl diimine cobalt (i) catalyst for carbonyl hydrosilylation // Chemical Communications. — 2022. — T. 58, №. 77. — C. 10793-10796.
111. Артамкина Г. А., Белецкая И. П. Расщепление связи углерод-углерод в карбонильных соединениях и спиртах под действием оснований // Успехи химии. — 1987. — Т. 56, № 10. — С. 1717-1752.
112. Huh C., Kang C. H., Lee H. W., Nakamura H., Mishima M., Tsuno Y., Yamataka H. Thermodynamic Stabilities and Resonance Demand of Aromatic Radical Anions in the Gas Phase // Bulletin of the Chemical Society of Japan. — 1999. — T. 72. — C. 1083-1091.
113. Grimsrud E. P., Caldwell G., Chowdhury S., Kebarle P. Electron affinities from electron-transfer equilibria: $A^- + B = A + B$ // Journal of the American Chemical Society. — 1985. — T. 107. — C. 4627-4634.
114. Chen E. C. M., Wentworth W. E. Determination of molecular electron affinities using the electron capture detector in the pulse sampling mode at steady state // The Journal of Physical Chemistry. — 1983. — T. 87, №. 1. — C. 45-49.
115. Egorov M. P., Jouikov V. V., Nikolaevskaya E. N., Syroeshkin M. A. Germanium-centered ion radicals // In: Lee V. Ya. (Ed.) Organogermanium Compounds:

Theory, Experiment, and Applications. — Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2023. — P. 507-559.

116. Syroeshkin M. A., Mikhailov M. N., Mendkovich A. S., Rusakov A. I. On the multiplicity of cathodically generated dianions of dinitrobenzenes // Russian Chemical Bulletin, International Edition. — 2009. — T. 58. — C. 41-46.

117. Mendkovich A. S., Syroeshkin M. A., Ranchina D. V., Mikhailov M. N., Gulyai V. P., Rusakov A. I. Electroreduction mechanism of N-arylhydroxylamines in aprotic solvents: N-(4-nitrophenyl) hydroxylamine // Journal of Electroanalytical Chemistry. — 2014. — T. 728. — C. 60-65.

118. Mendkovich A. S., Syroeshkin M. A., Nasybullina D. V., Mikhailov M. N., Gulyai V. P., Rusakov A. I. Electroreduction mechanism of N-phenylhydroxylamines in aprotic solvents: N-(2-nitrophenyl)-and N-(3-nitrophenyl) hydroxylamines // Electrochimica Acta. — 2017. — T. 238. — C. 9-20.

119. Kako M., Takada H., Nakadaira Y. Electron-transfer reaction of 1,2-disila-3,5-cyclohexadienes // Tetrahedron Letters. — 1997. — T. 38. — C. 3525-3528.

120. Mochida K., Akazawa M., Fujitsuka M., Watanabe A., Ito O. Photoinduced electron transfer from tetraphenyl-substituted 1,2-digermacyclohexa-3,5-dienes and related compounds to C₆₀ // Bulletin of the Chemical Society of Japan. — 1997. — T. 70. — C. 2249-2254.

121. Li Q. Electrochemical reduction of oxygen. DPhil Thesis. — Oxford University, UK, 2014. — 112 p.

122. Mohammad M., Khan A. Y., Subhani M. S., Bibi N., Ahmad S., Saleemi S. Kinetics and electrochemical studies on superoxide // Research on Chemical Intermediates. — 2001. — T. 27, № 3. — C. 259-267.

123. Elgrishi N., Rountree K. J., McCarthy B. D., Rountree E. S., Eisenhart T. T., Dempsey J. L. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry // Journal of Chemical Education. — 2018. — T. 95, № 2. — C. 197-206.

124. Gilman H., Wu T. C. Cleavage of the silicon-silicon bond in hexaphenyldisilane // Journal of the American Chemical Society. — 1951. — T. 73. — C. 4031-4033.

125. Fattakhova D. S., Jouikov V. V., Voronkov M. G. Electrochemical oxygenation of diorganyldichlorosilanes: a novel route to generation of diorganylsilanones // *Journal of Organometallic Chemistry*. — 2000. — T. 613. — C. 170-176.
126. Weigend F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2006. — T. 8. — C. 1057-1065.
127. Rádl S. 1,2,4-Triazoline-3,5-Diones // *Advances in heterocyclic chemistry*. — Academic Press, 1996. — T. 67. — C. 119-205.
128. Borhani D. W., Greene F. D. Triazolinediones. Conversion to deaza dimers by electron-transfer catalysis. A possible radical anion Diels-Alder reaction // *The Journal of Organic Chemistry*. — 1986. — T. 51, №. 9. — C. 1563-1570.
129. Tay N. E. S., Lehnher D., Rovis T. Photons or electrons? A critical comparison of electrochemistry and photoredox catalysis for organic synthesis // *Chemical reviews*. — 2021. — T. 122, №. 2. — C. 2487-2649.
130. Costentin C., Savéant J. M. Dimerization of electrochemically generated ion radicals: mechanisms and reactivity factors // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. — 2004. — T. 564. — C. 99-113.
131. Puglisi V. J., Bard A. J. Electrohydrodimerization Reactions: II. Rotating Ring-Disk Electrode, Voltammetric and Coulometric Studies of Dimethyl Fumarate, Cinnamionitrile, and Fumaronitrile // *Journal of the Electrochemical Society*. — 1972. — T. 119, №. 7. — C. 829.
132. Amatore C., Saveant J. M. Mechanism and kinetic characteristics of the electrochemical reduction of carbon dioxide in media of low proton availability // *Journal of the American Chemical Society*. — 1981. — T. 103, №. 17. — C. 5021-5023.
133. Mendkovich A. S., Rusakov A. I. Consideration of electrochemical dimerization reactions in terms of the perturbation molecular orbital theory: Part II. Determination of the parameters of the correlation equation // *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*. — 1986. — T. 209, №. 1. — C. 43-56.
134. El-Agamey, A.; Melø, T.B.; Razi Naqvi, K.; El-Hagrasy, M.A.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. J. Laser flash photolytic generation of radical ions of carotenoids in organic

solvents. Studies of their subsequent fates, including formation of stable carotenoid sigma dimer radical anion (CAR) 2- // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. — 2022. — T. 425. — C. 113707.

135. Yi H., Jutand A., Lei A. Evidence for the interaction between t BuOK and 1, 10-phenanthroline to form the 1, 10-phenanthroline radical anion: a key step for the activation of aryl bromides by electron transfer // *Chemical Communications*. — 2015. — T. 51, №. 3. — C. 545-548.

136. Barham J. P., Coulthard G., Emery K. J., Doni E., Cumine F., Nocera G., Murphy J. A. KO t Bu: a privileged reagent for electron transfer reactions? // *Journal of the American Chemical Society*. — 2016. — T. 138, №. 23. — C. 7402-7410.

137. Wightman R. M., Cockrell J. R., Murray R. W., Burnett J. N., Jones S. B. Protonation kinetics and mechanism for 1, 8-dihydroxyanthraquinone and anthraquinone anion radicals in dimethylformamide solvent // *Journal of the American Chemical Society*. — 1976. — T. 98, №. 9. — C. 2562-2570.

138. Gallardo I., Guirado, G., Marquet J., Vilà N. Evidence for a π Dimer in the Electrochemical Reduction of 1, 3, 5-Trinitrobenzene: A Reversible N₂-Fixation System // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2007. — T. 46, №. 8. — C. 1321-1325.

139. Parker V. D. The study of reactive intermediates by electrochemical methods // *Advances in Physical Organic Chemistry*. — 1983. — T. 19. — C. 131-222.

140. Mendkovich A. S., Gulyai V. P. Consideration of electrochemical dimerization reactions in terms of the perturbation molecular orbital theory: Part I. General // *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*. — 1984. — T. 169, №. 1-2. — C. 1-7.

141. Amdursky N. Long range electron transfer and proton transfer in biology: What do we know and how does it work? // *Current Opinion in Electrochemistry*. — 2024. — T. 47. — C. 101551.

142. Müller A., Ratajczak H., Junge W., Diemann E. Electron and proton transfer in chemistry and biology. — Weinheim: VCH, 1992. — 394 c.

143. Péter Á., Agasti S., Knowles O., Pye E., Procter D. J. Recent advances in the chemistry of ketyl radicals // Chemical Society Reviews. — 2021. — T. 50, №. 9. — С. 5349-5365.

144. L.D. de Almeida, H. Wang, K. Junge, X. Cui, M. Beller. Recent advances in catalytic hydrosilylations: developments beyond traditional platinum catalysts // Angewandte Chemie International Edition. — 2021. — T. 60, №. 2. — С. 550-565.

145. P.G. Shangin, A.Ya. Akyeva, D.M. Vakhrusheva, M.E. Minyaev, B.N. Mankaev, V.A. Balycheva, A.V. Lalov, M.P. Egorov, S.S. Karlov, M.A. Syroeshkin. The Role of Ligands in Oxidative Addition Chemistry of Low-Valent Main Group Derivatives: Not Only Stabilization but Also Activation // Organometallics. — 2023. — T. 42, №. 18. — С. 2541-2548.

146. C. Zhu, N.W.J. Ang, T.H. Meyer, Y. Qiu, L. Ackermann. Organic electrochemistry: molecular syntheses with potential // ACS central science. — 2021. — T. 7, №. 3. — С. 415-431.

147. SpecialChem: the material selection platform // Saskine 5640 [Электронный ресурс] // URL: <https://cosmetics.specialchem.com/product/i-sachem-saskine-5640> (дата обращения: 01.06.2025).

148. Sigma-Aldrich // Safety Data Sheet: product 426288 [Электронный ресурс] // URL: <https://www.sigmaaldrich.com/RU/en/sds/sial/426288> (дата обращения: 01.06.2025).

149. I.V. Alabugin, P. Eckhardt, K.M. Christopher, T. Opatz. The photoredox paradox: electron and hole upconversion as the hidden secrets of photoredox catalysis // Journal of the American Chemical Society. — 2024. — T. 146, №. 40. — С. 27233-27254.

150. B.K. Chabuka, I.V. Alabugin. Hole catalysis of cycloaddition reactions: how to activate and control oxidant upconversion in radical-cationic diels-alder reactions // Journal of the American Chemical Society. — 2023. — T. 145, №. 35. — С. 19354-19367.

151. V.A. Balycheva, A.Ya. Akyeva, E.A. Saverina, P.G. Shangin, I.V. Krylova, V.A. Korolev, M.P. Egorov, I.V. Alabugin, M.A. Syroeshkin. Electron upconversion in

reactions of 1, 2, 4-triazoline-3, 5-dione // Russian Chemical Bulletin. — 2022. — T. 71, №. 8. — C. 1614-1625.

152. V.A. 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 // The Journal of Physical Chemistry C. — 2024. — T. 128, №. 11. — C. 4581-4599.

153. Perrin D. D., Armarego W. L. F., Perrin D. R. Purification of Laboratory Chemicals. — Oxford, New York: Pergamon Press, 1980. — 568 c.

154. Neese F. The ORCA program system // Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. — 2012. — T. 2, №. 1. — C. 73-78.

155. Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0 // Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. — 2018. — T. 8, №. 1. — C. e1327.

156. Neese F. et al. The ORCA quantum chemistry program package // The Journal of chemical physics. — 2020. — T. 152, №. 22.

157. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // The Journal of chemical physics. — 1999. — T. 110, №. 13. — C. 6158-6170.

158. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2005. — T. 7, №. 18. — C. 3297-3305.

159. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // The Journal of chemical physics. — 2010. — T. 132, №. 15.

160. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // Journal of computational chemistry. — 2011. — T. 32, №. 7. — C. 1456-1465.

161. Neese F., Wennmohs F., Hansen A., Becker U. Efficient, approximate and parallel Hartree-Fock and hybrid DFT calculations. A 'chain-of-spheres' algorithm for the Hartree-Fock exchange // *Chemical Physics*. — 2009. — T. 356, №. 1-3. — C. 98-109.
162. Weigend F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn // *Physical chemistry chemical physics*. — 2006. — T. 8, №. 9. — C. 1057-1065.
163. Avogadro: An Open-Source Molecular Builder and Visualization Tool, version 1.2 [Электронный ресурс] // URL: <http://avogadro.cc/> (дата обращения: 10.08.2025).
164. Hanwell M.D., Curtis D.E., Lonie D.C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G.R. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform // *Journal of cheminformatics*. — 2012. — T. 4, №. 1. — C. 17.
165. Gomes G. d. P., Alabugin I. Stereoelectronic effects: Analysis by computational and theoretical methods // *Applied Theoretical Organic Chemistry*. — 2017. — C. 451-502.
166. A.V. Marenich, C.J. Cramer, D.G. Truhlar. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2009. — T. 113, №. 18. — C. 6378-6396.
167. K. Ishida, K. Morokuma, A. Komornicki. The intrinsic reaction coordinate. An ab initio calculation for $\text{HNC} \rightarrow \text{HCN}$ and $\text{H}^- + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4^- + \text{H}^-$ // *The Journal of Chemical Physics*. — 1977. — T. 66, №. 5. — C. 2153-2156.
168. Diffraction R. O. CrysAlisPro, version 1.171.41.106a. [Програмное обеспечение]. — Rigaku Oxford Diffraction, 2021.
169. Sheldrick G. M. SHELXT-Integrated space-group and crystal-structure determination // *Foundations of Crystallography*. — 2015. — T. 71, №. 1. — C. 3-8.
170. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Crystal Structure Communications*. — 2015. — T. 71, №. 1. — C. 3-8.
171. Dolomanov O. V. et al. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program // *Applied Crystallography*. — 2009. — T. 42, №. 2. — C. 339-341.

172. Bruker S. APEX-III, version 8.34A [Программное обеспечение]. — Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 2013 (обновл. 2019).

173. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G. M., Stalke D. J. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination // *Applied Crystallography*. — 2015. — T. 48, №. 1. — C. 3-10.

174. Tang B. Z., Zhan X.; Yu G., Lee P. P. S., Liu Y., Zhu D. Efficient blue emission from siloles // *Journal of Materials Chemistry*. — 2001. — T. 11, №. 12. — C. 2974-2978.

175. Nakadaira Y., Sakurai H. Synthesis and oxidation of 1, 1, 2, 2-tetramethyl-3, 4, 5, 6-tetraphenyl-1, 2-disila-3, 4-cyclohexadiene // *Journal of Organometallic Chemistry*. — 1973. — T. 47, №. 1. — C. 61-65.

176. Cookson R.C., Gupte S.S., Stevens I.D.R., Watts C.T. 4-Phenyl-1, 2, 4-Triazoline-3, 5-Dione: 3H-1, 2, 4-Triazole-3, 5 (4H)-dione, 4-phenyl- // *Organic Syntheses*. — 2003. — T. 51. — C. 121-121.