

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета Д 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН в составе д.х.н., чл.-корр. РАН Дильман А.Д. (председатель), д.х.н. Вацадзе С.З., д.х.н. Сухоруков А.Ю., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Вильман Виктории Александровны** *«Иницилируемые переносом электрона реакции разрыва (C-C, Si-Si) и образования (C-N, O-B, O-Si) химических связей»*, (научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Сыроешкин М.А.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия, установила:

Диссертационная работа Вильман В.А. *«Иницилируемые переносом электрона реакции разрыва (C-C, Si-Si) и образования (C-N, O-B, O-Si) химических связей»* посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

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

Концепция электрона-катализатора, которую предложили Armido Studer и Dennis P. Curran (*Nature Chem.*, **2014**, 6, 765), рассматривает электрон в качестве активного участника химических процессов, способного не только вступать в стехиометрические взаимодействия, но и инициировать каталитические циклы. Это позволяет снизить энергетические затраты и

сократить зависимость от дорогих и токсичных катализаторов на основе переходных металлов.

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

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

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

Таким образом, несмотря на наличие теоретических оснований для процессов, инициируемых переносом электрона, включающих апконверсию

электрона, дальнейшие исследования должны быть направлены на их экспериментальное подтверждение. В частности, взаимодействие анион-радикалов с гидридами представляет собой новую гипотезу, требующую проверки с целью подтверждения предполагаемого механизма или выявления ранее неописанных аспектов такого типа взаимодействий.

Целью работы:

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

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

радикальная реакция, сопровождающаяся количественным элиминированием диметилсиланона.

Экспериментально подтверждена ранее предсказанная высокая величина апконверсии электрона (50 ккал/моль) при восстановлении 1,2,4-триазилин-3,5-диона. В ходе иницируемого 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 электроиницируемых 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 C-C-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 электроинициирования, сопровождающегося гидроэлементацией. Электрон выступает эффективным катализатором реакций гидроборирования и гидросилилирования в реакции бензофенона с пинаколбораном и дифенилсиланом, борилирования и силилирования в реакциях 1,4-бензохинона с пинаколбораном и трифенилсиланом, а также образования силоксанов и бороксанов в реакциях молекулярного кислорода с пинаколбораном и трифенилсиланом.

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

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

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

Личный вклад автора. Личный вклад соискателя заключается в получении, выделении и очистке всех обсуждаемых в диссертации соединений, регистрации их ЯМР-спектров, записи вольтамперных кривых, съемке УФ-спектров и выполнении экспериментальной работы в перчаточном боксе. Автор производил поиск, анализ и обобщение

литературных данных, участвовал в постановке задач, обсуждении полученных результатов и написании статей.

Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к работам на соискание степени кандидата химических наук, и может быть представлена к защите по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Таким образом, соискатель имеет 22 публикации, в том числе 8 по теме диссертации. Из них **4 статей в журналах, рекомендованных ВАК**, (все по теме диссертации), 4 тезиса докладов на всероссийских и международных конференциях (все по теме диссертации).

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа «Иницируемые переносом электрона реакции разрыва (C-C, Si-Si) и образования (C-N, O-B, O-Si) химических связей» Вильман В.А. соответствует критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой. Экспертная комиссия рекомендует диссертационную работу Вильман В.А. к защите на диссертационном совете ИОХ РАН Д 24.1.092.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н., в.н.с. Куропатов В. А., Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук и д.х.н., член-корр. РАН Бермешев Максим Владимирович, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН) и ведущая организация (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук) выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Вильман В.А. по теме «Иницируемые переносом электрона реакции разрыва (C-C, Si-Si) и образования (C-N, O-B, O-Si) химических

связей» принято 17 декабря 2025 года на заседании диссертационного совета
Д 24.1.092.01.

член-корр. РАН, д.х.н. Дильман А.Д.

д.х.н. Вацадзе С.З.

д.х.н. Сухоруков А.Ю.

Подписи член-корр. РАН, д.х.н. Дильман А.Д., д.х.н. Вацадзе С.З., д.х.н.
Сухоруков А.Ю. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

17 декабря 2025 г.



И. К. Коршевец