

УДК 541.138.3;547.546;514.84

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АНИОН-РАДИКАЛОВ И ДИАНИОНОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (ОБЗОР)^{1, 2}

© 2023 г. А. С. Мендкович^а*, А. И. Русаков^б

^аИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

^бЯрославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия

*e-mail: asm@free.net

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.

После доработки 12.03.2023 г.

Принята к публикации 28.03.2023 г.

Проанализированы результаты экспериментальных и теоретических исследований реакций с участием π^* -анион-радикалов и π^* -дианионов. На примере трех, наиболее характерных для них, реакций рассмотрены основные факторы, определяющие реакционную способность этих частиц.

Ключевые слова: анион-радикалы, дианионы, электровосстановление, перенос электрона, квантово-химические расчеты, димеризация, протонирование, разрыв связи

DOI: 10.31857/S0424857023120071, EDN: QBSEHG

ВВЕДЕНИЕ

Термин ион-радикалы применительно к ионам с мультиплетностью, равной 2, был предложен Вейцем [1] в 1928 г. Интерес к ион-радикалам, имеющим отрицательный заряд, обусловлен тем, что они выступают в качестве высокореакционных интермедиатов в реакциях восстановления, нуклеофильного замещения, в разнообразных процессах образования и разрыва связи. В последние годы дополнительным стимулом интенсификации исследований в области химии анион-радикалов (АР) послужило то, что они, как было установлено, играют важную роль в метаболизме живых систем [2–4].

История исследований АР насчитывает более полутора сотен лет. Точно указать, когда было впервые зафиксировано образование АР органического соединения, довольно трудно. Приведенная в статье [5] ссылка на работу Лорана [6] (1836 г.), в которой наблюдалось образование ярко-синей окраски при реакциях превращения бензила, вряд ли можно трактовать как факт достоверного образования анион-радикальной частицы. В то же время не вызывает сомнения тот факт, что в литературе первые упоминания об АР как об особом типе частиц появляются только во второй половине XIX века. В частности, при опи-

сании разработанных в этот период методик синтеза органических соединений М. Бергло [7, 8] отмечал, что ряд ароматических соединений с расплавами щелочных металлов образуют окрашенные растворы, обладающие свойствами свободных радикалов. Интересно, что к этому моменту уже была известна реакция восстановительной димеризации [9], которая, как будет показана далее, оставалась в центре внимания исследователей ион-радикальных реакций и во все последующие десятилетия. Химия АР слишком обширна, чтобы описать и проанализировать все ее достижения в рамках одной обзорной статьи. Поэтому в данном обзоре мы ограничимся анализом работ, дающих наиболее полное представление о факторах, определяющих реакционную способность этих частиц в процессах образования и разрыва связи, а также теоретическим моделям, используемым для описания их реакционной способности. В качестве объекта анализа мы выбрали наиболее характерные для АР реакции димеризации, протонирования и элиминирования.

При рассмотрении теоретических подходов к описанию реакционной способности АР будут обсуждаться работы, в основном использующие аппарат квантовой химии. Это связано с тем, что в последние десятилетия наблюдается возврат интереса [10] к квантовохимическим дескрипторам реакционной способности (ДРС), для вычисления которых используются параметры электронной структуры реагентов. Возвращение интереса к этому типу дескрипторов, возможно,

¹ По материалам XX Всероссийского Сопределения "Электрохимия органических соединений" ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

² Обзор посвящается памяти профессора Вадима Павловича Гультяя.

было обусловлено тем, что их использование получило надежное теоретическое обоснование в рамках теории функционала плотности [11–14]. Это относится в первую очередь к таким глобальным дескрипторам, как электроотрицательность и химический потенциал [15], глобальная жесткость и мягкость [16], электрофильность [17] и нуклеофильность [18], а также локальным, относящимся к конкретной точке, индексам, таким как локальная мягкость [19] и функция Фукуи [20].

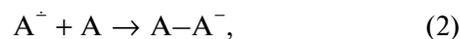
Применительно к АР и ДА вновь возникший интерес к ДРС обусловлен сложностями расчета электронной структуры даже изолированных ионов и, как следствие, поверхностей потенциальной энергии их реакций. Эти сложности хорошо иллюстрирует исследование реакции димеризации активированных олефинов [21]. Во многом это обусловлено наличием в АР электрона на молекулярной орбитали (МО) разрыхляющего типа, вследствие чего различия в энергии его высших занятых и низших свободных МО будут значительно меньше, чем в исходной нейтральной молекуле, и, следовательно, эффекты конфигурационного взаимодействия будут выражены сильнее. Как было показано [22–24], даже при расчете изолированных АР для получения корректных результатов приходится использовать ресурсоемкие многодетерминантные методы, что в ряде случаев делает проблематичным расчет поверхности потенциальной энергии их реакций.

Особое внимание в данном обзоре будет уделено теоретической модели [25–27] которая позволяет преодолеть эти трудности, так как не связана жестко с уровнем приближений метода, используемого для расчета электронной структуры реагентов. Эта модель предполагает связь величины константы скорости реакции с величиной энергии взаимодействия (ΔE_{MN}) реагентов М и N на начальном участке координаты реакции, на котором можно пренебречь изменением их ядерной конфигурации. Преимуществом данной модели является то, что на указанном участке координаты реакции, вследствие слабого перекрытия молекулярных орбиталей, для описания межмолекулярных взаимодействий может быть использован аппарат теории возмущений [28–30]. Кроме того, данная теоретическая модель позволяет учесть и влияние сольватации [27]. Полученные в рамках данного подхода индексы успешно использовались для описания реакционной способности АР органических соединений различных классов [25–27].

1. ДИМЕРИЗАЦИЯ

Образование димерных продуктов может происходить как в результате сочетания двух АР (ре-

акция (1)), так и при взаимодействии АР с исходной молекулой [21, 26] (реакция (2)), а также реакции дианиона с исходной нейтральной молекулой [31–35] (реакция (3)):



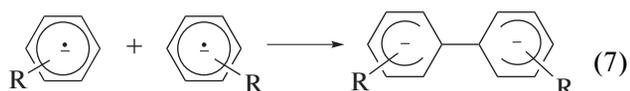
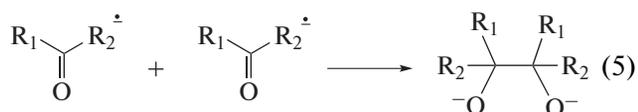
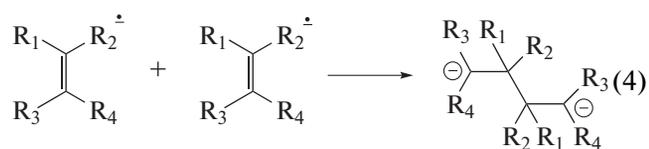
Вопрос о том, какой из двух путей образования димерных продуктов – (1) или (2) – является основным, в течение длительного времени оставался предметом острой дискуссии (см. библиографию в [21, 36]). Отчасти это было обусловлено тем, что в качестве кинетически независимых частиц продукты реакции (2) удается экспериментально наблюдать, как правило, только в твердых фазах [37]. Однако в рамках формализма упоминавшейся выше теоретической модели [25, 26] удалось показать [34, 38, 39], что константа скорости реакции (2) во всех случаях должна быть значительно ниже, чем реакции (1). Данный вывод находится в согласии с имеющимися экспериментальными данными [40, 41]. Как следствие, за исключением специфических случаев, в растворах АР реакция (1) должна доминировать.

Реакция (3) сравнительно мало исследована. Тем не менее как теоретический анализ [25, 26], так и доступные экспериментальные данные [31–35] позволяют утверждать, что константа скорости данной реакции не может превосходить константу скорости реакции (1). Последнее в сочетании с повышенной, по сравнению АР, основностью дианионов делает реакцию (3) менее привлекательной с точки зрения синтеза димерных продуктов.

Димеризация π^* -АР всегда сопровождается уменьшением делокализации заряда и, следовательно, повышением энергии сольватации. Степень уменьшения делокализации зависит от природы реакционного центра. В тех случаях, когда реакции димеризации АР протекают по атомам двойной связи, заряд в димере практически полностью локализуется на двух реакционных центрах. Эта ситуация типична для АР олефинов [42–49] (реакция (4)), карбонильных соединений [32, 50–56] (реакция (5)), нитрозосоединений [57–61] (реакция (6)) и др.

Димеризация с участием атомов ароматического ядра (реакция (7)) приводит к димерным дианионам, в которых степень делокализации заряда лишь немного меньше, чем в исходных АР. Образование такого рода димерных продуктов характерно для АР ароматических углеводородов

[62], их производных [32, 63–69], гетероароматических соединений [70–72] и фуллеренов [73]



В тех случаях, когда димеризация протекает по реакционному центру, несущему заместитель, отличный от атома водорода, может наблюдаться

элеминирующее это заместителя. Примером может служить димеризация 2,4-динитрофторбензола, где уходящей группой является фторид-ион [74] (схема 1).

В рамках упоминавшейся ранее теоретической модели [25, 26] логарифмы констант скорости реакций димеризации АР (1) и (2) должны быть прямо пропорционально значению ΔE_{MN} [38, 75, 76]. В случае реакций (1) и (2) при расчете величины ΔE_{MN} может быть использован ряд приближений [25, 26, 77], позволяющих получить простое выражение (I), согласно которому ΔE_{MN} зависит только от величины резонансного интеграла (β_{st}), суммарного числа электронов (v) на граничных молекулярных орбиталях (ГМО) реагентов и амплитуд волновой функции ГМО c_s и c_t на атомах взаимодействующих реакционных центров s и t :

$$\Delta E_{MN} = v c_s^m c_t^n b_{st}. \quad (I)$$

Эффективность использования ДРС такого типа подтверждают результаты ряда работ [38, 51, 69, 78].

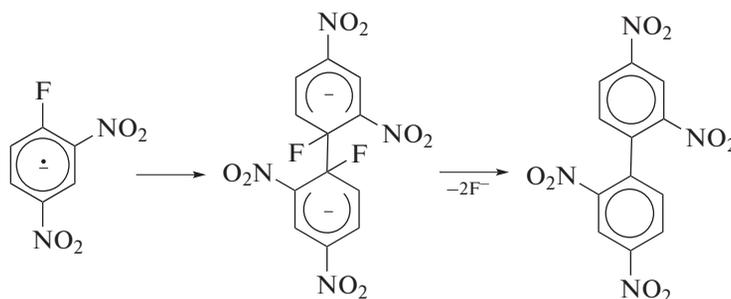
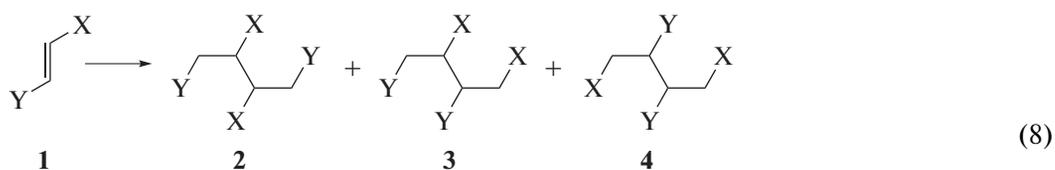


Схема 1.

Данная теоретическая модель [25, 26] позволяет рассчитать константы скорости конкурирующих реакций, протекающих по различным реакционным центрам. В частности она была успеш-

но использована [78] для количественного предсказания региоселективности катодной димеризации производных этилена (1a–1в):



а) X = CN, Y = Ph, б) X = CN, Y = CO₂Et, в) X = CO₂Et, Y = CONMe₂

Как видно из рис. 1, график соответствия теоретических [78] значений и экспериментального [79] выхода изомерных продуктов 2–4 имеет линейный характер, а точка его пересечения с осью ординат в пределах погрешности аппроксимации совпадает с нулевым значением. Последнее, в со-

четании с тем фактом, что наклон указанного графика близок к единице, свидетельствует об отсутствии систематических ошибок при теоретической оценке региоселективности реакции (1), связанных с использованием приближений при выводе соответствующих уравнений [25, 26].

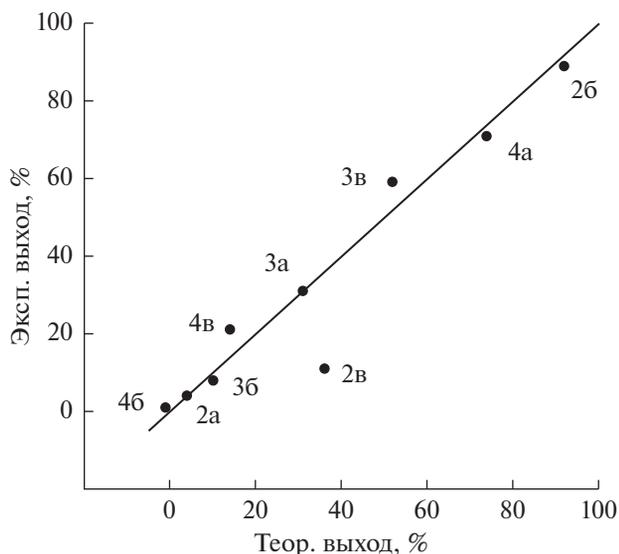


Рис. 1. График соответствия экспериментальных и теоретических значений выхода изомерных продуктов катодной димеризации производных этилена [78].

Димеризации АР является ключевой стадией реакции восстановительной димеризации карбонильных соединений. Эта реакция, впервые описанная в середине 19-го века [80] (1856), все еще остается актуальным методом синтеза пинаколов. Одним из наиболее интересных современных вариантов реализации этого метода является электрохимическая гидродимеризация карбонильных соединений, так этот процесс относится к категории *metal-free*. Следует отметить, что наряду с многочисленными процессами межмолекулярной электрохимической димеризации, в литературе можно найти и примеры аналогичных внутримолекулярных реакций с образованием циклических вицинальных диолов [81, 82].

Хотя большинство работ по исследованию механизма электрохимической димеризации карбонильных соединений были выполнены в буферных растворах, имеется целый ряд работ, где этот процесс изучался в номинально апротонных средах [33, 51, 68, 81–88]. Использование растворителей, для которых нехарактерна специфическая сольватация АР (например, DMF и ацетонит-

рил), а также катионов фонового электролита, не склонных к образованию тесных ионных пар с анионами (таких как катионы тетраэтиламмония), позволило исключить влияние указанных факторов на электронную структуру АР, в частности на распределение заряда и спиновой плотности. Благодаря этому, полученные данные позволили установить связь между параметрами электронной структуры, определенными методами квантовой химии, и реакционной способностью АР, в частности со скоростью димеризации [25, 26, 76], в том числе и протекающей с участием различных реакционных центров [76, 87]. Были также получены уравнения, связывающие между собой величины констант скорости реакции образования димерных продуктов в результате взаимодействия двух АР, АР и исходной молекулы, дианиона и исходной молекулы [76, 87]. Значительно реже обсуждались вопросы, связанные с обратимостью реакции димеризации АР карбонильных соединений. По-видимому, последнее связано с тем, что димеризация АР с образованием С–С-связи, как правило, носит формально необратимый характер [81–88]. Последнее может быть связано с тем, что димерные дианионы обладают значительно более высокой, по сравнению с исходными АР, кинетической основностью, обусловленной меньшей делокализацией отрицательного заряда. Поэтому, наиболее типичной для них реакцией является протонирование (даже в средах с низкой протонодонорной активностью) с образованием соответствующих гидродимеров [21, 31, 56].

В то же время АР некоторых карбонильных соединений, формально не проявляющие склонности к сочетанию, на самом деле участвуют в обратимых реакциях димеризации, равновесие которых смещено в сторону мономеров. Примером может служить 9-флуоренон [89], АР которого демонстрирует высокую стабильность [90, 91]. Однако и в этом случае высокий выход пинакола может быть достигнут с использованием доноров протона и электрофилов, не обладающих соответственно кислотностью, достаточной для протонирования АР, и сродством к электрону, достаточным для протекания реакции переноса на них электрона от АР [89].

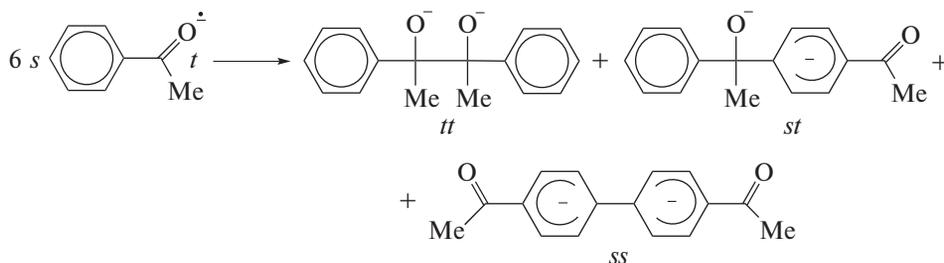


Схема 2.

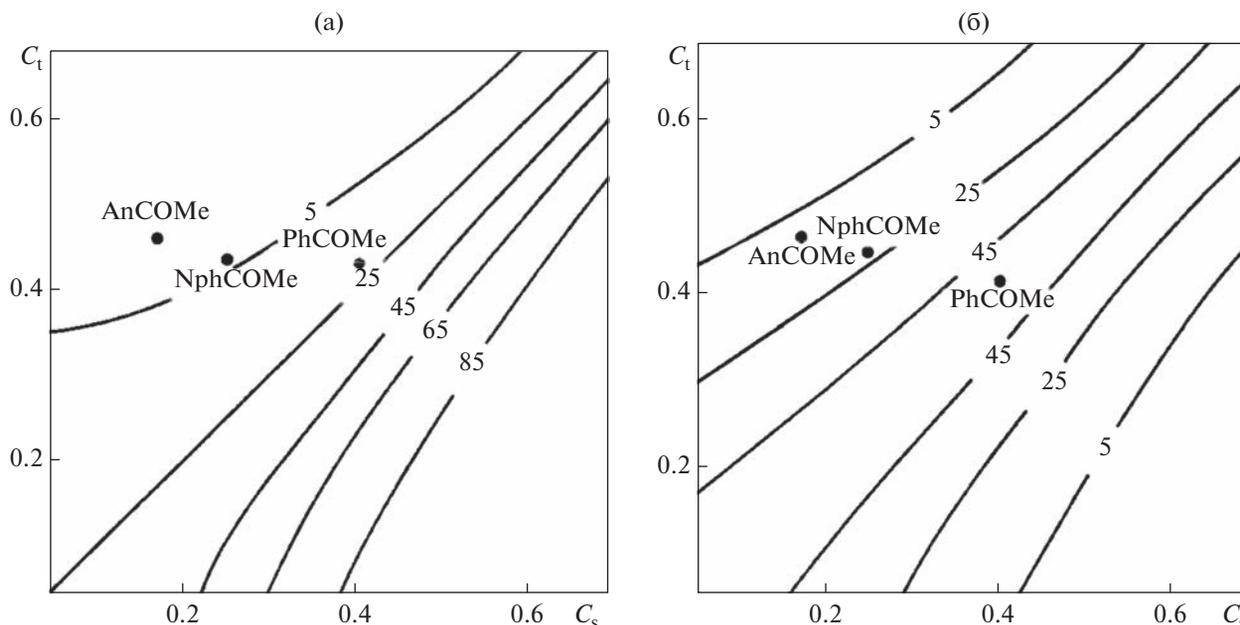


Рис. 2. Зависимость выхода (%) димера *ss* (а) и *st* (б) от величин амплитуды граничной молекулярной орбитали на реакционных центрах *s* и *t* [78].

Еще одной причиной, препятствующей достижению высокого выхода пинакола при восстановлении ароматических карбонильных соединений, может быть делокализация неспаренного электрона в их АР. Вследствие этого, так же, как и в случае ненасыщенных соединений, АР будет обладать несколькими центрами с соизмеримыми величинами спиновой плотности. Примером могут служить ароматические карбонильные соединения, основным продуктом димеризации АР которых (схема 2) в ряде случаев являются не пинаколы (*tt*), а димеры типа хвост–хвост (*ss*) и голова–хвост (*st*) [33, 67, 68].

Диаграммы (рис. 2) показывают, что, как и в случае ненасыщенных соединений, предсказываемые теорией выходы изомерных продуктов находятся в хорошем соответствии с экспериментальными значениями, и, следовательно, описанный выше подход к предсказанию региоселективности реакции димеризации может быть успешно использован и в случае АР ароматических соединений [78].

В целом, любое взаимодействие органических соединений с компонентами среды, в той или иной степени, сопровождается изменениями их электронной структуры и, как следствие, изменением их свойств и химического поведения [92–94]. В реакциях анионов сольватация играет особую роль, так как согласно классической работе Браумана и Блэра [95], именно она определяет их термодинамическую стабильность. Наличие в АР отрицательного заряда в сочетании со сравнительно высоко лежащей однократно заня-

той граничной молекулярной орбиталью делает эти частицы значительно более склонными к взаимодействию с компонентами среды по сравнению с исходными нейтральными молекулами. Взаимодействия с компонентами среды сказываются как на величине термодинамических параметров процессов образования АР и реакций с их участием, так и на электронной структуре этих частиц.

Согласно существующей классификации, неспецифической считается сольватация ионов, при которой основной вклад в энергию сольватации растворителя дают дисперсионное и электростатическое взаимодействия между растворенным веществом и молекулами растворителя. Важной особенностью неспецифической сольватации является то, что хотя она практически не сказывается на распределении электронной плотности в молекуле [96], но в тоже время может заметно менять орбитальные энергии [97, 98]. Энергия неспецифической сольватации АР значительно выше, чем энергия сольватации соответствующий нейтральной молекулы (табл. 47 в [27]).

Благодаря более высокой, чем в исходном АР, степени локализации заряда энергия сольватации продукта его димеризации, димерного дианиона, значительно превосходит суммарную энергию сольватации исходных АР. Так, например, согласно квантово-химическим расчетам, энергия сольватации двух изолированных АР акрилонитрила на 2.54 эВ ниже, чем энергия сольватации дианиона, образующегося в результате их димеризации в DMF и AN [21]. Таким образом, имен-

но благодаря сольватации свободная энергия димеризации АР в растворах во многих случаях имеет отрицательное значение в отличие от газовой фазы, где эта реакция является эндотермичной.

Как уже отмечалось, значения логарифма констант скорости димеризации линейно коррелируют с величинами ΔE_{MN} . Поскольку наклоны графиков соответствующих корреляционных зависимостей, полученные с использованием констант скорости димеризации АР ароматических углеводородов, их карбонил- и нитропроизводных в различных апротонных растворителях практически одинаковы (табл. 60 в [27]), а выбор растворителя не сказывается на региоселективности процесса [51], следует полагать, что неспецифическая сольватация обычно не влияет на распределение спиновой плотности в АР. В то же время величины свободного члена корреляционного уравнения, а следовательно и константы скорости, для различных растворителей заметно отличаются и растут в ряду $DMF < DMSO < PC < AN$. Увеличение константы скорости димеризации АР при переходе от $DMSO$ к AN наблюдалось как в случае ароматических [99], так и в случае ненасыщенных [100] соединений. Следует отметить, что в этом же ряду наблюдается симбатное изменение величин, характеризующих способность растворителя сольватировать анионы, таких как акцепторное число растворителя [101] (рис. 73 в [27]), энергия взаимодействия АР ароматических соединений с молекулами растворителя в газовой фазе [102], величина энергии переноса в указанные растворители крупных анионов [103].

Таким образом, можно сделать вывод, что величина константы скорости реакции димеризации АР растет по мере увеличения способности растворителя сольватировать анионы. Однако, в целом, в случае неспецифической сольватации влияние природы растворителя на скорость димеризации АР, как правило, невелико. Так, например, имеющиеся экспериментальные данные (табл. 3.2 в [26]) показывают, что константы скорости димеризации АР ароматических и гетероароматических соединений в DMF и AN отличаются не более чем на порядок.

В отличие от неспецифической сольватации, как уже отмечалось, обусловленной электростатическим и дисперсионным взаимодействиями, при специфической сольватации имеет место образование координационных и водородных связей между АР и молекулами растворителя. При специфической сольватации равновесные расстояния между молекулами растворенного вещества и растворителя значительно меньше, чем их ван-дер-ваальсовы радиусы, и, следовательно, интегралы перекрывания волновых функций могут быть достаточно велики. Как следствие, специ-

фическая сольватация должна в большей степени, чем неспецифическая, сказываться на энергии МО. При этом соответствующие изменения в АР могут происходить не только с граничной, однократно занятой [97], но и с высшей, двукратно занятой МО [97, 104]. В первом из указанных случаев влияние специфической сольватации может оказаться столь велико, что будет иметь место даже изменение порядка следования МО [105].

Одним из наиболее характерных типов специфического взаимодействия АР с компонентами среды является образование водородных связей. Образование водородных связей в результате переноса заряда, обменного и поляризационного взаимодействия будет сопровождаться существенным перераспределением электронной плотности в АР. Характер этого перераспределения качественно подобен происходящему при образовании ионных пар (см. ниже). В частности, сравнение спектров ЭПР АР ароматических производных в апротонных и протонных средах показывает [106–110], что образование водородных связей вызывает повышение спиновой плотности на атомах полярных функциональных групп и понижение ее на ароматическом фрагменте.

Исследованию процессов ассоциации АР с донорами водородной связи посвящены многочисленные исследования. Интенсивно изучаются, в частности, такого рода процессы для АР активированных олефинов [21, 111] карбонильных соединений [112–127], нитросоединений [128–130], азоароматических соединений [131] и др. Следует отметить, что образование водородной связи может происходить и между АР и исходной нейтральной молекулой [132].

Как и другие анионы, АР существуют в растворах, как правило, в виде ионных пар с катионами. В отличие от неспецифической сольватации, образование ионных пар может оказывать значительное влияние на кинетику и термодинамику их реакций вследствие вызываемых ими изменений в электронном строении ион-радикалов [26, 87, 133–135]. Возмущающее действие катиона на распределение спиновой плотности в АР определяется природой обеих частиц. В частности, образование ионных пар АР ароматических углеводородов, как правило, не сопровождается существенным перераспределением в них спиновой плотности [136], что, по-видимому, обусловлено расположением противоиона над центром ароматической системы. В то же время в ионных парах, образованных АР ароматических соединений, содержащих полярные заместители, такие например, как карбонильная, нитро- и циан-группы, катион будет находиться в плоскости ароматической системы, вблизи атома, несущего

максимальный отрицательный заряд [137–141]. Поскольку распределение заряда и спиновой плотности в АР обычно не совпадают, то такое расположение катиона должно вызывать значительное перераспределение плотности неспаренного электрона. В случае АР ароматических карбонильных соединений, образование ионных пар сопровождается увеличением спиновой плотности на атомах карбонильной группы [137, 142], что должно повышать скорость димеризации [26, 38]. Кроме того, следует также ожидать, что стабилизация димерного дианиона за счет образования ионных пар будет способствовать уменьшению степени обратимости димеризации, как это наблюдалось ранее для ряда ацетилпроизводных [84] и активированных олефинов [143]. Следует отметить, что степень влияния катиона растет по мере уменьшения его размера [144].

Увеличение в результате образования тесных ионных пар спиновой плотности на атомах полярной группы в ряде случаев позволяет избежать полимеризации, например при электрохимическом синтезе пинаколов гетероароматических карбонилпроизводных. Электролиз этих соединений в отсутствие катионов, способных образовывать тесные ионные пары, сопровождается интенсивным осмолением реакционной смеси [145], связанным, по-видимому, с процессами полимеризации с участием атомов гетероароматического цикла. В частности, электровосстановление 2-ацетилтиофена в апротонной среде на фоне солей тетраалкиламмония позволяет получить 2,3-ди(2'-тионил)бутандиол-2,3 лишь с выходом, не превышающим 15% [146]. В то же время присутствие в катодите солей лития, катионы которого образуют с АР тесные ионные пары и спо-

собствуют смещению спиновой плотности на карбонильную группу, сопровождается повышением выхода пинакона в 4.5 раза [146]. Аналогичным образом при электрохимической гидродимеризации 2-тиофенальдегида удалось добиться практически количественного выхода 1,2-ди(2'-тиенил)этандиола-1,2 [147].

В отличие от упомянутых выше комплексов, роль, которую играют в реакциях АР процессы их ассоциации с исходной нейтральной молекулой и друг с другом, сравнительно мало изучена. Тем не менее, известно, что АР ароматических соединений наряду с димерными дианионами σ -типа, образующимися по реакции (7), способны образовывать так называемые π -димеры — супрамолекулярные комплексы с π -связанными фрагментами, расположенными параллельно на расстоянии, меньшем, чем нормальный вандер-ваальсов контакт (схема 3). В ряде случаев π -димеры АР различных соединений были выделены [148–153]. Существуют также данные, указывающие на возможность существования π -димеров и в растворах [148, 149, 154]. Равновесие между π - и σ -димерными формами дианионов в зависимости от состава среды и природы катиона фонового электролита также обсуждалось в обзоре [155]. Однако вопрос о том, протекает ли димеризация органических АР через образование π -димерного дианиона с последующей его трансформацией в σ -димер, в общем случае остается дискуссионным [148]. Исключение представляет АР 1,3,5-тринитробензола, димеризация которого (образование σ -димерного дианиона) протекает через образование π -димера [148]. Характерной особенностью данного π -димера является его способность фиксировать азот и кислород [148, 149] (схема 3).

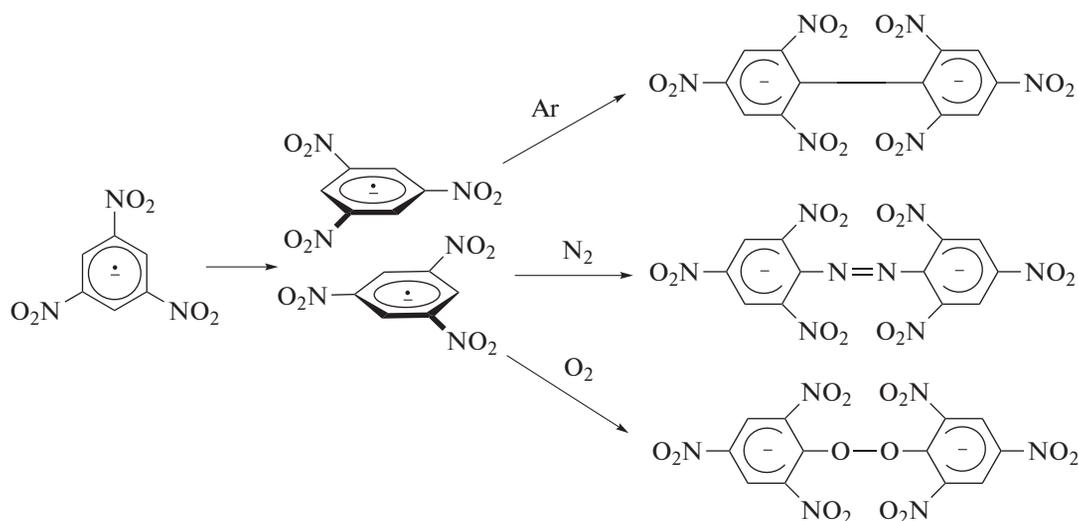
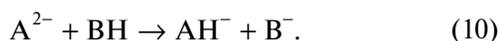
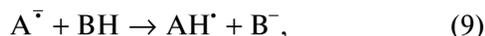


Схема 3.

2. РЕАКЦИИ ПРОТОНИРОВАНИЯ

Перенос протона является одним из важнейших химических процессов [156, 157], а реакция протонирования АР и дианионов — одной из наиболее характерных для этого класса частиц. Эта реакция является ключевой в процессах электрохимического [158–160] и химического [161] гидрирования ароматических и ненасыщенных соединений. В некоторых случаях данная реакция может быть использована для генерации оснований, участвующих в процессе нитроальдольной конденсации [162]. Специально следует также отметить особую роль реакции протонирования, сопряженной с переносом электрона, в биохимических процессах [4, 163].

Поэтому не вызывает удивления, что неоднократно, в том числе и в последние десятилетия, предпринимались попытки [25–27, 164–170] установить связь между электронной структурой АР и ДА и их поведением в реакциях протонирования:



Рассмотрение симметрии ГМО ряда АР ароматических молекул [166] позволило качественно объяснить их положение в общем ряду основности отрицательно заряженных частиц. По мнению авторов работы [166], аномально низкая, по сравнению с карбанионами, основность АР незамещенных ароматических углеводородов, имеющих $4n + 3$ π -электрона, обусловлена “антиароматическим” характером переходного состояния реакции (9), который в свою очередь связан со спецификой структуры ГМО АР. Поскольку структура ГМО АР и дианиона совпадает, то есть все основания полагать, что основность последнего также будет заметно ниже той, которую следовало бы ожидать исходя из наличия двойного отрицательного заряда.

В работе [165] было сделано предположение о существовании корреляционной зависимости k_9 от величин электронной плотности (ρ_s) на реакционном центре. Несмотря на приближенный характер такой реакционной модели и довольно произвольный выбор значений констант в корреляционном уравнении, с ее помощью был сделан ряд интересных качественных заключений, в том числе о влиянии электрического поля на реакцию (9) [165]. Менее успешной была попытка найти количественную зависимость между k_9 и ρ_s [166].

Наряду с параметрами электронной структуры, полученными в результате квантовохимических расчетов, для описания поведения АР в реакции протонирования применялись и экспериментально определяемые параметры, связанные

с энергией ГМО. В работе [168] предлагалось использовать для этой цели энергии длинноволнового перехода ($\Delta ES1 \leftarrow S0$). Было показано [168], что имеет место удовлетворительная линейная корреляция между значениями констант скорости протонирования АР 15 альтернативных углеводов и частотами поглощения соответствующих нейтральных молекул.

В целом применение рассмотренных выше ДРС следует признать успешным лишь отчасти, поскольку, по нашему мнению, в рамках таких подходов могут быть предсказаны либо только региоселективность протонирования АР, либо относительные константы скорости этой реакции.

Более перспективным представляется использование в качестве меры реакционной способности АР в процессах протонирования электростатического потенциала [141, 171–173], создаваемого в данной точке пространства. Расчет карт электростатического потенциала, в принципе, позволяет не только определять предпочтительное направление присоединения протона к данному АР, но и сопоставлять скорости этого процесса для АР различных соединений. Однако на практике данный метод был использован, насколько нам известно, только для решения первой из этих двух задач. В частности, анализ карт электростатического потенциала для АР производных бензола показал [174], что кинетически предпочтительное направление атаки протона зависит от типа симметрии ГМО (А или S), который, в свою очередь, определяется природой заместителя. В случае заместителей $-F$, $-OH$, и $-NH_2$, являющихся донорами π -электронов (ГМО А-типа), положение минимумов на картах соответствует почти равновероятному присоединению протона по орто- и мета-положениям. Для соединений с π -акцепторными группами ($-CH=CH_2$, $-COOH$, $-NO_2$, $-CHO$) характерным является наличие двух, приблизительно равных по глубине, минимумов вблизи пара- и ипсо-положений.

Метод карт электростатического потенциала предполагает зарядовый контроль реакции, что действительно имеет место при использовании в качестве донора протонов сильных кислот. В более мягких условиях, например в случае, когда донор протонов — вода или алифатические спирты, применение модели [141, 174], не учитывающей орбитального фактора, приводит к принципиальным трудностям при описании реакционной способности амбидентных частиц, которыми являются АР большинства классов соединений.

Работой, лишенной этого недостатка, является [164]. Ее авторы предложили теоретическое описание реакционной способности ряда ароматических углеводородов в реакции протонирования в системе вода—DMF в рамках подхода, кото-

рый можно рассматривать как один из вариантов модели конфигурационного смещения [175]. В отличие от обсуждавшихся выше моделей, в качестве основного критерия для определения относительной кинетической основности различных центров использовалась не величина заряда, а энергия локализации. Авторам этой работы [164] удалось получить удовлетворительную корреляцию лишь при использовании двух варьируемых множителей, которые, по-видимому, с одной стороны, играют роль масштабных энергетических коэффициентов, а с другой – характеризуют выбранную реакционную серию и условия проведения реакции (растворитель, донор протонов). Это обстоятельство не позволяет рассматривать данный подход как достаточно перспективный и оставляет неясным вопрос о границах его применимости даже в рамках класса АР ароматических углеводородов.

Теоретическое описание реакции (9) может быть дано и в рамках упоминавшегося выше подхода [25, 26]. Эта возможность была продемонстрирована [169, 176] на примере реакции протонирования АР ароматических углеводородов, достаточно хорошо изученной экспериментально (табл. 1). Выбор данного класса соединений был продиктован в первую очередь тем, что это позволяет избежать осложнений, связанных с образованием водородных связей между электроотрицательными атомами функциональных групп и донорами протонов. Кроме того, как показывают результаты квантовохимических расчетов (табл. 3.4 в [26]), в пределах данного класса АР заряды на реакционных центрах невелики и их значения лежат в довольно узком интервале значений. Не менее важно и то обстоятельство, что, по имеющимся в литературе данным [177], изменением энергии сольватации также допустимо пренебрегать даже в обширных сериях АР соединений этого класса. Поэтому в первом приближении можно считать, что изменения $\lg k_9$ определяются главным образом изменением орбитального члена ΔE_{MN} .

$$\Delta E_{MN} = v \left(c_s^m c_t^n \beta_{st} \right)^2 / \epsilon_m^* - \epsilon_n^*, \quad (\text{II})$$

где v – суммарное число электронов на ГМО реагентов, c_s и c_t – амплитуды волновой функции ГМО на атомах взаимодействующих реакционных центров, s и t , β_{st} – резонансный интеграл, ϵ_m^* и ϵ_n^* – энергии ГМО АР и донора протонов.

По-видимому, именно этим обстоятельством обусловлен тот факт, что использование в качестве ДРС формального заряда на реакционном центре, как уже отмечалось выше, приводит к неудовлетворительным результатам [167], даже на качественном уровне. Примером, иллюстрирующим доминирующую роль ΔE_{MN} , может служить

отличие в величинах констант скорости протонирования АР антрацена и фенантрена. Как видно из данных, приведенных в табл. 1 и работе [178], значения констант скорости протонирования АР антрацена различными донорами протонов в апротонных растворителях заметно выше, чем АР фенантрена, хотя у последнего величина заряда и спиновой плотности на реакционном центре несколько выше (табл. 3.4 в [26]). В то же время ГМО АР фенантрена обладает более высокой (0.32 эВ), по сравнению с АР антрацена (–0.78 эВ), энергией (табл. 3.4 в [26]). Как следствие, разность орбитальных энергий АР фенантрена и доноров протонов значительно меньше, чем в случае АР антрацена, что, согласно уравнению (II), означает большую величину орбитального взаимодействия. Таким образом, степень адекватности описания, в рамках данного подхода, поведения АР в реакциях протонирования в значительной мере будет зависеть от корректности оценок значений ΔE_{MN} .

В отличие от реакций димеризации, где МО реагентов вырождены, разность энергий ГМО АР и донора протона может варьироваться в широких пределах. Анализ границ применимости аппроксимирующих выражений типа (I) и (II) для вычисления ΔE_{MN} , показал [26], что точность такого рода аппроксимаций определяется главным образом конкретными значениями энергии ГМО АР (ϵ_m^*) и донора протонов (ϵ_n^*) (рис. 3). На диаграмме (рис. 3), выделены две основные области, в пределах которых погрешность аппроксимации не превышает приемлемого уровня. Одна из них (область 2), достаточно обширная, отвечает протонированию АР соединений с высоким сродством к электрону донорами протонов с высоколежащей НВМО, к числу которых относятся вода и алифатические спирты. Для этих систем реагентов, как видно из диаграммы (рис. 3), допустимо использовать при вычислении величины ΔE_{MN} выражение, аналогичное (II).

Для практических целей может быть использован ДРС и более простого вида. В работах [25, 26, 181–183] было показано, что логарифмы значений экспериментальных констант скорости протонирования АР альтернативных углеводородов водой [164], пропанолом-2 [168] и фенолом [25, 176] линейно коррелируют [27] с ДРС, представляющим отношение спиновой плотности на реакционном центре АР к разности энергий ГМО АР и донора протонов.

Наклон графика корреляционной зависимости, так же, как и в случае реакций димеризации, практически не зависит от природы донора протонов и растворителя [25, 27, 176], тогда как величина свободного члена корреляционного уравнения линейно растет с увеличением акцепторного числа растворителя [27]. Это позволяет заклю-

Таблица 1. Константы скорости протонирования анион-радикалов некоторых ароматических углеводородов и их производных

№	Анион-радикал	Донор протонов	Растворитель	lgk ₉	Литература
1	Нафталин	PhOH	DMSO	5.1	[176]
2	То же	PhOH	AN	6.1	[176]
3	То же	PhOH	DMF	5.5	[176]
4	То же	H ₂ O	DMF	-2.3	[164]
5	То же	i-PrOH	i-PrOH	5.8	[168]
6	1,2,3,4-дибензнафталин	i-PrOH	i-PrOH	5.5	[168]
7	1-метилнафталин	PhOH	DMSO	5.3	[176]
8	1-фенилнафталин	PhOH	DMSO	3.9	[176]
9	2-фенилнафталин	PhOH	DMSO	4.3	[176]
10	2,2-бинафтил	PhOH	DMSO	2.7	[176]
11	Нафталин-1-карбоновая кислота	NphCOOH	DMSO	6.6	[176]
12	Фенантрен	PhOH	DMSO	4.6	[176]
13	То же	PhOH	AN	5.8	[176]
14	То же	H ₂ O	DMF	-3.0	[164]
15	То же	i-PrOH	i-PrOH	5.5	[168]
16	Антрацен	PhOH	DMSO	3.4	[176]
17	То же	PhCOOH	DMSO	5.9	[176]
18	То же	PhOH	AN	5.5	[176]
19	То же	PhCOOH	AN	8.3	[176]
20	То же	EtOH	AN	0.3	[176]
21	То же	PhOH	DMF	3.7	[176]
22	То же	H OH	DMF	-3.7	[164]
23	То же	AcOH	DMF	5.0	[179]
24	То же	<i>n</i> -хлорфенол	DMF	4.7	[179]
25	То же	PhCOOH	DMF	6.5	[179]
26	То же	<i>n</i> -хлорбензойная к-та	DMF	6.7	[179]
27	То же	пентахлорфенол	DMF	7.8	[179]
28	То же	<i>i</i> -PrOH	<i>i</i> -PrOH	4.7	[168]
29	То же	PrOH	PrOH	5.5	[180]
30	То же	EtOH	EtOH	5.6	[180]
31	9-фенилантрацен	PhOH	DMSO	3.0	[176]
32	9-фенилантрацен	PhOH	AN	5.2	[176]
33	9-фенилантрацен	PhOH	DMF	3.3	[176]
34	9,10-дифенилантрацен	PhOH	DMSO	3.0	[176]
35	9,10-дифенилантрацен	PhOH	AN	3.7	[176]
36	9,10-дифенилантрацен	PhOH	DMF	1.9	[176]
37	1-хлорантрацен	PhCOOH	DMSO	4.9	[176]
38	1-хлорантрацен	ClCH ₂ COOH	DMSO	5.5	[176]
39	2-хлорантрацен	PhCOOH	DMSO	5.3	[176]
40	9-хлорантрацен	PhCOOH	DMSO	4.9	[176]
41	9,10-дихлорантрацен	ClCH ₂ COOH	DMSO	4.0	[176]
42	Антрацен-9-карбоновая кислота	AnCOOH	DMSO	6.4	[176]
43	1,2-бензантрацен	PhOH	DMSO	3.1	[176]
44	1,2-бензантрацен	PhCOOH	DMSO	5.5	[176]

Таблица 1. Окончание

№	Анион-радикал	Донор протонов	Растворитель	$\lg k_9$	Литература
45	1,2-бензантрацен	AcOH	DMSO	5.2	[176]
46	1,2-бензантрацен	PhOH	AN	5.0	[176]
47	1,2-бензантрацен	H ₂ O	DMF	-4.3	[164]
48	1,2,3,4-добензантрацен	i-PrOH	i-PrOH	3.5	[168]
49	Кризен	PhOH	DMSO	2.8	[176]
50	То же	PhOH	DMF	3.1	[176]
51	То же	i-PrOH	i-PrOH	4.3	[168]
52	Пирен	PhOH	DMSO	0.9	[176]
53	То же	PhOH	DMF	1.0	[176]
54	То же	AcOH	DMSO	5.2	[176]
55	То же	PhOH	AN	3.5	[176]
56	То же	H ₂ O	DMF	-4.9	[164]
57	То же	i-PrOH	i-PrOH	4.0	[168]
58	Бензо(а)пирен	i-PrOH	i-PrOH	3.4	[168]
59	Бифенил	PhOH	DMSO	3.7	[176]
60	То же	i-PrOH	i-PrOH	4.9	[168]
61	То же	PrOH	PrOH	5.6	[180]
62	То же	EtOH	EtOH	5.6	[180]
63	Перилен	PhCOOH	DMSO	2.2	[176]
64	То же	PhOH	AN	-0.2	[176]
65	То же	PhCOOH	AN	3.1	[176]
66	То же	i-PrOH	i-PrOH	1.3	[168]
67	То же	EtOH	EtOH	1.8	[180]
68	Тетрацен	i-PrOH	i-PrOH	2.6	[168]

чить, что величина константы скорости протонирования AP увеличивается с ростом способности растворителя сольватировать анионы.

Следует также упомянуть о том, что для построения корреляционных зависимостей могут быть использованы и глобальные ДРС, не учитывающие специфику реакционного центра. Возможность описания реакций протонирования ДРС данного типа была показана в работе [169], в которой была получена линейная зависимость логарифма константы скорости протонирования AP и ДА ароматических соединений от обратной величины разности энергий их ВЗМО и НВМО донора протонов, как рассчитанных методами квантовой химии, так и от определенных экспериментально формальных потенциалов образования AP и ДА и восстановления донора протонов.

В целом, для систем, характеризующихся значительными различиями в энергии ГМО, основными факторами, определяющими относительную величину констант скорости реакции (9) в одном и том же растворителе, являются плотность неспаренного электрона на реакционном

центре AP и разность энергии ГМО реагентов. В частности, именно сочетанием высокой степени делокализации неспаренного электрона и низкой энергии ВЗМО в AP и ДА фуллеренов объясняется их низкая основность [184],

Существенно иная ситуация возникает при взаимодействии AP и доноров протонов, имеющих близкие по энергии ГМО. Системам такого типа соответствует область 1 на диаграмме (рис. 3), в которой использование аппроксимирующего выражения типа (I) не приводит к большим погрешностям при вычислении ΔE_{MN} . Поэтому, с учетом малых отличий в c_i^m для различных доноров протонов, можно сделать вывод, что величина k_9 в системах данного типа будет определяться главным образом степенью делокализации неспаренного электрона в AP.

Несмотря на то, что границы применимости уравнения (I), как видно из диаграммы (рис. 3), значительно уже, чем уравнения (II), оно наряду с теоретическим имеет и практическое значение. Обусловлено это не только тем, что на практике достаточно часто используются доноры протонов

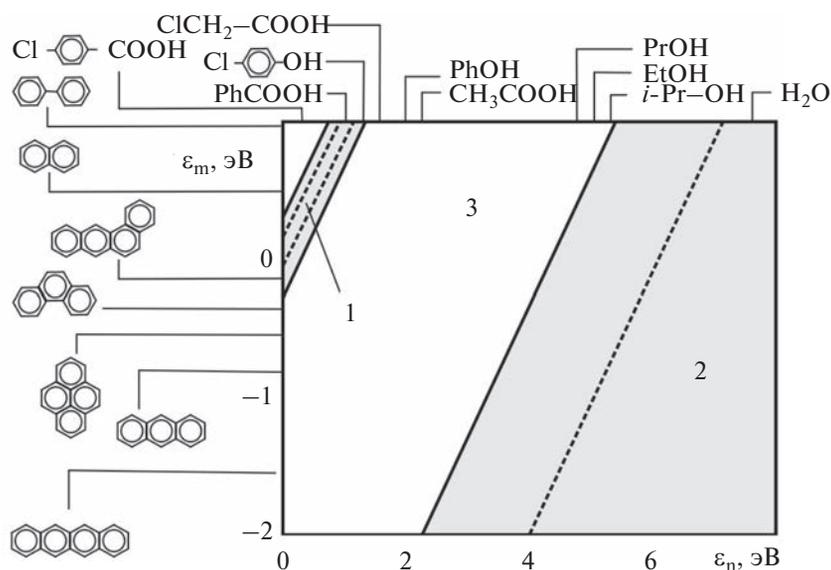
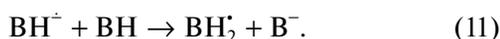


Рис. 3. Области применимости аппроксимирующих выражений (I) – 1 и (II) – 2 для оценки ΔE_{MN} для различных АР и доноров протона. Погрешность аппроксимации: сплошная линия – 5%, пунктир – 10% [26].

с низколежащей НВМО (например, бензойная кислота и ее производные), но и тем, что при генерации АР в апротонных средах в качестве донора протонов может выступать исходное соединение.



Поскольку в этом случае ГМО реагентов вырождены ($\epsilon_m^* = \epsilon_n^*$), то уравнение (I) перестает носить приближенный характер. Реакцией (11), которую обычно называют (на наш взгляд, не слишком удачно) самопротонированием, сопровождаются, как правило, восстановление соединений, обладающих достаточно хорошо выраженными протонодонорными свойствами. Библиография работ, посвященных исследованию кинетики реакции (11) с участием различных соединений, имеется в [185–187]. Следует отметить, что возможность переноса протона между двумя АР (т.е., “истинная” реакция самопротонирования) практически исключена, так как рост основности [188] при переносе на нейтральную молекулу электрона происходит симбатно с уменьшением ее протонодонорной способности. В целом, АР обычно являются значительно более слабыми кислотами, чем исходные нейтральные молекулы, даже в случае соединений, имеющих достаточно подвижные атомы водорода. Так, например, константы диссоциации бензойной кислоты и ее АР различаются на 7 порядков [189], а константы диссоциации *n*-нитрофенола и его АР на 10 порядков [190]. Поэтому примеры переноса протона между двумя АР в литературе отсутствуют. В то же время в литературе имеются многочисленные примеры реакции (11), в частности

для АР ОН- [170, 187, 191–196], NH- [197], –NOH [198] и СН-кислот [186].

Интересно, что в течение длительного времени отсутствовали доказательства существования реакции самопротонирования в случае АР ароматических карбоновых кислот. Впервые ее существование было показано в работе [187] на примере бензойной, 1-нафтойной и 9-антраценкарбоновой кислот. В этой же работе были экспериментально определены константы скорости реакции (11) для двух последних из перечисленных кислот (4.7×10^6 и $2.9 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ соответственно).

В рамках модели [25, 26] в работе [88] были рассчитаны теоретические величины отношения констант скоростей реакций самопротонирования и димеризации (k_{11}/k_1) для бензойной, 1-нафтойной и 9-антраценкарбоновой кислот. Указанные величины составляли соответственно 0.32, 0.05 и 0.12, что позволило предположить образование димерных продуктов при электровосстановлении в апротонной среде бензойной и 9-антраценкарбоновой кислот и практически полное их отсутствие в случае нафтойной кислоты. Экспериментальные результаты [90] подтвердили указанное теоретическое заключение.

Следует отметить, что в роли основания, протонируемого исходной нейтральной молекулой, может выступать не только АР, но и еще более основные продукты его реакций: восстановления – дианион [199] и димеризации – димерный дианион [56] (так называемые “grandparent–grandchild” реакции).

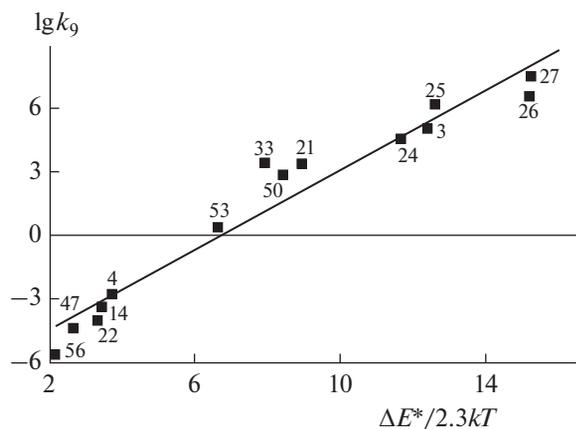


Рис. 4. Корреляционная зависимость между экспериментальными значениями $\lg k$ и величинами ΔE^* [26]. Номера точек соответствуют нумерации реагентов в табл. 1.

Из диаграммы (рис. 3) видно, что к области **1** могут быть отнесены не только процессы самопротонирования (11), но также и реакции между АР и донорами протонов, различие в энергии ГМО которых не превосходит 1.0–1.5 эВ. Этот вывод был подтвержден экспериментально [25, 26, 176].

Таким образом, реакции протонирования АР можно условно разделить на две группы. Константы скорости реакций первой группы зависят только от структуры ГМО АР, а второй – в равной мере определяются природой как АР, так и донора протонов. Критерием, позволяющим отнести конкретную реакцию к той или иной группе, служит величина энергетической щели между ГМО реагентов.

Хотя, как показано выше, достаточно широкий круг реакций протонирования АР может быть количественно описан с помощью упомянутых выше аппроксимирующих выражений (I) и (II), указанные выражения не позволяют с необходимой точностью предсказывать значения $\lg k_{12}$ для целого ряда систем, представляющих практический интерес (рис. 3, область **3**). Адекватное теоретическое описание всей совокупности реакций (9) требует использования более сложных выражений (уравнение (3.19) в [26]) для расчета энергии взаимодействия реагентов (ΔE^*) на начальном участке реакции (9). График корреляционной зависимости (рис. 4) между полученными [25, 26, 176] таким образом величинами ΔE^* и экспериментальными величинами $\lg k_9$ линеен в широком диапазоне (около 12 порядков) значений констант скорости реакции протонирования.

В рамках обсуждаемой модели (уравнение (3.19) в [26]) может быть описан и процесс протонирования дианионов (10).

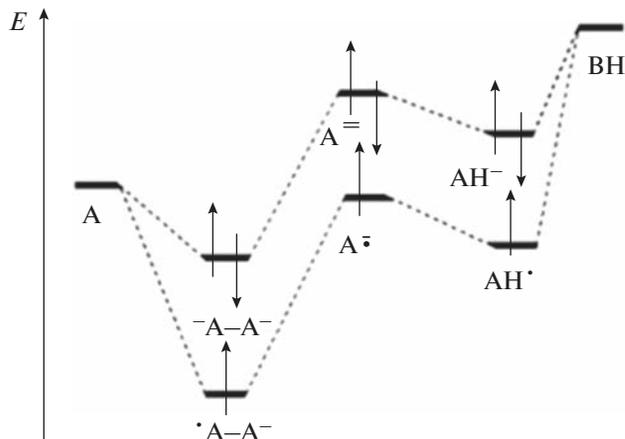


Рис. 5. Взаимодействие ГМО реагентов в реакциях (1), (3) и (9), (10).

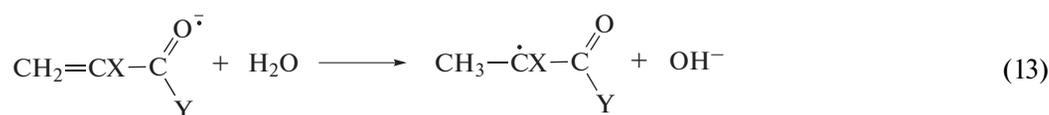
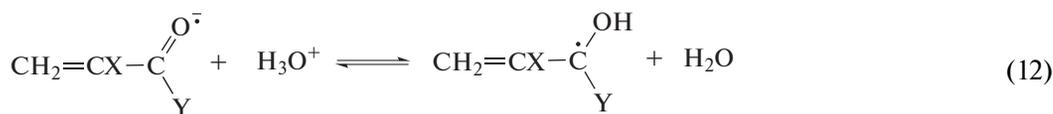
Поскольку энергия ВЗМО дианиона всегда значительно превосходит энергию ВЗМО соответствующего АР, кинетическая основность дианиона во всех случаях должна быть выше, чем основность АР того же соединения. Хотя дианионы играют в органической химии не меньшую роль, чем АР, в литературе довольно трудно найти пригодные для сопоставления значения k_9 и k_{10} . Тем не менее, в качестве примера можно указать, что в случае антрацена константы скорости протонирования в ТГФ дианиона метанолом [166] и АР этанолом [200] различаются приблизительно на 7 порядков. Учитывая, что энергии ГМО алифатических спиртов имеют близкую величину (рис. 3), можно считать, что указанное соотношение k_9 и k_{10} обусловлено главным образом уменьшением разности энергий ГМО основания и донора протонов при переходе от АР к ДА (рис. 5). В пользу этого свидетельствуют и результаты исследования кинетики протонирования АР и ДА нитробензолов [130, 169, 201–205]. В целом, несмотря на то, что в некоторых случаях [22–24, 169] может наблюдаться значительное отличие в распределении электронной плотности на ГМО АР и ДА, основным фактором, определяющим величину констант скорости их протонирования, является разность энергий ГМО основания и донора протонов.

Публикации, содержащие данные, характеризующие термодинамику реакции (10) также немногочисленны [91, 206]. Тем не менее, эти данные свидетельствовали о том, что основность исследованных π^* -дианионов ниже, чем основность моноанионов, образующихся при их протонировании. По мнению авторов [91], низкая основность π^* -дианиона, так же как низкая основность π^* -АР, связана со спецификой [166] структуры ГМО.

Таким образом, хотя относительная реакционная способность АР и дианионов в реакциях образования димерных продуктов и протонирования как бы противоположны: $\lg(k_1/k_3) > 0$, а $\lg(k_9/k_{10}) < 0$, в обоих случаях основным фактором, определяющим различие в химическом поведении этих частиц, является разность энергий их ГМО (рис. 5). Как следствие, согласно изложенным выше модельным представлениям, значения констант скорости орбитально контролируемых процессов протонирования должны возрастать в ряду реакций $k_9 < k_{10} < k_{11}$, а их региоселективность определяться распределением электронной плотности на ВЗМО.

Следует, однако, учитывать и то обстоятельство, что при использовании доноров протонов с высоко расположенной НВМО член ΔE_{MN} становится настолько малым, что при наличии у донора протонов большого положительного заряда на атоме водорода может доминировать зарядовое взаимодействие (см. раздел 3.2.1 в [26]), при котором протонирование АР идет по центру с макси-

мальным зарядом. В частности, доминирование зарядового взаимодействия наблюдалось при протонировании АР с ионом гидроксония. Так например, протонирование АР, содержащих акриловый фрагмент, молекулой воды происходит по β -атому углерода, на котором локализована граничная электронная плотность [207–211], тогда как их протонирование ионом гидроксония идет по атому кислорода [207, 209, 210, 212–215], несущему максимальный отрицательный заряд. При этом реакция с участием иона гидроксония (12) протекает с очень высокой скоростью [216] (порядка $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$) и является обратимой, тогда как протонирование водой (13) – сравнительно медленный и необратимый процесс [207, 209–211]. Обратимо [217, 218] и с высокой скоростью протекает также и протонирование ионом гидроксония АР ароматических карбонильных соединений. В частности константа скорости присоединения протона к АР бензофенона составляет в пропаноле [219] $1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$.



Несовпадение в распределении спиновой плотности и заряда характерно для АР многих классов соединений, содержащих, например, карбонильные, нитро- и циан-группы, в том числе и для соответствующих производных ароматического ряда [26]. В последних граничная электронная плотность локализована, как правило, на одном из атомов ароматического цикла (табл. 3.1 в [26]), и, следовательно, орбитально контролируемая реакция протонирования должна приводить к гидрированным по ароматическому кольцу продуктам.

Из предшествующего обсуждения ясно, что данное направление реакции будет тем характернее, чем выше энергия ГМО АР. Действительно, образование продуктов указанного типа обычно наблюдается при электролизе соединений с достаточно отрицательными потенциалами восстановления, например эфиров ароматических и гетероароматических [220] кислот в присутствии мягких доноров протонов. В то же время восстановление алкилбензоатов в средах, содержащих жесткие протонирующие агенты, преимущественно приводит к ароматическим спиртам, т.е.

протонирование АР идет по атому кислорода, на котором локализован максимальный отрицательный заряд. Аналогичным образом влияет природа донора протона и на характер продуктов, образующихся при электровосстановлении метилового эфира тиофен-2-карбоновой кислоты. В присутствии уксусной кислоты с высоким выходом (до 90%) образуется 2,5-дигидропроизводное, а в присутствии HCl – 2-тиениловый спирт [220].

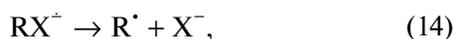
В отличие от реакций димеризации, природа растворителя довольно сильно сказывается на значениях констант скорости протонирования АР даже в тех случаях, когда взаимодействие АР с растворителем является неспецифическим (табл. 1). Константа скорости протонирования ароматических углеводородов фенолом увеличивается в ряду $\text{DMSO} < \text{DMF} < \text{AN}$ на 2.5 порядка. В работах [27, 176, 181] было показано, что свободные члены в корреляционных уравнениях, полученных для различных растворителей, линейно зависят от энергии сольватации анионов этими растворителями. Обобщенные уравнения, связывающие константы скорости протонирования различными донорами протонов в разных растворителях с

параметрами электронной структуры были получены в [26, 27].

Таким образом, в рамках данного подхода к описанию реакционной способности АР оказывается возможным адекватно предсказывать константы скорости протонирования АР различными донорами протонов в разных растворителях на основании данных об электронной структуре реагентов, рассчитанной в приближении изолированной молекулы и энергии сольватации анионов.

3. ДИССОЦИАЦИЯ СВЯЗИ

Образование АР происходит в результате переноса электрона на низшую вакантную орбиталь нейтральной молекулы – σ^* или π^* . Поскольку эта орбиталь имеет разрыхляющий характер, то появление на ней электрона вызывает дестабилизацию связей, проходящих через ее узловые плоскости. В ряде случаев величина дестабилизирующего эффекта может оказаться достаточной для того, чтобы АР распался с образованием свободного радикала и аниона по одной из двух возможных реакций:



Реакцию (14), в которой неспаренный электрон при разрыве связи сохраняется на том же фрагменте, где он был локализован в АР, принято называть “гомолитической”, а реакцию (15) – “гетеролитической” [221–224]. При определенных условиях может наблюдаться переход между этими двумя путями превращения АР в пределах одного гомологического ряда [225–227].

Изучению процессов элиминирования с участием АР, как будет показано ниже, посвящено значительное число работ. Одной из основных причин такого повышенного внимания исследователей к ним является то, что данные реакции представляют особый интерес, как для органического синтеза [228–230], так и для теоретической органической химии, например, с точки зрения интерпретации результатов экспериментальных исследований процессов электровосстановления [158, 231–238], нуклеофильного замещения [239–242]. Кроме того, в последние годы инициируемые переносом электрона реакции разрыва связи привлекли внимание исследователей, изучающих процессы, протекающие в биологических системах [243–247].

В литературе можно найти данные, количественно характеризующие реакции диссоциации связей различного типа. В качестве примера можно упомянуть реакции разрыва С–О-связи в АР арилалканолов [248], простых [249] и сложных

эфиров [250], фуллеренов, содержащих лактонные группы [251], С–N-связи в АР нитроароматических соединений [252, 253], С–S-связи в АР сульфонов [254–256] и сульфидов [257, 258], S–S-связи в АР дисульфидов [259–262], S–O-связи в АР эфиров сульфокислот [262], O–O-связи в АР органических пероксидов [263–277], N–N-связи в АР азидов [278] и C–C-связи [279–284], в том числе в производных фуллеренов [184], а также связи Si–галоген [285]. Разрыв связи N–O предполагается в АР оксимов [286], N-гидроксифталимидов [287] и N-арилгидроксиламинов [202, 288–291]. Обсуждалась региоселективность разрыва связи в АР арилтиоцианатов (C–SCN или CS–CN) [292–294] и сульфенатных эфиров (S–O или C–O) [295] в зависимости от структуры АР.

Особое внимание уделялось исследователями реакции расщепления связи углерод–галоген в АР галогенпроизводных как алифатических [296–304], так и ароматических [305–311] углеводородов. Это обусловлено в первую очередь тем, что образование АР данного класса соединений играет важную роль во многих реакциях, представляющих практический интерес, например в образовании реактива Гриньяра [312–316] и электрохимической генерации карбенов [317]. Кроме того, реакции АР галогенпроизводных наиболее подробно исследованы как в экспериментальном, так и в теоретическом отношении [231, 232, 311, 318].

В отличие от галогенпроизводных, в литературе имеется лишь сравнительно небольшое число работ, в которых описано инициируемое переносом электрона отщепление ОН-группы. В частности, образование гидроксид-аниона наблюдалось [319] при электровосстановлении в апротонных растворителях производных метанола, содержащих ненасыщенные и ароматические заместители. В последующих работах [320, 321] была сделана попытка детализировать механизм этого процесса. Однако заключения, сделанные относительно первичных продуктов вызываемой переносом электрона диссоциации связи С–ОН, носили противоречивый характер. Так например, предложенный авторами [320] механизм электровосстановления 9-гидроксибифлуоренила включал стадию элиминирования ОН-радикала из его АР, тогда как для близкого по структуре АР 9-флуоренола эти же авторы предположили элиминирование гидроксид-аниона [321]. Также оставалось неясным, является ли процесс переноса электрона в случае 9-флуоренола и родственных соединений ступенчатым или диссоциативным [321]. Образование АР не было зафиксировано и в случае реакции 1,1-дифенилметанола с сольватированным электроном [322]. Исследование [248] электровосстановления 9-флуоренола электроаналитическими методами в сочетании с квантовохимическими расчетами показало, что этот процесс сопровождается разрывом связи С–ОН в

его АР и образованием гидроксид-аниона и флуоренильного радикала, который восстанавливается до аниона флуорена (схема 4). Следует отметить, что, в отличие от арилгалогенидов, подвергаясь элиминированию гидроксил-группа в 9-флуореноле лежит вне плоскости ароматической системы, благодаря чему ограничения по симметрии (см. ниже) для реакции диссоциации его АР отсутствуют. Тем не менее, увеличение длины диссоциирующей связи здесь также сопровождается значительными структурными из-

менениями [248]. Интересно, что в данном случае имеет место процесс, обратный наблюдаемому при диссоциации АР арилгалогенидов, а именно увеличение планарности за счет изменения гибридизации атома С9 от sp^3 до sp^2 .

В ряде случаев в АР алканолов и родственных им соединений имеет место не элиминирование гидроксид-аниона, а диссоциация С–С связи. Такой процесс наблюдался для нитроспиртов [283] и пинаколов [284] (схема 4).

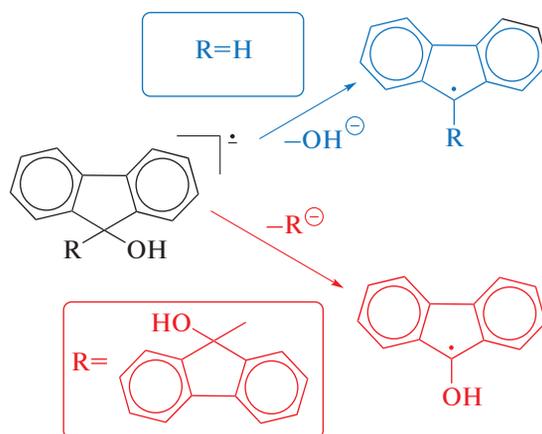


Схема 4.

Особый интерес представляет элиминирование гидроксид-аниона из АР гидросиламинов, так как восстановление гидросиламинной группы является заключительным этапом имеющего практическое значение многостадийного процесса электрохимического восстановления нитросоединений до соответствующих аминов [323]. Результаты экспериментальных и теоретических исследований [202, 288–291] показали, что АР, образующийся на первой стадии электровосстановления арилгидросиламинов, подвергается

реакции разрыва связи с элиминированием гидроксид-аниона, а общий механизм процесса электровосстановления включает реакции переноса протона и нуклеофильного замещения с участием исходного соединения и анионных продуктов (схема 5). Заслуживает упоминания тот факт, что характер образующихся продуктов в условиях электроаналитических методов и электролиза при контролируемом потенциале отличается [290], т.е. зависит от режима массопереноса вещества к поверхности электрода (схема 5).

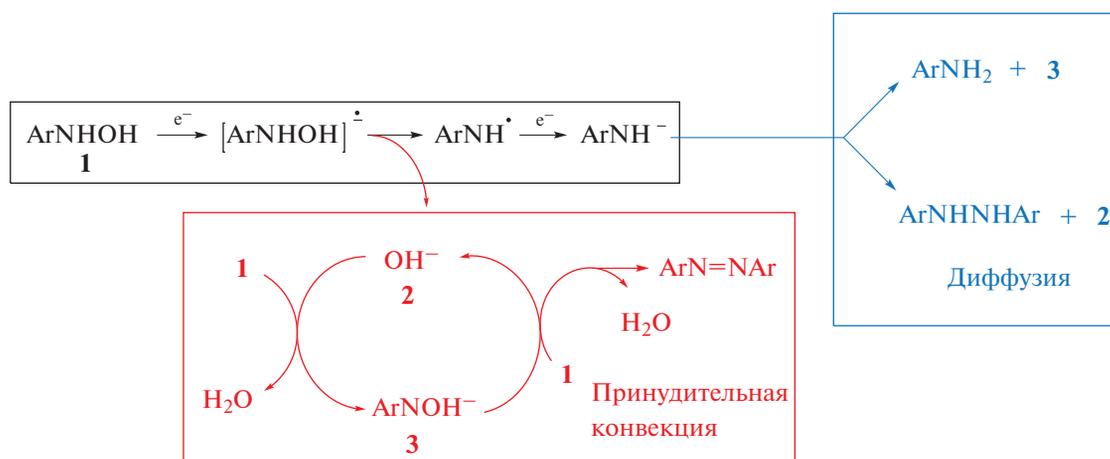


Схема 5.

В случаях, когда минимум на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) анион-радикального состояния отсутствует, реализуется процесс, который принято называть диссоциативным переносом электрона:



Кинетика диссоциативного переноса электрона также являлась предметом многочисленных исследований [26, 231, 324–329].

Другой причиной, по которой перенос электрона может приобретать диссоциативный характер, является термическое возбуждение исходной молекулы [330, 311], поскольку колебательная энергия АР, образующегося в результате захвата электрона такой молекулой, будет во многих случаях превышать глубину минимума на его ППЭ.

Уже первые экспериментальные результаты, указывающие на существование диссоциативного переноса электрона, полученные в середине прошлого века [332, 333], привлекли внимание теоретиков [334], которые рассматривали этот процесс как перспективный объект для приложения теории переноса электрона [335], интенсивно развивающейся в этот период. Термодинамика процессов диссоциативного переноса электрона (16) также являлась предметом как экспериментальных [263, 264, 336], так и теоретических исследований, в том числе и неэмпирическими квантово-химическими методами [324]. Интерес к этой реакции сохраняется и до настоящего времени [231, 328, 329, 337, 338].

Как экспериментальные, так и теоретические данные указывают на то, что реакция диссоциативного переноса электрона (16) наиболее характерна для галогенпроизводных алифатических соединений. Наблюдаемый экспериментально [339] в конденсированных фазах безактивационный процесс расщепления связи в АР алкилгалогенидов обусловлен, по-видимому, тем, что в данных условиях они находятся в σ^* -состоянии, кривая потенциальной энергии которого имеет диссоциативный характер. Следует, однако, отметить, что при низких температурах в твердой фазе возможно существование указанных АР в виде комплексов R^\cdot/X^- [340–342], характеризующихся малой (порядка нескольких процентов [339, 343]) спиновой плотностью на X^- и низкой энергией активации процесса диссоциации (для $X = Br - 1.56$ ккал/моль). Многочисленные расчеты ППЭ этих АР различными квантовохимическими методами [344–348] показывают, что на них отсутствуют минимумы, отвечающие σ^* -АР, но в ряде случаев имеется слабо выраженные минимумы, отвечающие упомянутым выше комплексам [344–346].

Для описания кинетики реакции (16) в принципе может быть использован аппарат теории переноса электрона [349–352]. Однако, поскольку в случае (16) перенос электрона сопровождается существенным искажением ядерного остова молекулы, ППЭ реактанта и продуктов в области пересечения могут носить существенно ангармонический характер. Поскольку в течение длительного времени теоретические доказательства корректности использования соответствующего формализма [349–352] для реакции (16) отсутствовали [353], то для решения этой задачи использовались в основном другие модели “классического” типа [331, 354, 355].

Использование моделей [263, 264, 331–336] для описания кинетики гомогенного и катодного диссоциативного переноса электрона на алифатические моногалогенпроизводные [331, 356] и бензилгалогениды [357] дало удовлетворительные результаты [264, 354]. Упомянутые модели [263, 264, 331–366] применялась также при исследовании реакции (16) с участием пероксидов [263–265, 267].

Тем не менее, данный подход, использующий упомянутые выше модели “классического” типа [331, 354, 355] вряд ли можно рассматривать как достаточно универсальный, так как он требует использования целого ряда экспериментально определяемых параметров, численные значения которых для многих соединений в литературе отсутствуют. Достаточно проблематичным является и учет сольватационных эффектов, осуществляемый введением эмпирических коэффициентов [358] для коррекции величин энергии активации газофазных реакций. Кроме того, при наличии в АР нескольких связей, способных диссоциировать, данная модель не позволяет предсказывать селективность реакции.

В отличие от описанной выше [331, 354, 355], модель [359], наряду с координатой, отвечающей реорганизации ядерного остова, включала координату, описывающую реорганизацию растворителя. Использование данной модели для описания кинетики гомогенного и электродного диссоциативных процессов переноса электрона на алифатические моногалогенпроизводные [356, 359] и бензилгалогениды [357] продемонстрировало ее возможности для описания процессов данного типа [276, 370]. Описанная модель применялась также при исследовании реакции (16) с участием пероксидов [263–265, 267, 336].

В работе [223] было дано квантовомеханическое описание неадиабатического диссоциативного переноса электрона в полярной среде. Наиболее общий подход к описанию реакции (16) с использованием экспоненциальных и кривых Морса (потенциал Морса) был реализован в работах [335, 360].

Теоретическое исследование факторов, определяющих какой из двух механизмов, (14) или (16) реализуется при переносе электрона на молекулу, было выполнено в работах [361–363].

Термодинамика процессов разрыва связи в АР (реакции (14) и (15)) являлась предметом значительного числа экспериментальных и теоретических исследований. Энтальпия реакции (14), в принципе, может быть вычислена на основании простого термодинамического цикла с использованием экспериментальных величин энергии диссоциации связи R–X в нейтральной молекуле и сродства этой молекулы и свободного радикала к электрону. Для конденсированных сред вместо величин сродства к электрону удобно использовать стандартные потенциалы пар нейтральной молекула/АР и свободный радикал/анион. Однако, учитывая, что значения указанных параметров доступны далеко не для всех соединений, более универсальным представляется оценка энтальпии путем расчета методами квантовой химии полных энергий исходного АР и продуктов реакции. В работе [364] показано, что величины энтальпии, полученные этими двумя способами, хорошо согласуются между собой.

Энтальпия диссоциации связи зависит от природы атомов галогена и их числа в молекуле. Рост энтальпии происходит симбатно с увеличением числа атомов галогена в молекуле (т.е., с ростом сродства к электрону нейтральной молекулы RX) [361] и понижением сродства к электрону атома галогена в ряду Cl > Br > I.

Результаты полуэмпирических расчетов хлор-, бром- и иодпроизводных перфторалканов [365] показывают, что энтальпии реакций (14) и (15) в данном ряду меняются антибатно. Из полученных данных следует, что в газовой фазе для АР перфторалкилиодидов термодинамически более выгодной является реакция (15), а не (14). Пред-

почтительность же той или другой реакции для хлор- и бромпроизводных существенным образом зависит от структуры перфторалкильного фрагмента. Однако, как и следовало ожидать, в конденсированной фазе из-за сильной сольватации анионов галогенов для большинства галогенпроизводных более характерным оказывается процесс (14). Исключение, согласно результатам расчета [366], должен представлять АР перфтор-трет-бутилиодида, для которого энтальпия процесса (15) даже в DMF остается приблизительно на 27 ккал/моль ниже, чем энтальпия процесса (14). Данный результат полностью согласуется с тем экспериментальным фактом, что в отличие от соответствующего бромид перфтор-трет-гексилиодид при восстановлении цинком не дает продуктов присоединения по двойной связи гексена-1 [366].

Как показывает анализ рассчитанных [367] методом DFT и определенных по экспериментальным [234] данным в DMF величин энергии диссоциации связи углерод–галоген в АР галогенпроизводных ароматических соединений, для АР этого класса соединений в целом характерны такие же зависимости от величин сродства к электрону, как и описанные выше для АР алифатических галогенпроизводных.

Аналогичная зависимость наблюдается [202, 290, 291] и в случае нитропроизводных N-фенилгидроксиламинов, рост сродства к электрону которых в ряду *para*-, *ortho*-, *meta*- сопровождается уменьшением экзотермичности диссоциации связи N–OH в их АР. Как следствие, АР *meta*-производного оказывается настолько стабильным, что при электровосстановлении N-(3-нитрофенил)гидроксиламина диссоциации связи N–O предшествует диспропорционирование с образованием нестабильного дианиона [291] (схема 6).

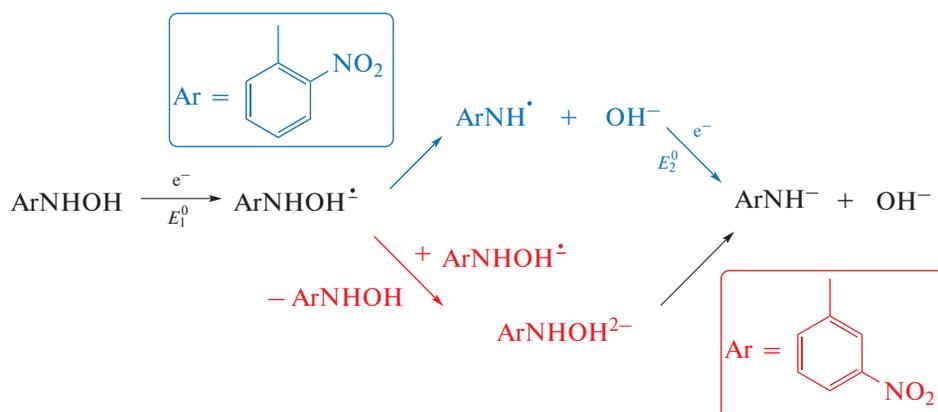


Схема 6.

Для исследования кинетики реакций диссоциации связей в АР использовались самые разнообразные методы, такие как циклическая вольтамперометрия [357, 368–371], электрохимический окислительно-восстановительный катализ [372–377], импульсный радиолиз [378–384], флеш-фотолиз [385] и лазерная фотоэмиссия [386–390]. Благодаря этому оказалось возможным экспериментально определить константы скорости диссоциации связи в АР как в конденсированной, так и в газовой фазе в интервале от 10^{-4} до 10^9 с $^{-1}$.

Наряду с экспериментальными методами, для оценки кинетических параметров реакции (14) использовались разнообразные теоретические подходы. В качестве примера можно привести результаты [367] расчета энергии активации реакции диссоциации связи углерод–галоген в АР ароматических галогенпроизводных методом DFT [367]. Результаты расчетов показали, что для АР этого класса соединений в целом характерен рост энергии активации реакции (14) по мере увеличения сродства к электрону соответствующих нейтральных молекул. В то же время для АР ароматических азидов наблюдается обратная зависимость [391].

В работе [392] было показано, что в случае АР фенил- и бензилгалогенидов как энергия активации, так и величина предэкспоненциального множителя существенным образом зависят как от расположения атома галогена относительно других функциональных групп, так и от его природы. В частности, наблюдается тенденция увеличения предэкспоненциального множителя в ряду $Cl < Br < I$. В то же время энергия активации реакции диссоциации связи в АР бромпроизводных выше, чем в АР соответствующих хлор- и иодпроизводных. Последнее может объясняться, по мнению авторов [391], наложением двух эффектов: уменьшением в ряду $Cl > Br > I$ энергии связи углерод–галоген и уменьшением в этом же ряду сродства к электрону атома галогена.

Наличие в бензилгалогенидах в геминальном положении по отношению к галогену трет-бутильной группы вызывает уменьшение предэкспоненциального множителя вне зависимости от природы галогена. В то же время ее присутствие различным образом влияет на энергию активации реакции (14) с участием хлор- и бромпроизводных, вызывая ее повышение в первом случае и понижение – во втором. Однако в целом, как отмечается в работе [392], для данной реакционной серии более характерным является симбатное изменение энергии активации и предэкспоненциального множителя. В частности, причиной малого отличия в величинах $lg k_{14}$ для *o*- и *n*-нитробензилгалогенидов является взаимная компенсация этих параметров, увеличение которых наблюдается при переходе от *para*- к *ortho*-производным.

Зависимость скорости диссоциации связи N–ОН от положения заместителя наблюдалась также в случае АР нитропроизводных N-фенилгидроксиламинов. Согласно результатам квантово-химических расчетов, энергия активации этой реакции должна расти в ряду *para*-, *ortho*- и *meta*-производных [202, 291], что согласуется с экспериментальными данными [290, 291]. Анализ распределения спиновой плотности в АР N-(3-нитрофенил)гидроксиламина позволил [202] сделать вывод, что его стабильность обусловлена тем, что плотность неспаренного электрона отсутствует на связи N–O. Расчеты [290] поверхности потенциальной энергии процесса диссоциации АР N-(4-нитрофенил)гидроксиламина в свою очередь показали, что он протекает через характерное для реакций данного типа [158, 175, 393–395] образование нестабильной ион-радикальной пары:



Определенные на основании расчетов величины констант равновесия реакций образования и диссоциации ион-радикальной пары были близки к соответствующим экспериментальным значениям [290].

Природа растворителя сравнительно мало сказывается на кинетике реакции диссоциации связи (Раздел 3.2.4. в [27]). Например, для АР *n*-нитробензилхлорида отличия в величинах энергии активации и логарифма предэкспоненциального множителя, определенных в воде и изопропанол-е, невелики и составляют соответственно 0.6 ккал/моль и 1.3 (табл. 3.13 в [27]).

Приблизительно такие же, близкие к погрешности определения, отличия в энергии активации реакции с участием АР 9-циан-10-бромантрацена наблюдались и в ряду апротонных растворителей [396]. В работе [383] на примере АР хлорпроизводных ацетофенона и бензальдегида было показано, что значения $lg k_{14}$ растут практически линейно с увеличением акцепторного числа растворителя. Хотя наклон графиков зависимостей $lg k_{14}$ – акцепторное число растворителя для различных АР не совпадает, можно считать, что увеличению акцепторного числа на 10 единиц соответствует повышение константы скорости не более чем на 1–2 порядка [383]. Для большинства же близких по свойствам растворителей отличие в $lg k_{14}$ не будет заметно превосходить точность экспериментального определения константы скорости, и поэтому при теоретическом описании реакций диссоциации связи (по крайней мере с участием АР ароматических соединений) сольватационными эффектами довольно часто пренебрегают.

Перенос электрона на молекулы замещенных ненасыщенных и ароматических соединений приводит, за исключением некоторых специфических случаев, к образованию π^* -АР. Для АР

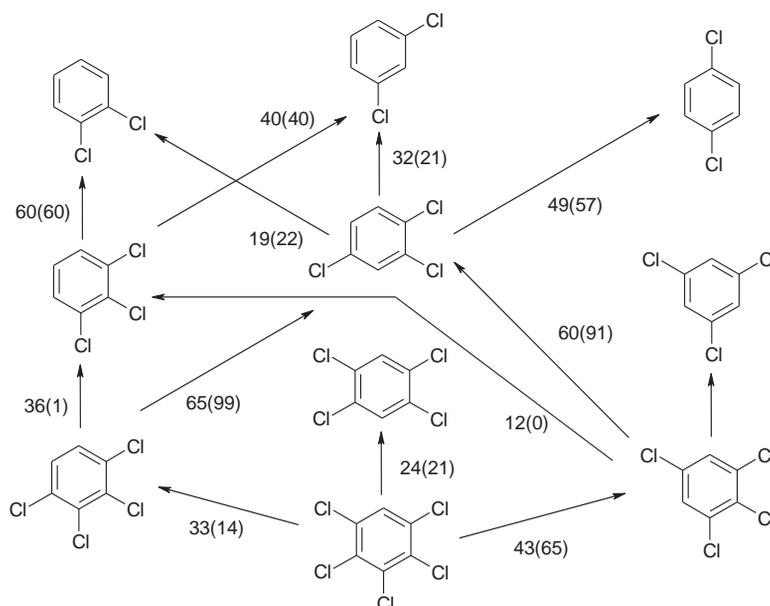


Рис. 6. Схема восстановления полихлорпроизводных бензола и выход продуктов, вычисленный на основании данных о распределении электронной плотности на ВЗМО соответствующих АР (в скобках экспериментальный выход) [402].

данного типа процесс отщепления заместителя является запрещенным с точки зрения орбитальной симметрии, так как образующийся при этом радикал R^\cdot относится к σ -типу. Поэтому для реализации данного пути реакции необходим переход АР из π^* - в σ^* -состояние, в котором неспаренный электрон локализован на связи, подверженной диссоциации. Такой переход возможен в точке пересечения потенциальных кривых указанных состояний, которой в приближении граничных орбиталей соответствует вырождение по энергии π^* - и σ^* -МО. Согласно квантовохимическим расчетам [397–400], увеличение длины связи $Ag-X$ сопровождается стабилизацией σ^* - и дестабилизацией π^* -МО. Поэтому большинство моделей в качестве ДРС для описания этой реакции предполагает использование значения координаты реакции, при котором $\epsilon_\pi^* = \epsilon_\sigma^*$. Тем не менее, следует упомянуть и о подходе, в рамках которого вероятность диссоциации связи углерод-галоген принимается пропорциональной квадрату амплитуды ГМО на атоме углерода, образующего связь с атомом галогена [401–403]. Хотя область применимости ДРС такого типа довольно ограничена, так как он не позволяет предсказывать относительные величины k_0 для АР, не являющихся изомерами, данная модель может быть полезна для предсказания региоселективности реакции (14) в случае полигалогенпроизводных [402] (рис. 6). Из рисунка видно, что данный подход позволяет удовлетворительно предсказывать выход продуктов электровосстановления полихлорбензолов, хотя при этом и имеет место зани-

жение оценок выхода минорных продуктов и завышение выхода основного продукта. Причина переоценки, по сравнению с экспериментом, селективности дегалогенирования скорее всего заключается в том, что расчет электронной структуры АР в работе [402] проводился без оптимизации геометрических параметров.

Для описания реакции π^* -АР (14) используется также теоретическая модель, в которой эта реакция рассматривается как внутримолекулярный перенос электрона с π -системы на σ -связь $R-X$ [318, 398, 404–407], что позволяет применить для расчета энергии активации, как и в случае реакции (16), формализм теории переноса электрона.

Заслуживает упоминания тот факт, что модели, аппроксимирующие энергетический профиль реакции (14) потенциальными кривыми π^* - и σ^* -состояний, должны быть пригодны и для описания обратной реакции – образования АР в результате взаимодействия свободного радикала и аниона:



Реакция (17) представляет не только теоретический, но и большой практический интерес, так как является одной из ключевых стадий $S_{RN}I$ -процессов [223, 397, 399], в том числе и электрохимически инициируемых (см. библиографию в [408]). К сожалению, насколько нам известно, примеры успешного использования ДРС, вычисляемых в рамках описанных выше моделей для предсказания констант скорости реакции (17), отсутствуют.

Возможной причиной, по которой аппроксимация потенциальными кривыми π^* - и σ^* -состояний не позволяет дать вполне корректное описание энергетического профиля реакций (14) и (17), является наличие на последнем промежуточного минимума. Такой вид энергетического профиля, как уже отмечалось, в целом характерен для реакций, протекающих по механизму, запрещенному по обитальной симметрии [393, 394]. В пользу его наличия в случае реакции (17) свидетельствуют как теоретические соображения [175, 400], так и экспериментальные данные [395].

Поэтому было предложено [409] использовать в качестве ДРС для реакций (14) и (17) величины, характеризующие относительную стабильность этого промежуточного продукта, аналогичного [400] по своей природе упоминавшимся выше слабо связанным комплексам, образующимся при диссоциации алифатических галогенпроизводных.

Глубина промежуточного минимума может быть оценена по энергии стабилизирующего взаимодействия граничных орбиталей образующих его радикала и аниона. Эта энергия в свою очередь может быть вычислена в рамках теории ВМО, согласно [410, 411], по уравнению:

$$\Delta E_{RX} = H_{R,X}^2 / (\epsilon_X - \epsilon_R), \quad (III)$$

где ϵ_R и ϵ_X – энергии граничных орбиталей R^{\cdot} и X^- , а $H_{R,X}^2$ – матричный элемент гамильтониана, описывающего их взаимодействие.

Использование при вычислении энергии стабилизирующего взаимодействия приближения Вольфсберга–Гельмгольца позволило предложить [25, 26] для вычисления данного ДРС сравнительно простое выражение (IV).

$$\Delta E'_{RX} = \frac{(\epsilon_X + \epsilon_R)^2}{\epsilon_X - \epsilon_R}. \quad (IV)$$

Выбор в качестве ДРС величины $\Delta E'_{RX}$ позволяет описать реакции (14) и (17) на основании легкодоступных данных об электронной структуре радикала.

Как было показано в работе [409], значения констант скорости разрыва связи для АР бром-, хлор- и иодпроизводных хорошо коррелируют с величинами $\Delta E'_{RX}$ в достаточно широком, от 10^{-6} до 10^{10} с^{-1} , диапазоне значений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ввиду ограниченного объема данного обзора, мы рассмотрели только три наиболее характерные реакции АР. Тем не менее, мы надеемся, что на примере этих реакций нам удалось дать пред-

ставление о факторах, определяющих реакционную способность АР. Проанализированные в обзоре результаты исследований позволяют, на наш взгляд, сделать вывод, что повышенная, по сравнению с исходными нейтральными молекулами, реакционная способность АР и особенности их химического поведения обусловлены не только наличием у них отрицательного заряда и неспаренного электрона, но и тем, что указанный электрон находится на орбитали разрыхляющего типа. Значительное отличие в энергии этой орбитали и двукратно занятых связывающих орбиталей, а также ее диффузный характер делают возможным применение при рассмотрении реакционной способности АР приближения граничных орбиталей. Последнее в сочетании с аппаратом теории возмущения молекулярных орбиталей позволяет использовать для описания реакций АР сравнительно простые дескрипторы реакционной способности, основанные на данных о величинах плотности неспаренного электрона на реакционном центре, и отличия в энергии граничных орбиталей реагентов. Данный подход позволяет не только интерпретировать экспериментальные данные, но и предсказывать скорость и селективность реакций с участием АР на основании данных об их электронной структуре.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Weitz, E.Z., Zur theorie der chinhydrone, *Electrochem.*, 1928, vol. 34, p. 538.
- Greenberg, M.M., Ed., *Radical and Radical Ion Reactivity in Nucleic Acid Chemistry*, Wiley, Hoboken, 2009, 472 p.
- Squella, J.A., Bollo, S., and Nunez-Vergara, L.J., Recent developments in the electrochemistry of some nitro compounds of biological significance, *Current Organic Chem.*, 2005, vol. 9, p. 565.
- Migliore, A., Polizzi, N.F., Therien, M.J., and Beratan, D.N., Biochemistry and theory of proton-coupled electron transfer, *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, p. 3381.
- Born, M., Ingemann, S., and Nibbering, N.M.M., Formation and chemistry of radical anions in the gas phase, *Mass Spectrometry Rev.*, 1997, vol. 16, p. 181.
- Laurent, A., Benzoyl und Benzimid, *Ann. Chem.*, 1836, vol. 17, p. 88.
- Berthelot, M., Ueber die Einwirkung des Kaliums auf die Kohlenwasserstoffe, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1867, vol. 143, p. 97.
- Berthelot, M., *Les carbures d'hydrogène, 1851–1901. Recherches expérimentales*. Paris: Gauthier-Villars, 1901. 3 vols.

9. Fittig, R., Ueber einige metamorphosen des acetones de essigisäure, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1859, vol. 110, p. 23.
10. Geerlings, P., De Proft, F., and Langenaeker, W., Conceptual density functional theory, *Chem. Rev.*, 2003, vol. 103, p. 1793.
11. Parr, R.G. and Yang, W., *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press, 1989. p. 142–197.
12. Li, Y. and Evans, N.S., The Fukui function: a key concept linking frontier molecular orbital theory and the hard-soft-acid-base principle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1995, vol. 117, p. 7756.
13. Domingo, L.R., Ríos-Gutiérrez, M., and Pérez, P., Applications of the conceptual density functional theory indices to organic chemistry reactivity, *Molecules*, 2016, vol. 21, p. 748.
14. Chandrakumar, K.R.S. and Pal, S., The concept of density functional theory based descriptors and its relation with the reactivity of molecular systems: A semi-quantitative study, *Int. J. Mol. Sci.*, 2002, vol. 3, p. 324.
15. York, D.M. and Yang, W., A chemical potential equalization method for molecular simulations, *J. Chem. Phys.*, 1996, vol. 104, p. 159.
16. Liu, S., De Proft, F., and Parr, R.G., Simplified models for hardness kernel and calculations of global hardness, *J. Phys. Chem. A*, 1997, vol. 101, p. 6991.
17. Perez, P., Domingo, L.R., Aurell, M., and Contreras, J.R., Quantitative characterization of the global electrophilicity pattern of some reagents involved in 1,3-dipolar cycloaddition reactions, *Tetrahedron*, 2003, vol. 59, p. 3117.
18. Gazquez, J.L., Cedillo, A., and Vela, A., Electrodonating and electroaccepting powers, *J. Phys. Chem. A*, 2007, vol. 111, p. 1966.
19. Yang, W. and Parr, R.G., Hardness, softness, and the fukui function in the electronic theory of metals and catalysis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1984, vol. 82, p. 6723.
20. Ayers, P.W., De Proft, F., Borgoo, A., and Geerlings, P., Computing Fukui functions without differentiating with respect to electron number. I. Fundamentals, *J. Chem. Phys.*, 2007, vol. 126, p. 224107.
21. Costentin, C. and Savéant, J.-M., Dimerization of electrochemically generated ion radicals: mechanisms and reactivity factors, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 564, p. 99.
22. Михайлов, М.Н., Мендкович, А.С., Кузьминский, М.Б., Капранов, В.А., Русаков, А.И. Исследование строения анион-радикала 1,3-динитробензола многоконфигурационными методами. *Изв. АН Сер. хим.* 2005. vol. 12. С. 2645. [Mikhailov, M.N., Mendkovich, A.S., Kuz'minskii, M.B., Kapranov, V.A., and Rusakov, A.I., Electronic structure of 1,3-dinitrobenzene radical anion: a multiconfigurational quantum chemical study, *Russ. Chem. Bull.*, 2005, vol. 54, p. 2735.]
23. Mikhailov, M.N., Mendkovich, A.S., Kuzminsky, M.B., and Rusakov, A. I., A multiconfigurational study of anion-radical and dianion of 1,3-dinitrobenzene, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2007, vol. 847, p. 103.
24. Михайлов, М.Н., Мендкович, А.С., Кузьминский М.Б., Русаков, А.И. Исследование строения дианиона 1,3-динитробензола многоконфигурационными методами. *Изв. АН Сер. хим.* 2007. С. 1408. [Mikhailov, M.N., Mendkovich, A.S., Kuz'minskii, M.B., and Rusakov, A.I., Structure of the 1,3-dinitrobenzene dianion studied by multiconfigurational methods, *Russ. Chem. Bull.*, 2007, vol. 56, p. 1461.]
25. Мендкович, А.С., Гультяй, В.П. *Теоретические основы химии органических анион-радикалов*. М.: Наука, 1990, 152 с. [Mendkovich, A.S., Gulytai, V.P., *The theoretical basis of chemistry of organic anion-radicals* (in Russian), Moscow: Nauka, 1990. 152 p.]
26. Русаков, А.И., Мендкович, А.С., Гультяй, В.П., Орлов, В.Ю. *Структура и реакционная способность органических анион-радикалов*, М.: Мир, 2005, 294 с. [Rusakov, A.I., Mendkovich, A.S., Gulytai, V.P., and Orlov, V.Yu., *Structure and reactivity of organic anion radicals* (in Russian), Moscow: Mir, 2005. 294 p.]
27. Плисс, Е.М., Русаков, А.И., Мендкович, А.С., Сирик, А.В. *Эффекты сольватации в жидкофазных реакциях нейтральных и отрицательно заряженных парамагнитных частиц*. М.: Мир, 2012. 251 с. [Pliss, E.M., Rusakov, A.I., Mendkovich, A.S., and Sirik, A.V., *Solvation effects in liquid-phase reactions of neutral and negatively charged paramagnetic species* (in Russian), Moscow: Mir, 2012. 251 p.]
28. Dewar, M., *The PMO theory of organic chemistry*, New York: Springer Science & Business Media, 2012. 592 с.
29. Rauk, A., *Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry*, Second Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001. 360 p.
30. Albright, T.A., Burdett, J.K., and Whangbo, M.H., *Orbital interactions in chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons, 2013. 819 p.
31. Mendkovich, A.S., Mikhalchenko, L.V., and Gulytai, V.P., Study of the reactions of 9-nitroanthracene anion radicals and dianions in dimethylformamide by the controlled potential constant-voltage electrolysis method, *J. Electroanal. Chem.*, 1987, vol. 224, p. 273.
32. Михальченко, Л.В., Мендкович, А.С., Гультяй, В.П. Природа продуктов реакций анион-радикала и дианиона 9-нитроантрацена. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1985. С. 2158. [Mikhal'chenko, L.V., Mendkovich, A.S., and Gul'tyai, V.P., Nature of the products of the reactions of radical-anion and dianion of 9-nitroanthracene, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1985, vol. 34, p. 1998.]
33. Гультяй, В.П., Мендкович, А.С., Рубинская, Т.Я. К вопросу об электрохимической гидродимеризации карбонильных соединений в апротонных средах. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1987. С. 1576. [Gul'tyai, V.P., Mendkovich, A.S., and Rubinskaya, T.Y., Electrochemical hydrodimerization of carbonyl compounds in aprotic media. *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1987, p. 1455.]
34. Mendkovich, A.S., Sosonkin, I.M., and Gulytai, V.P., Some Features of Dimerization Reactions Involving Aromatic Compound Radical Anions, *Abstr. commun.*

- XIII Sandbjerg meeting on organic electrochemistry, Sandbjerg, Aarhus, Denmark, 1987, p. 17.*
35. Мендкович, А.С., Мартынова, Л.В., Лейбзон, В.Н., Гультей, В.П. Использование зависимостей тока время для определения механизма электродных процессов. Взаимодействие деполаризатора с продуктом восстановления. *Электрохимия*. 1983. Т. 19. С. 264. [Mendkovich, A.S., Martynova, L.V., Leibzon, V.N., and Gulytai, V.P., Use of Current-time Curves to Ascertain Electrode Process Mechanism Reaction of a Depolarizer with an Electroreduction Product, *Sov. Electrochem.*, 1983, vol. 19, p. 242.]
 36. Parker, V.D., The study of reactive intermediates by electrochemical methods, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1983, vol. 19, p. 131.
 37. McNeil, R.I., Shiotani, M., Williams, F., and Yim, M.B., Novel cycloaddition of tetrafluoroethylene to the tetrafluoroethylene radical anion at 95 K: direct observation by EPR studies, *Chem. Phys. Lett.*, 1977, vol. 51, p. 438.
 38. Mendkovich, A. S. and 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, *J. Electroanal. Chem.*, 1986, vol. 209, p. 43.
 39. Mendkovich, A.S., Churilina, A.N., Michalchenko, L.V., and Gulytai, V.P., *Reactions of Anion-Radicals and Dianions with the Parent Compounds in Cathodic Processes, Abstr. Commun. Sandbjerg Meeting 1982 on Organic Electrochem., Aarhus, 1982, p. 23.*
 40. Puglisi, V.J. and Bard, A.J., Electrohydrodimerization Reactions: II. Rotating Ring-Disk Electrode, Voltammetric and Coulometric Studies of Dimethyl Fumarate, Cinnamionitrile, and Fumaronitrile, *J. Electrochem. Soc.*, 1972, vol. 119, p. 829.
 41. Staples, T.L., Jagur-Grodzinski, J., and Swarc, M., Dimerization of the radical anions of 1, 1-diphenylethylene, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, vol. 91, p. 3721.
 42. Kraiya, C., Singh, P., Todres, V.Z., and Evans, D.H., Voltammetric studies of the reduction of cis-and trans- α -nitrostilbene, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 563, p. 171.
 43. Childs, V.W., Maloy, J.T., Keszthelyi, C.P., and Bard, A.J., Voltammetric and coulometric studies of the mechanism of electrohydrodimerization of diethyl fumarate in dimethylformamide solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 1971, vol. 118, p. 874.
 44. Puglisi, V.J. and Bard, A.J., Electrohydrodimerization Reactions: III. Rotating Ring-Disk Electrode, Voltammetric and Coulometric Studies of Mixed Reductive Coupling of Dimethyl Fumarate in the Presence of Cinnamionitrile and Acrylonitrile in Dimethylformamide Solution, *J. Electrochem. Soc.*, 1973, vol. 120, p. 748.
 45. Goldberg, I.B., Boyd, D., Hirasawa, D.R., and Bard, A.J., Simultaneous electrochemical-electron spin resonance measurements. III. Determination of rate constants for second-order radical anion dimerization, *J. Phys. Chem.*, 1974, vol. 78, p. 295.
 46. Lamy, E., Nadjo, L., and Saveant, J.-M., Electroreduction of activated olefins in low acidity media, *J. Electroanal. Chem.*, 1974, vol. 50, p. 141.
 47. Saveant, J.-M., Kinetics and mechanisms of electrochemical dimerizations, *Acta Chem. Scand. Ser. B*, 1983, vol. 37, p. 365.
 48. Bezilla, B.M. and Maloy, J.T., Low Temperature Studies of Electrochemical Kinetics: III. The Use of Concentration Studies in Determining the Rates, Mechanisms, and Apparent Reaction Orders of Electrohydrodimerization Reactions, *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, p. 579.
 49. Mikesell, P., Schwaebe, M., DiMare, M., and Little R.D., Electrochemical Reductive Coupling Reactions of Aliphatic Nitroalkenes, *Acta Chem. Scand.*, 1999, vol. 53, p. 792.
 50. Гультей, В.П., Коротаева, Л.М., Мендкович, А.С., Проскуровская, И.В. Роль компонентов среды в реакциях электрохимически генерируемых анион-радикалов. Сообщение 2. Электрохимическая гидродимеризация α -тиофенальдегида в органических растворителях. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1981. Т. 30. С. 834. [Gul'tyai, V.P., Korotaeva, L.M., Mendkovich, A.S., and Proskurovskaya, I.V., Role of components of the reaction medium in reactions of electrochemically generated radical anions: 2. Electrochemical hydrodimerization of α -thiophene aldehyde in organic solvents, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1981, vol. 30, p. 615.]
 51. Мендкович, А.С., Чурилина, А.П., Русаков, А.И., Гультей, В.П. Экспериментальное изучение реакции димеризации анион-радикалов ароматических карбонильных соединений. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1991. Т. 40. С. 1777. [Mendkovich, A.S., Churilina, A.P., Rusakov, A.I., & Gul'tyai, V.P., Experimental study of dimerization of radical anions of aromatic carbonyl compounds, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1991, vol. 40, p. 1572.]
 52. Andre, F., Napiot, P., and Lagrost, C., Dimerization of ion radicals in ionic liquids. An example of favourable "Coulombic" solvation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, vol. 12, p. 7506.
 53. Кривенко, А.Г., Курмаз, В.А., Коткин, А.С., Симбирцева, Г.В., Гультей, В.П. Генерирование и исследование превращений фенилметильных радикалов в водных растворах. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 1482. [Krivenko, A.G., Kurmaz, V.A., Kotkin, A. S., Simbirtseva, G.V., and Gulytai, V.P., Generation of phenylmethylketyl radicals in aqueous solutions and study of their transformation, *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, p. 1382.]
 54. Doherty, A.P. and Brooks, C.A., Electrosynthesis in room-temperature ionic liquids: benzaldehyde reduction, *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, p. 3821.
 55. Lagrost, C., Napiot, P., and Vaultier, M., The influence of room-temperature ionic liquids on the stereoselectivity and kinetics of the electrochemical pinacol coupling of acetophenone, *Green Chem.*, 2005, vol. 7, p. 468.
 56. Macias-Ruvalcaba, N.A. and Evans, D.H., Electrochemical reduction of 2-fluorene-carboxaldehyde: A mechanism with a grandparent-grandchild reaction, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, vol. 585, p. 150.

57. Lipsztajn, M., Krygowski, T.M., Laren, E., and Galus, Z., Electrochemical investigations of intermediates in electroreduction of aromatic nitro and nitroso compounds in N, N-dimethylformamide: Part II. Electrochemical behaviour of nitrosobenzene, *J. Electroanal. Chem.*, 1974, vol. 57, p. 339.
58. Steudel, E., Posdorfer, J., and Schindler, R.N., Intermediates and products in the electrochemical reduction of nitrosobenzene. A spectroelectrochemical investigation, *Electrochim. Acta*, 1995, vol. 40, p. 1587.
59. Nunez-Vergara, L.J., Squella, J.A., Olea-Azar, C., Bollo, S., Navarrete-Encina, P.A., and Sturm, J.C., Nitrosobenzene: electrochemical, UV-visible and EPR spectroscopic studies on the nitrosobenzene free radical generation and its interaction with glutathione, *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, 3555.
60. Asirvatham, M.R. and Hawley, M.D., Electron-transfer processes: the electrochemical and chemical behavior of nitrosobenzene, *J. Electroanal. Chem.*, 1974, vol. 57, p. 179.
61. Михальченко, Л.В., Сыроешкин, М.А., Леонова, М.Ю., Мендкович, А.С., Русаков, А.И., Гультей, В.П. Реакция димеризации и протонирования анион-радикалов нитрозобензолов. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. С. 1289. [Mikhal'chenko, L.V., Syroeshkin, M.A., Leonova, M.Y., Mendkovich, A.S., Rusakov, A.I., and Gul'tyai, V.P., Dimerization and protonation reactions of nitrosobenzene radical anions, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 1205.]
62. Wawzonek, S. and Wearing, D., Polarographic Studies in Acetonitrile and Dimethylformamide. IV. Stability of Anion-free Radicals, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, vol. 81, p. 2067.
63. Гультей, В.П., Мендкович, А.С., Чурилина, А.П., Рубинская, Т.Я., Коротаева, Л.М. Механизм электровосстановления эфиров ароматических кислот. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1984. Т. 33. С. 91. [Gul'tyai, V. P., Mendkovich, A.S., Churilina, A.P., Rubinskaya, T.Y., and Korotaeva, L.M., Mechanism of the electroreduction of esters of aromatic acids, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1984, vol. 33, p. 78.]
64. Amatore, C., Pinson, J., and Saveant, J.-M., Are anion radicals unable to undergo radical-radical dimerization? *J. Electroanal. Chem.*, 1982, vol. 137, p. 143.
65. Hammerich, O. and Parker, V.D., Are low or negative activation enthalpies consistent with the alleged one step mechanism for the dimerization of 9-substituted anthracene anion radicals, *Acta Chem. Scand. Ser. B*, 1983, vol. 37, p. 379.
66. Lasia, A. and Rami, A., Mechanism of electroreduction of 9-anthraldehyde, *Can. J. Chem.*, 1987, vol. 65, p. 744.
67. Mendkovich, A.S., Michalchenko, L.V., and Gulytai, V.P., Study of the reactions of 9-nitroanthracene anion radicals and dianions in dimethylformamide by the controlled potential constant-voltage electrolysis method, *J. Electroanal. Chem.*, 1987, vol. 224, p. 273.
68. Гультей, В.П., Рубинская, Т.Я., Мендкович, А.С., Русаков, А.И. Электрохимическая димеризация 9-ацетилаптрацена. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1987. Т. 36. С. 2812. [Gul'tyai, V.P., Rubinskaya, T.Y., Mendkovich, A.S., & Rusakov, A.I., Electrochemical dimerization of 9-acetylanthracene, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1987, vol. 36, p. 2609.]
69. Мендкович, А. С., Чурилина, А. П., Михальченко, Л. В., Гультей, В. П. Влияние структуры ароматической системы на скорость димеризации анион-радикалов ароматических нитросоединений. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1990. Т. 39. С. 1492. [Mendkovich, A.S., Churilina, A.P., Mikhal'chenko, L.V., and Gul'tyai, V.P., Effect of the structure of the aromatic system on the rate of dimerization of radical anions of aromatic nitro compounds, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1990, vol. 39, p. 1348.]
70. Macias-Ruvalcaba, N.A., Telo, J.P., and Evans, D.H., Studies of the electrochemical reduction of some dinitroaromatics, *J. Electroanal. Chem.*, 2007, vol. 600, p. 294.
71. Crooks, R.M. and Bard, A.J., Electrochemistry in near-critical and supercritical fluids: Part V. The dimerization of quinoline and acridine radical anions and dianions in ammonia from -70°C to 150°C , *J. Electroanal. Chem.*, 1988, vol. 240, p. 253.
72. Macías-Ruvalcaba, N.A. and Evans, D.H., Reversible dimerization of anion radicals: Studies of two cyanopyridines, *J. Electroanal. Chem.*, 2011, vol. 660, p. 243.
73. Strasser, P. and Ata, M., Electrochemical synthesis of polymerized LiC60 films, *J. Phys. Chem. B*, 1998, vol. 102, p. 4131.
74. Gallardo, I., Guirado, G., and Marquet, J., Mechanistic studies on the reactivity of halodinitrobenzene radical-anion, *J. Electroanal. Chem.*, 2000, vol. 488, p. 64.
75. Gulytai, V.P. and Mendkovich, A.S., Reactions of cathodic dimerization in nonaqueous media: Consideration in terms of the theory of molecular orbital perturbations, *J. Electroanal. Chem.*, 1983, vol. 145, p. 201.
76. Mendkovich, A.S. and Gulytai, V.P., Consideration of electrochemical dimerization reactions in terms of the perturbation molecular orbital theory: Part I. General, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, vol. 169, p. 1.
77. Мендкович, А.С., Русаков, А.И., Гультей, В.П., Устинов, В.А., Миронов, Г.С. Предсказание констант скорости реакций димеризации анион-радикалов на основании теории ВМО. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1986. Т. 35. С. 225. [Mendkovich, A.S., Rusakov, A.I., Gul'tyai, V.P., Ustinov, V.A., and Mironov, G.S., Prediction of the rate constants of the dimerization of radical-anions using PMO theory, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1986, vol. 35, p. 208.]
78. Мендкович, А.С. Теоретическое предсказание региоселективности катодной димеризации. *Электрохимия*. 1992. Т. 28. С. 485. [Mendkovich, A.S., Theoretical prediction of the regioselectivity of cathodic dimerization, *Sov. Electrochem.*, 1992, vol. 28, p. 395.]
79. Petrovich, J.P., Baizer, M.M., and Ort M.R., Electrolytic Reductive Coupling: XVII. A Study of 1, 2-Diac-

- tivated Olefins. Part II. Macro-electrolyses, *J. Electrochem. Soc.*, 1969, vol. 116, p. 749.
80. Fittig, R., Heterocyclic pseudobases, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1856, vol. 110, p. 23.
81. Мендкович, А.С., Лейбзон, В.Н., Майрановский, С.Г., Климова, Т.А., Краюшкин, М.М., Новиков, С.С., Севостьянова, В.В. Электровосстановление производных полиэдронов. Сообщение 1. Влияние структуры кетопроизводных бисцикло[3.3.1]нонана на электрохимическое восстановление. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1978. Т. 27. С. 1866. [Mendkovich, A.S., Leibzon, V.N., Mairanovski, S.G., Krayushkin, M.M., Klimova, T.A., Novikov, S.S., and Sevost'yanova, V.V., Electroreduction of polyhedrane derivatives 1. Structural effect of keto derivatives of bicyclo [3.3. 1] nonane, adamantane, and noradamantane on electrochemical reduction, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1978, vol. 27, p. 1639.]
82. Curphey, T.J., Amelotti, C.W., Layloff, T.P., McCartney, R.L., and Williams, J.H., Electrochemical preparation of cyclopropanediol derivatives, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, vol. 91, p. 2817.
83. Schwientek, M., Pleus, S., and Hamann, C., Enantioselective electrodes: stereoselective electroreduction of 4-methylbenzophenone and acetophenone, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 461, p. 94.
84. Egashira, N., Minami, T., Kondo, T., and Hori, F., Electroreductive dimerization of acetyl compounds in dimethylformamide, *Electrochim. Acta*, 1986, vol. 31, p. 463.
85. Armstrong, N.R., Quinn, R.K., and Vanderborgh, N.E., Voltammetry in sulfolane. Electrochemical behavior of benzaldehyde and substituted benzaldehydes, *Anal. Chem.*, 1974, vol. 46, p. 1759.
86. Egashira, N., Takita, Y., and Hori, F., Chemical Reaction Following Electroreduction of Benzophenones. 2. Relationship between the Rate Constant of Disproportionation and Spin Density, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1982, vol. 55, p. 3331.
87. Гультай, В.П., Рубинская, Т.Я., Мендкович, А.С. Влияние природы катиона фонового электролита на гидродимеризацию 1-ацетилнафталина в аprotонной среде. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1991. Т. 40. С. 433. [Gul'tyai, V.P., Rubinskaya, T.Y., and Mendkovich, A.S., Influence of the nature of the base electrolyte on the regioselectivity of the cathodic hydrodimerization of 1-acetylnaphthalene in an aprotic medium, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1991, vol. 40, p. 372.]
88. Рубинская, Т.Я., Мендкович, А.С., Лисицина, Н.К., Яковлев, И.П., Гультай, В.П. Димеризация анион-радикалов ароматических карбоновых кислот, конкурирующая с реакцией самопротонирования. *Изв. АН. Сер. хим.* 1993. Т. 42. С. 1735. [Rubinskaya, T.Ya., Mendkovich, A.S., Lisitsina, N.K., and Gultyai, V.P., The dimerization of radical anions of aromatic carboxylic acids competing with the self-protonation reaction, *Russ. Chem. Bull.*, 1993, vol. 42, p.1658.]
89. Mendkovich, A.S., Ngom, A., Kokorekin, V.A., Mikhailov, M.N., Gningue-Sall, D., and Jouikov, V., Reversible dimerization of anion radicals of carbonyl compounds and the electro-synthesis of pinacols. The case of 9-fluorenone, *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 358, p. 136903.
90. Empis, J.M.A. and Herold, B.J., Substituent effects in fluoren-9-one ketyls. Part 2. The electrolytic reduction of fluoren-9-ones studied by cyclic voltammetry and electron spin resonance spectroscopy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 1986, vol. 3, p. 425.
91. Мендкович, А.С., Сыроешкин, М.А., Михайлов, М.Н., Ранчина, Д.В., Русаков, А.И. Необычное соотношение рК1 и рК2 при образовании π^* -дианиона 9-флуоренона из 9-флуоренола. *Изв. АН, Сер. хим.* 2013. Т. 62. С. 1668. [Mendkovich, A.S., Syroeshkin, M.A., Mikhailov, M.N., Ranchina, D.V., and Rusakov, A.I., Unusual pK1/pK2 ratio for formation of 9-fluorenone π^* -dianion from 9-fluorenone, *Russ. Chem. Bull.*, vol. 62, p. 1668.]
92. Cramer, C.J. and Truhlar, D.G., in *Solvent Effects and Chemical Reactivity*, Eds. Tapia, O., Bertran, J., and Bertran, J.B. Dordrecht: Academic Publishers, 1996, p. 1.
93. Cramer, C.J. and Truhlar, D.G., in *Quantitative Treatments of Solute/Solvent Interactions*, Eds. P. Politzer, J.S. Murray, Amsterdam: Elsevier, 1994, vol.1, p. 9.
94. Cramer, C.J. and Truhlar, D.G., in *Reviews in Computational Chemistry*, Eds. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd, New York: VCH, 1995, v.6, p.1.
95. Braumann, J. and Blair, L.K., Gas-phase acidities of alcohols, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, vol. 92, p. 5986.
96. Marcos, E.S., Maraver, J., Ruiz-Lopez, F., and Bertran, J., Electrostatic interactions as a factor in the determination of the HOMO in the liquid state, *Can. J. Chem.*, 1986, vol. 64, p. 2353.
97. Ciofini, I., Reviakine, R., Arbuznikov, A., and Kaupp, M., Solvent effects on g-tensors of semiquinone radical anions: polarizable continuum versus cluster models, *Theor. Chem. Acc.*, 2004, vol. 111, p. 132.
98. Jaramillo, P., Pérez, P., Fuentealba, P., Canuto, S., and Coutinho, K., Solvent effects on global reactivity properties for neutral and charged systems using the sequential Monte Carlo quantum mechanics model, *J. Phys. Chem. B*, 2009, vol. 113, 4314.
99. Elianson, R., Hammerich, O., and Parker, V.D., Solvent effects on the kinetics and thermodynamics of the reversible dimerization of 9-cyanoanthracene anion radical, *Acta Chem. Scand.*, 1988, vol. B42, p. 7.
100. Ryan, M.D. and Evans, D.H., Effect of Sodium Ions on the Electrochemical Reduction of Diethyl Fumarate in Dimethylsulfoxide and Acetonitrile, *J. Electrochem. Soc.*, 1974, vol. 121, p. 881.
101. Gutmann, V., Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents, *Electrochim. Acta.*, 1976, vol. 21, p. 661.
102. Chowdhury, S., Grimsrud, E.P., and Kebarle, P., Bonding of charge delocalized anions to protic and dipolar aprotic solvent molecules, *J. Phys. Chem.*, 1987, vol. 91, p. 2551.
103. Marcus, Y., Thermodynamic functions of transfer of single ions from water to nonaqueous and mixed solvents: Part I-Gibbs free energies of transfer to non-

- aqueous solvents, *Pure Appl. Chem.*, 1983, vol. 55, p. 977.
104. Tachikawa, H., Solvation dynamics of the fluorenone radical anion by methanol: a direct MO dynamics study, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1998, vol. 427, p. 191.
105. Marcos, E.S., Maraver, J., and Bertran, J., Specific interactions as a factor in the determination of the HOMO in the liquid state, *Nouveau journal de chimie (1977)*, 1986, vol. 10, p. 357.
106. Bowers, K.W., *Radical Ions*, New York: Interscience, vol. 1968, p. 261.
107. Stevenson, G.R., and Hidalgo, H., Equilibrium studies by electron spin resonance. III. The nitrobenzene free ion as a hydrogen bond acceptor, *J. Phys. Chem.*, 1973, vol. 77, p. 1027.
108. Echegoyen, L., Hidalgo, H., and Stevenson, G.R., Equilibrium studies by electron spin resonance. V. Role of the cation in hydrogen bonding to the nitrobenzene anion radical, *J. Phys. Chem.*, 1973, vol. 77, p. 2649.
109. Gendell, J., Freed, J.H., and Fraenkel, J.K., Solvent effects in electron spin resonance spectra, *J. Chem. Phys.*, 1962, vol. 37, p. 2832.
110. Miller, C. and Gulick, W.M., Solvation of nitroaromatic radical anions: a molecular orbital investigation of hydrogen bonding models, *Molec. Phys.*, 1974, vol. 27, p. 1185.
111. Parker, V.D., Mechanisms of the electrohydrodimerization of activated olefins. VII: The validity of rate-activation energy relationships for dimerization reactions of ion radicals, *Acta. Chem. Scand. B.*, 1983, vol. 37, p. 393.
112. Gomez, M., Gonzalez, F. J., and Gonzalez, I., A model for characterization of successive hydrogen bonding interactions with electrochemically generated charged species. The quinone electroreduction in the presence of donor protons, *Electroanalysis*, 2003, 15, p. 635.
113. Asher, J.R., Doltsinis, N.L., and Kaupp, M., Ab initio molecular dynamics simulations and g-tensor calculations of aqueous benzoquinone radical anion: effects of regular and "T-Stacked" hydrogen bonds, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, p. 9854.
114. Alligrant, T.M., Hackett, J.C., and Alvarez, J. C., Acid/base and hydrogen bonding effects on the proton-coupled electron transfer of quinones and hydroquinones in acetonitrile: Mechanistic investigation by voltammetry, ¹H NMR and computation, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 6507.
115. Wang, S., Singh, P.S., and Evans, D.H., Concerted Proton–Electron Transfer: Effect of Hydroxylic Additives on the Reduction of Benzophenone, 4-Cyano-benzophenone, and 4, 4'-Dicyanobenzophenone, *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, p. 16686.
116. Gomez, M., Gonzalez, F.J., and Gonzalez, I., Effect of host and guest structures on hydrogen bonding association: Influence on stoichiometry and equilibrium constants, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, p. E527.
117. Zhan, C.-G. and Chipman, D.M., Effect of Hydrogen Bonding on the Vibrations of p-Benzosemiquinone Radical Anion, *J. Phys. Chem. A*, 1998, vol. 102, p. 1230.
118. Salas, M., Gomez, M., Gonzalez, F.J., and Gordillo, B., Electrochemical reduction of 1, 4-benzoquinone. Interaction with alkylated thymine and adenine nucleobases, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, vol. 543, p. 73.
119. Ge, Y., Miller, L., Ouimet, T., and Smith, D.K., Electrochemically Controlled Hydrogen Bonding. o-Quinones as Simple Redox-Dependent Receptors for Arylureas, *J. Org. Chem.*, 2000, vol. 65, p. 8831.
120. Sinnecker, S., Reijerse, E., Neese, F., and Lubitz, W., Hydrogen bond geometries from electron paramagnetic resonance and electron-nuclear double resonance parameters: Density functional study of quinone radical anion-solvent interactions, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, p. 3280.
121. Gomez, M., Gomez-Castro, C.Z., Padilla-Martinez, I.I., Martinez-Martinez, F.J., and Gonzalez, F.J., Hydrogen bonding effects on the association processes between chloranil and a series of amides, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 567, p. 269.
122. Gomez, M., Gonzalez, F.J., and Gonzalez, I., Intra and intermolecular hydrogen bonding effects in the electrochemical reduction of α -phenolic-naphthoquinones, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, vol. 578, p. 193.
123. Okamoto, K., Ohkubo, K., Kadish, K., and Fukuzumi, M.S., Remarkable accelerating effects of ammonium cations on electron-transfer reactions of quinones by hydrogen bonding with semiquinone radical anions, *J. Phys. Chem. A*, 2004, vol. 108, 10405.
124. Zhang, L., Zhou, H., Li, X., Lin, Y., Yu, P., Su, L., and Mao, L., Voltammetric determination of water with inner potential reference and variable linear range based on structure-and redox-controllable hydrogen-bonding interaction between water and quinones, *Electrochem. Comm.*, 2009, vol. 11, p. 808.
125. Ахмед, С., Хан, А.И., Куреши, Р., Субхани, М.С. Ассоциация водородных связей в промежуточных продуктах электровосстановления бензохинонов и нафтохинонов. *Электрохимия*. 2007. Т. 43. С. 851. [Ahmed, S., Khan, A.Y., Qureshi, R., & Subhani, M.S., Hydrogen bonding association in the electroreduced intermediates of benzoquinones and naphthoquinones, *Russ. J. Electrochem.*, 2007, vol. 43, p. 811.]
126. Macias-Ruvalcaba, N.A., Gonzalez, I., and Aguilar-Martinez, M., Evolution from hydrogen bond to proton transfer pathways in the electroreduction of α -NH-quinones in acetonitrile, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, p. E110.
127. Gupta, N. and Linschitz, H., Hydrogen-bonding and protonation effects in electrochemistry of quinones in aprotic solvents, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1997, vol. 119, p. 6384.
128. Chan-Leonor, C., Martin, S. L., and Smith, D. K., Electrochemically Controlled Hydrogen Bonding. Redox-Dependent Formation of a 2:1 Diarylurea/Dinitrobenzene2- Complex, *J. Org. Chem.*, 2005, vol. 70, p. 10817.
129. Bu, J., Lilienthal, N.D., Woods, J.E., Nohrden, C.E., Hoang, K.T., Truong, D., and Smith, D.K., Electrochemically controlled hydrogen bonding. Nitroben-

- zenes as simple redox-dependent receptors for arylureas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2005, vol. 127, p. 6423.
130. Сыроешкин, М.А., Мендкович, А.С., Михальченко, Л.В., Гультей, В.П. Природа ассоциатов дианиона 1,4-динитробензола с катионами 1-бутил-3-метилимидазолия и 1-бутил-2,3-диметилимидазолия. *Изв. АН. Сер. хим.* 2009. Т. 58. С. 1637. [Syroeshkin, M.A., Mendkovich, A.S., Mikhal'chenko, L.V., and Gul'tyai, V.P., The nature of associates of 1,4-dinitrobenzene dianion with 1-butyl-3-methylimidazolium and 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium cations, *Russ. Chem. Bull.*, 2009, vol. 58, p. 1688.]
131. Sanchez, P.D.A. and Evans, D.H., Effect of hydroxylic additives on the electrochemical reduction of some azobenzenes, *J. Electroanal. Chem.*, 2010, vol. 638, p. 84.
132. Мендкович, А.С., Сыроешкин, М.А., Гультей, В.П., Русаков, А.И. Механизм электровосстановления N-фенилгидроксиламинов в апротонной среде: образование водородных связей между N-(3-нитрофенил) гидроксиламином и его анион-радикалом. *Изв. АН, Сер. хим.* 2017. С. 479. [Mendkovich, A.S., Syroeshkin, M.A., Gulytai, V.P., & Rusakov, A.I., Electroreduction mechanism of N-phenylhydroxylamines in aprotic solvents: formation of hydrogen bonds between N-(3-nitrophenyl) hydroxylamine and its radical anion, *Russ. Chem. Bull.*, 2017, p. 479.]
133. Hirota, N., Spin Distribution in Ketyl Radicals, *J. Chem. Phys.*, 1962, vol. 37, 1884.
134. Tachikawa, H., Murai, H., and Yoshida, H., Structures and electronic states of ion-pair complexes formed between a carbonyl compound and a sodium atom. An ab initio molecular orbital and MRSDCI study, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, vol. 89, p. 2369.
135. Davies, A.G. and Neville, A.G., Electron paramagnetic resonance spectra of aliphatic ketyl radical anions in fluid solution, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1992, vol. 2, p. 163.
136. Michael, S. (ed.). *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*. New York: Wiley-Interscience, 1972.
137. Miertus, S., Kysel, O., and March, P., Association of radical anions with alkali metal cations; I. Modified π (PPP-like) method for the investigation of ion pairs, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1980, vol. 45, p. 339.
138. Miertus, S., Kysel, O., and March, P., Association of radical anions with alkali metal cations; II. Quantum-chemical study of the associates of glyoxal, nitrobenzene and fluorenone with lithium, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1980, vol. 45, p. 351.
139. Miertus, S., Kysel, O., March, P., and Danciger, J., Association of radical anions alkali metal cations. III. Experimental and theoretical study of the associates of nitrobenzene radical anions with Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ and $(\text{nC}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ cations, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1980, vol. 45, p. 360.
140. Miertus, S., Kysel, O., March, P., and Danciger, J., Association of radical anion with alkali cations. IV. ESR study of the 4-nitrobenzophenone radical anion, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1980, vol. 45, p. 369.
141. Gremaschi, P., Gamba, A., and Simonetta, M., Ab initio calculations including solvent effects of the structure of pyrazine, 4-nitropyridine and dicyanobenzenes ion pairs, *Theor. Chim. Acta (Berl.)*, 1975, vol. 40, p. 303.
142. Hirota, N., Electron Paramagnetic Resonance Studies of Ion Pairs. Metal Ketyls, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, vol. 89, 32.
143. Hazelrigg, M.J. and Bard, A.J., Electrohydrodimerization Reactions: IV. A Study of the Effect of Alkali Metal Ions on the Hydrodimerization of Several 1, 2-Diactivated Olefins in DMF Solutions by Chronoamperometry and Chronocoulometry, *J. Electrochem. Soc.*, 1975, vol. 122, p. 211.
144. Sheldrick, G. M., SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Cryst.*, 2015, vol. A71, p. 3.
145. Salaun, J.-P., Salaun-Bouix, M., and Cullett, C., Réduction chimique et électrochimique du thiophène-2.5 dicarbaldéhyde, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 1975, Serie C, vol. 280, p. 165.
146. Гультей, В.П., Коротаева, Л.М., Рубинская, Т.Я. Электрохимическая димеризация 2-ацетилтиофена. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1988. С. 1121. [Gul'tyai, V.P., Korotaeva, L.M., and Rubinskaya, T.Y., Electrochemical dimerization of 2-acetylthiophene, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1988, p. 983.]
147. Гультей, В.П., Коротаева, Л.М. Роль компонентов среды в реакциях электрохимически генерируемых радикал-анионов. Стереохимия и селективность катодной гидродимеризации α -тиофенальдегида в неводных средах. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1982. Т. 31. С. 165. [Gul'tyai, V.P. and Korotaeva, L.M., Role of medium components in the reactions of electrochemically generated radical-anions 3. Stereochemistry and selectivity of the cathodic hydrodimerization of α -thiophenylaldehyde in nonaqueous media, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1982, vol. 31, p. 156.]
148. Gallardo, I., Guirado, G., Marquet, J., and Vila, N., Evidence for a π Dimer in the Electrochemical Reduction of 1,3,5-Trinitrobenzene: A Reversible N_2 -Fixation System, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, vol. 46, p. 1343.
149. Gallardo, I. and Guirado, G., Oxygen carriers based on electrochemically reduced trinitroarenes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, vol. 10, p. 4456
150. Gritsan, N.P., Lonchakov, A.V., Lork, E., Mews, R., Pritchina, E. A., and Zibarev, A.V., [1,2,5]Selenadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazole and [1,2,5]Selenadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazolidyl — A Synthetic, Structural, and Theoretical Study, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, p. 1994.
151. Grossel, M. C. and Weston, S. C., Truly Isolated $\text{TCNQ}^{\bullet-}$ - Dimer? *Chem. Mater.*, 1996, vol. 8, p. 977.
152. Hou, Z., Fujita, A., Yamazaki, H., and Wakatsuki, Y., First Isolation of a Metal Ketyl in Aggregated Forms. X-ray Structures of Dimeric and Tetrameric Sodium Fluorenone Ketyl Complexes: $[\text{Na}(\mu_2\text{-}\eta^1\text{-ketyl})(\text{HMPA})_2]_2$ and $[\text{Na}(\mu_3\text{-}\eta^1\text{-ketyl})(\text{HMPA})]_4$, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1996, vol. 118, p. 2503.

153. Hou, Z., Jia, X., Fujita, A., Tezuka, H., Yamazaki, H., and Wakatsuki, Y., Alkali and Alkaline-Earth Metal Ketyl Complexes: Isolation, Structural Diversity, and Hydrogenation/Protonation Reactions, *Chem. Eur. J.*, 2000, vol. 6, 2994.
154. Macias-Ruvalcaba, N.A., Felton, G.A.N., and Evans, D.H., Contrasting behavior in the reduction of 1,2-acenaphthylenedione and 1,2-aceanthrylenedione. Two types of reversible dimerization of anion radicals, *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, p. 338.
155. Худяков, И.В., Левин, П.П., Кузьмин, В.А. Обратимая рекомбинация радикалов. *Успехи химии*. 1980. Т. 49. С. 1990. [Khudyakov, I.V., Levin, P.P., and Kuz'min, V.A., Reversible recombination of radicals, *Russ. Chem. Rev.*, 1980, vol. 49, p. 982.]
156. Hynes, J.T., Klinman, J.P., Limbach, H.H., and Schowen, R.L., (Eds). *Hydrogen-Transfer Reactions*, Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
157. Caldin, E. and Gold, V., Eds *Proton-transfer reactions*, London: Chapman and Hall, 1975, 448 p.
158. Houmam, A., Electron transfer initiated reactions: Bond formation and bond dissociation, *Chem. Rev.*, 2008, vol. 108, p. 2180.
159. Guin, P.S., Das, S., and Mandal, P.C., Electrochemical reduction of quinones in different media: a review, *Intern. J. Electrochem.*, 2011, vol. 816202, p. 1.
160. Costentin, C., Electrochemical approach to the mechanistic study of proton-coupled electron transfer, *Chem. Rev.*, 2008, vol. 108, p. 2145.
161. Birch, A. J. and Subba, R. G., Reductions by metal-ammonia solutions and related reagents, *Adv. Org. Chem.*, 1972, vol. 8, p. 1.
162. Mendkovich, A.S., Nasybullina, D.V., Elinson, M.N., and Mikhilchenko, L.V., Anion Radical of Carbonyl Compounds as Electrochemically Generated Base in Henry Reactions: 1, 2-Acenaphthenedione, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167, p. 155502.
163. Hammes-Schiffer, S. and Soudackov, A.V., Proton-coupled electron transfer in solution, proteins, and electrochemistry, *J. Phys. Chem. B*, 2008, vol. 112, p. 14108.
164. Hayano, S. and Fujihira, M., The Protonation of Aromatic Hydrocarbon Radical Anions. II. Interpretations of the Rate Constants in Terms of HMO Calculations, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1971, vol. 44, p. 2046.
165. Хойтинк, Г. *Электрохимия металлов в неводных средах*. М.: Мир, 1974, 356 с.
166. Ebersson, L., Blum, Z., Helgee, B., and Nyberg, K., Radical ion reactivity - I: Application of the dewar-zimmerman rules to certain reactions of radical anions and cations, *Tetrahedron*, 1978, vol. 34, p. 731.
167. Fry, A.J. and Shuettenberg, A., Rates of protonation of aromatic radical anions in dimethyl sulfoxide, *J. Org. Chem.*, 1974, vol. 39, p. 2452.
168. Levanon, H., Neta, P., and Trozzolo, A.M., Correlation of singlet energies of aromatic hydrocarbons with the rates of protonation of their anion radicals, *Chem. Phys. Lett.*, 1978, vol. 54, p. 181.
169. Мендкович, А.С., Сыроешкин, М.А., Михайлов, М.Н., Русаков, А.И. Использование индексов реакционной способности для оценки констант скорости протонирования анион-радикалов и дианионов. *Изв. АН, Сер. хим.* 2010. Т. 59. С. 2015. [Mendkovich, A.S., Syroeshkin, M.A., Mikhailov, M.N., and Rusakov, A.I., *Russ. Chem. Bull.*, 2010, vol. 59, p. 2068.]
170. Morales-Morales, J. Frontana, A., Aguilar-Martinez, C.M., Bautista-Martinez, J.A., Gonzalez, F.J., and Gonzalez, I., Analysis of the substituent effect on the reactivity modulation during self-protonation processes in 2-nitrophenols, *J. Phys. Chem. A*, 2007, vol. 111, p. 8993.
171. Politzer, P. and Truhlar, D.G., (Eds.), *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*, New York: Plenum, 1981, 472 p.
172. Bonaccorsi, R., Scrocco, E., and Tomasi, J., Molecular SCF calculations for the ground state of some three-membered ring molecules: $(\text{CH}_2)_3$, $(\text{CH}_2)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$, $(\text{CH}_2)_2\text{O}$, $(\text{CH}_2)_2\text{S}$, $(\text{CH})_2\text{CH}_2$, and N_2CH_2 , *J. Chem. Phys.*, 1970, vol. 52, p. 5270.
173. Barrows, S., Cramer, C., Truhlar, D., Elovitz, M.S., and Weber, E.J., Factors controlling regioselectivity in the reduction of polynitroaromatics in aqueous solution, *Environ. Sci. Technol.*, 1996, vol. 30, p. 3028.
174. Birch, A.J., Hinde, A.L., and Radom, L., A theoretical approach to the Birch reduction. Structures and stabilities of the radical anions of substituted benzenes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, vol. 102, p. 3370.
175. Pross, A., A general approach to organic reactivity: The configuration mixing model, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1985, p. 99.
176. Мендкович, А.С. Количественные закономерности химического поведения π^* -анион-радикалов органических соединений. Автореф. дис. докт. хим. наук, *Ин-т орган. химии им. Н.Д.Зелинского РАН*, М.: 1992, 65 с. [Mendkovich, A.S., Quantitative Regularities of the Chemical Behavior of π^* -Anion-Radicals of Organic Compounds (in Russian), *Abstr. dissert., N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Moscow*, 1992, 65 с.]
177. Dewar, M.J.S., Hashmall, J.A., and Trinajstic, N., Ground states of conjugated molecules. XXII. Polarographic reduction potentials of hydrocarbons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, vol. 92, p. 5555.
178. Jaworski, J.S., Kinetics of protonation of anthracene and phenanthrene radical anions in DMF by a series of substituted phenols. Comparison of Brønsted and Hammett plots, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1999, p. 2755.
179. Nielsen, M.F. and Hammerich, O., The Application of Linear Sweep Voltammetry for the Determination of Rate Constants in the Range 10^5 – $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for Protonation of Anion Radicals in N, N-Dimethylformamide, *Acta Chem.Scand. B*, 1987, vol. 41, p. 668.
180. Dorfman, L.M., Electron and proton transfer reactions of aromatic molecule ions in solution, *Acc., Chem. Res.*, 1970, vol. 3, p. 224.
181. Гультай, В.П., Мендкович, А.С. Реакционная способность анион-радикалов и реакции с их участием. *Новости электрохимии органических соединений. Тез.докл. XI Всесоюз. совещ. по электрохимии орган. соединений*. М.: Львов: 1986, С. 118. [Gultyai, V.P. and Mendkovich, A.S., Reactivity of radical anions and reactions with their participation. News of electro-

- chemistry of organic compounds, *Theses.reports XI All-Union Conf. Electrochem. Organic Compounds*, Moscow, Lvov, 1986, p. 118.]
182. Mendkovich, A.S., Gulytai, V.P., and Rusakov, A.I., Some Quantitative Regularities of Organic Anion Radicals and Dianions Reaction, *Abstr. Papers of IUPAC VI Intern. Conf. on Organic Synthesis*, Moscow, 1986, p. 224.
183. Мендкович, А.С., Русаков, А.И., Миронов, Г.С., Гультай, В.П. О типе контроля в реакциях протонирования анион-радикалов альтернативных углеводородов. *Тез. докл. VII Всесоюз. совещ. "Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли"*. Черноголовка: 1981, С. 106. [Mendkovich, A.S., Rusakov, A.I., Mironov, G.S., and Gulytai, V.P., On the type of control in the reactions of protonation of radical anions of alternative hydrocarbons, *Abstr. VII All-Union Conf. "Complexes with charge transfer and ion-radical salts"*, Chernogolovka, 1981, p. 106.]
184. Янилкин, В.В., Губская, В.П., Морозов, В.И., Настапова, Н.В., Зверев, В.В., Бердников, Е.А., Нуретдинов, И.А. Электрохимия фуллеренов и их производных. *Электрохимия*. 2003. Т. 39. 1285. [Yanilkin, V.V., Gubskaya, V.P., Morozov, V.I., Nastapova, N.V., Zverev, V.V., Berdnikov, E.A., and Nuretdinov, I.A., Electrochemistry of fullerenes and their derivatives, *Russ. J. Electrochem.*, 2003, vol. 39, 1147.]
185. Neta, P. and Fessenden, W., Electron spin resonance study of radical anions from aromatic carboxylic acids, *J. Phys. Chem.*, 1973, vol. 77, p. 620.
186. Amatore, C., Capobianco, G., Farnia, G., Sandona, G., Saveant, J. M., Severin, M. G., and Vianello, E., Kinetics and mechanism of self-protonation reactions in organic electrochemical processes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1985, vol. 107, p. 1815.
187. Mendkovich, A.S., Hammerich, O., Rubinskaya, T.Ya., and Gulytai, V.P., Self-protonation reaction of simple aromatic carboxylic acids during voltammetric reduction in dimethyl sulfoxide, *Acta Chem. Scand.*, 1991, vol. 45, p. 644.
188. Todres, Z.V., *Ion-radical organic chemistry: principles and applications*, 2nd ed., New York, Taylor & Francis, 2009, 475 p.
189. Simic, M. and Hoffman, M.Z., Acid-base properties of the radicals produced in the pulse radiolysis of aqueous solutions of benzoic acid, *J. Phys. Chem.*, 1972, vol. 76, p. 1398.
190. Zhao, Y. and Bordwell, F.G., Acidities of Radical Anions ($pK_{HA-\bullet}$) Derived from Nitro-Substituted Aromatic Weak Acids and the Formation of Radical Dianions, *J. Org. Chem.*, 1996, vol. 61, p. 2530.
191. Rodriguez, J., Olea-Azar, C., Barriga, G., Folch, C., Gerpe, A., Cerecetto, H., and Gonzalez, M., Comparative spectroscopic and electrochemical study of nitroindazoles: 3-Alcoxy, 3-hydroxy and 3-oxo derivatives, *Spectrochim. Acta A*, 2008, vol. 70, p. 557.
192. Baeza, A., Ortiz, J.L., and Gonzalez, I., Control of the electrochemical reduction of o-nitrophenol by pH imposition in acetonitrile, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 429, p. 121.
193. Silvester, D.S., Wain, A.J., Aldous, L., Hardacre, C., and Compton, R.G., Electrochemical reduction of nitrobenzene and 4-nitrophenol in the room temperature ionic liquid $[C_4mim][N(Tf)_2]$, *J. Electroanal. Chem.*, 2006, vol. 596, p. 131.
194. Isse, A.A., Abdurahman, A.M., and Vianello, E., Role of proton transfer in the electrochemical reduction mechanism of salicylideneaniline, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1996, p. 597.
195. Forryan, C.L. and Compton, R.G., Studies of the electrochemical reduction of 4-nitrophenol in dimethylformamide: evidence for a change in mechanism with temperature, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, vol. 5, p. 4226.
196. Forryan, C.L., Lawrence, N. S., Rees, N.V., and Compton, R.G., Voltammetric characterisation of the radical anions of 4-nitrophenol, 2-cyanophenol and 4-cyanophenol in N,N-dimethylformamide electrogenerated at gold electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 561, p. 53.
197. Cavalcanti, J.C.M., Oliveira, N.V., de Moura, M.A.B., Fruttero, R., and Bertinaria, M.O., Goulart, Evidence of self-protonation on the electrodic reduction mechanism of an anti-Helicobacter pylori metronidazole isotere, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 571, p. 177.
198. Syroeshkin, M.A., Mendkovich, A.S., Mikhailchenko, L.V., and Gulytai, V.P., Self-protonation upon the electroreduction of 2- and 4-nitrophenylhydroxylamines in aprotic media, *Mendeleev Commun.*, 2009, vol. 19, p. 258.
199. Farnia, G., Ludvik, J., Sandona, G., and Severin, M.G., Decay of electrogenerated dianions of acidic indenes: an 'indirect' self-protonation mechanism, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1991, p. 1249.
200. Papadakis, N. and Dye, J.L., Kinetics of protonation of potassium anthracenide by ethanol in tetrahydrofuran. Effect of dicyclohexano-18-crown-6 and 2,2,2-cryptand, *J. Phys. Chem.*, 1978, vol. 82, p. 1111.
201. Мендкович, А.С., Лейбзон, В.Н., Мартынова, Л.В. Использование зависимостей ток-время для определения механизма электродных процессов. Распад радикала, образующегося при протонизации радикал-аниона нитробензола. *Электрохимия*. 1982. Т. 18. С. 424. [Mendkovich, A.S., Leibzon, V.N., and Martynova, L.V., Use of Current-Time Curves for Determining the Mechanism of Electrode Processes. Decay of a Radical Formed upon Protonation of Radical Anion of Nitrobenzene, *Sov. Electrochem.*, 1982, vol. 18, p. 375.]
202. Mendkovich, A.S., Syroeshkin, M.A., Mikhailchenko, L.V., Mikhailov, M.N., Rusakov, A.I., and Gul'tyai, V.P., Integrated study of the dinitrobenzene electroreduction mechanism by electroanalytical and computational methods, *Intern. J. Electrochem.*, 2011, p. 346043.
203. Мендкович, А.С., Сыроешкин, М.А., Михальченко, Л.В., Русаков, А.И., Гультай, В.П. Реакции протонирования дианионов 1,3- и 1,4-динитробензолов. *Изв. АН, Сер. хим.* 2008. Т. 57. С. 1463. [Mendkovich, A.S., Syroeshkin, M.A., Mikhailchenko, L.V., Rusakov, A.I., and Gulytai, V.P., Protonation of 1,3- and 1,4-dinitrobenzene dianions, *Russ. Chem. Bull.*, 2008, vol. 57, p. 1492.]
204. Сыроешкин, М.А., Мендкович, А.С., Михальченко, Л.В., Русаков, А.И., Гультай, В.П. Кинетика протонирования фенолом анион-радикала и диа-

- ниона 1,2-динитробензола. *Изв. АН, Сер. хим.* 2009. Т. 58. С. 459. [Syroeshkin, M.A., Mendkovich, A.S., Mikhail'chenko, L.V., Rusakov, A.I., and Gul'tyai, V.P., Kinetics of protonation of the 1, 2-dinitrobenzene radical anion and dianion by phenol, *Russ. Chem. Bull.*, 2009, vol. 58, p. 468.]
205. Mikhailchenko, L.V., Mendkovich, A.S., Syroeshkin, M.A., and Gulytai, V.P., Kinetics of the 1,3-dinitrobenzene dianion protonation with 1-butyl-3-methylimidazolium cations, *Mendeleev Commun.*, 2009, vol. 19, p. 96.
206. Stratakis, M. and Streitwieser, A., Carbon acidity. 85. Ion pair acidities of 9, 9'-bifluorenyl in THF: pK₂ is lower than pK₁, *J. Org. Chem.*, 1993, vol. 58, p. 1989.
207. Madhavan, V., Lichtin, N.N., and Hayon, E., Protonation reactions of electron adducts of acrylamide derivatives. Pulse radiolytic-kinetic spectrophotometric study, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, vol. 97, p. 2898.
208. Madhavan, V., Lichtin, N.N., and Hayon, E., Electron adducts of acrylic acid and homologs. Spectra, kinetics, and protonation reactions. A pulse-radiolytic study, *J. Org. Chem.*, 1976, vol. 41, p. 2320.
209. Kumar, M., Rao, M.H., Moorthy, P.N., and Rao, K.N., Pulse radiolysis study of initiation and propagation in radiation induced polymerisation of cyclohexyl methacrylate, *Radiat. Phys. Chem.*, 1989, vol. 33, p. 219.
210. Safrany, A. and Wojnarovits, L., Pulse radiolysis of aqueous solutions of ethyl acrylate and hydroxy ethyl acrylate, *Radiat. Phys. Chem.*, 1993, vol. 41, p. 1027.
211. Wojnarovits, L., Takacs, E., Dajka, K., D'Angelantonio, M., and Emmi, S.S., Pulse radiolysis of acrylamide derivatives in dilute aqueous solution, *Radiat. Phys. Chem.*, 2001, vol. 60, p. 337.
212. Lilie, J. and Henglein, A., Pulsradiolytische Messung und LCAO-Berechnung der Absorptionsspektren und pK-Werte freier Radikale mit konjugierten Doppelbindungen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1969, vol. 73, p. 170.
213. Hayon, E. and Simic, M., Acid-base properties of radical anions of cis- and trans-isomers. I. Fumarates and maleates, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, vol. 95, p. 2433.
214. Strauss, P., Knolle, W., and Naumov, S., Radiation-induced radical formation and crosslinking in aqueous solutions of N-isopropylacrylamide, *Macromol. Chem. Phys.*, 1998, vol. 199, p. 2229.
215. Van Paemel, C., Frumin, H., Brooks, V.L., Faylor, R., and Sevilla, M.D., Protonation reactions at carbon sites in the anion radicals of certain unsaturated compounds and aromatic amino acids, *J. Phys. Chem.*, 1975, vol. 79, p. 839.
216. Wojnarovits, L., Takacs, E., Dajka, K., and Emmi, S.S., On the reversible protonation of acrylic-type compounds, *Res. Chem. Intermed.*, 2001, vol. 27, 847.
217. Adams, G.E. and Willson, R.L., Ketyl radicals in aqueous solution pulse radiolysis study, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1973, vol. 69, p. 719.
218. Hayon, E., Ibata, T., Lichtin, N.N., and Simic, M., Electron and hydrogen atom attachment to aromatic carbonyl compounds in aqueous solution. Absorption spectra and dissociation constants of ketyl radicals, *J. Phys. Chem.*, 1972, vol. 76, p. 2072.
219. Marignier, J.L. and Hickel, B., Pulse radiolysis measurements of the solvation rate of benzophenone anion in liquid alcohol: Effect of temperature, *J. Phys. Chem.*, 1984, vol. 88, p. 5375.
220. Гультай, В.П., Мендкович, А.С. *Электросинтез. Электродные реакции с участием органических соединений*, под ред. А. П. Томилова. М.: Наука, 1990, С. 101-126. [Gul'tyai, V.P. and Mendkovich, A.S., *Electrosynthesis. Electrode reactions involving organic compounds*, Tomilov, A.P. Ed., Moscow: Nauka, 1990 p. 101.]
221. Maslak, P. and Theroff, J., Intrinsic Barriers of the Alternative Modes of Mesolytic Fragmentations of C-S Bonds, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1996, vol. 118, p. 7235.
222. Anne, A., Fraoua, S., Moiroux, J., and Saveant, J.-M., Thermodynamic control in ion radical cleavages through out-of-cage diffusion of products. Dynamics of C-C fragmentation in cation radicals of tert-butylated NADH analogues and other ion radicals, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1996, vol. 118, p. 3938.
223. Saveant, J.-M., Dynamics of cleavage and formation of anion radicals into and from radicals and nucleophiles. Structure-reactivity relationships in SRN1 reactions, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1994, vol. 98, p. 3716.
224. Costentin, C., Robert, M., and Savéant, J.M., Activation barriers in the homolytic cleavage of radicals and ion radicals, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2003, vol. 125, p. 105.
225. Zheng, Z.-R. and Evans, D. H., A bifunctional molecule that receives two electrons sequentially through only one of its two reducible groups, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1999, vol. 121, p. 2941.
226. Zheng, Z.-R., Evans, D.H., Chang-Shing, S., and Lessard, J., Cleavage reactions of radical anions that range from homolytic to heterolytic within the same family of compounds, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1999, vol. 121, p. 9429.
227. Houmam, A. and Hamed, E.M., Dissociation of aryl sulfonyl phthalimide radical anions: relevance to the biological activity of aryl sulfonyl amides, *Chem. Comm.*, 2012, vol. 48, p. 11328.
228. Ваганова, Т.А., Пантелеева, Е.В., Штейнгарц, В.Д. Анионные восстановленные формы электронодефицитных аренов в реакциях с формированием связи СС. *Успехи химии.* 2008. Т. 77. С. 639. [Vaganova, T.A., Panteleeva, E.V., and Shteingarts, V.D., Anionic reduced forms of electron-deficient arenes in reactions with C-C bond formation, *Russ. Chem. Rev.*, 2008, vol. 77, С. 601.]
229. Lund, H., A century of organic electrochemistry, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, p. 21.
230. Peters, D.G., in *Organic Electrochemistry* (4th ed.), New York: Marcel Dekker, 2000, 341 p.
231. Saveant, J. M., Electron transfer, bond breaking and bond formation, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 2000, vol. 35, p. 117.
232. Andrieux, C.P., *Organic Electrochemical Mechanisms*, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Chichester: Wiley, 2000, 9983 p.
233. Andrieux, C.P., Saveant, J.-M., Tallec, A., Tardivel, R., and Tardy, C., Concerted and stepwise dissociative electron transfers. Oxidability of the leaving group and

- strength of the breaking bond as mechanism and reactivity governing factors illustrated by the electrochemical reduction of α -substituted acetophenones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1997, vol. 119, p. 2420.
234. Enemaerke, R.J., Christensen, T.B., Jensen, H., and Daasbjerg, K., Application of a new kinetic method in the investigation of cleavage reactions of haloaromatic radical anions, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2001, p. 1620.
235. Andrieux, C.P., Combellas, C., Kanou, F., Saveant, J.-M., and Thiebault, A., Dynamics of Bond Breaking in Ion Radicals. Mechanisms and Reactivity in the Reductive Cleavage of Carbon–Fluorine Bonds of Fluoromethylarenes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1997, vol. 119, p. 9527.
236. Antonello, S. and Maran, F.J., Dependence of Intramolecular Dissociative Electron Transfer Rates on Driving Force in Donor–Spacer–Acceptor Systems, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1998, vol. 120, p. 5713.
237. Jakobsen, S., Jensen, H., Pendersen, S.U., and Daasbjerg, K., Stepwise versus concerted electron transfer-bond fragmentation in the reduction of phenyl triphenylmethyl sulfides, *J. Phys. Chem. A*, 1999, vol. 103, p. 4141.
238. Tanko, J. M. and Phillips, J.P., Rearrangements of radical ions: What it means to be both a radical and an ion, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1999, vol. 121, p. 6078.
239. Duca, J.S., Gallego, M.H., Pierini, A.B., and Rossi, R.A., Electron-transfer nucleophilic substitution reactions on neopentyl- and phenyl-substituted alkyl chlorides. Effect of the bridge length on the intramolecular electron-transfer catalysis, *J. Org. Chem.*, 1999, vol. 64, p. 2626.
240. Rossi, R.A., Pierini, A.B., and Palacios, S.M., in *Advances in Free Radical Chemistry*, Singapore: Jai Press, 1990, p. 193.
241. Bunnett, J.F., Some novel concepts in aromatic reactivity, *Tetrahedron*, 1993, vol. 49, p. 4417.
242. Costentin, C., Napiot, P., Medebielle, M., and Saveant, J.-M., Thermal SRN1 Reactions: How Do They Work? Novel Evidence that the Driving Force Controls the Transition between Stepwise and Concerted Mechanisms in Dissociative Electron Transfers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1999, vol. 121, p. 4451.
243. Antonello, S., Maran, F., Formaggio, F., Moretto, A., and Toniolo, C., *Organic Electrochemistry, Electrochem. Soc. Proc., Ser.*, Princeton, New York: 2002–10.
244. Griesbeck, A.G., Heinrich, T., Oelgemöller, M., Lex, J., and Molis, A., A photochemical route for efficient cyclopeptide formation with a minimum of protection and activation chemistry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, p. 10972.
245. Burns, C.S., Rochelle, L., and Forbes, M.D.E., Neutral peptide biradicals formed by dissociative electron transfer, *Org. Lett.*, 2001, vol. 3, p. 2197.
246. Li, W.-S. and Morrison, H., Long-Range Through-Bond Photoactivated σ Bond Cleavage in Steroids. Intramolecular Sensitized Debromination, *Org. Lett.*, 2000, vol. 2, p. 15.
247. Pshenichnyuk, S.A., Modelli, A., and Komolov, A.S., Interconnections between dissociative electron attachment and electron-driven biological processes, *Intl. Rev. Phys. Chem.*, 2018, vol. 37, p. 125.
248. Mendkovich, A.S., Syroeshkin, M.A., Nasybullina, D.V., Mikhailov, M.N., Gulyai, V. P., Elinson, M.N., and Rusakov, A.I., C–OH bond cleavage initiated by electron transfer: electroreduction of 9-fluorenone, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 191, p. 962.
249. Thoruton, T.A., Ross, G.A., and Patil, D., Carbon-oxygen bond-cleavage reactions by electron transfer. 4. Electrochemical and alkali-metal reductions of phenoxy-naphthalenes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1989, vol. 111, p. 2434.
250. Wagenknecht, J.H., Goodin, R.D., Kinlen, P.J., and Woodard, F.E., Decomposition of benzoate ester radical anions, *J. Electrochem. Soc.*, 1984, vol. 131, p. 1559.
251. Niu, C., Zhou, D.B., Yang, Y., Yin, Z.C., and Wang, G.W., A retro Baeyer–Villiger reaction: electrochemical reduction of [60] fullerene-fused lactones to [60] fullerene-fused ketones, *Chem. Sci.*, 2019, vol. 10, p. 3012.
252. Stevenson, C.D., Garland, P.M., and Batz, M.L., Evidence of carbenes in the explosion chemistry of nitroaromatic anion radicals, *J. Org. Chem.*, 1996, vol. 61, p. 5948.
253. Batz, M.L., Garland, P.M., Reiter, R.C., Sanborn, M.D., and Stevenson, C.D., Explosion and ion association chemistry of the anion radicals of 2, 4, 6-trinitrotoluene, 2, 6-dinitrotoluene, and trinitrobenzene, *J. Org. Chem.*, 1997, vol. 62, p. 2045.
254. Simonet, J., in *The Chemistry of Sulfones and Sulfoxides*, Eds. Patai, S., Rappoport, S., and Stirling, S., J. Chichester: Wiley and Sons, 1988, Chapt. 22.
255. Volanschi, E., Suh, S.-H., and Hillebrand, M., Theoretical study on the reduction behaviour of sulphur containing heterocycles. I Cleavage reaction of the C–S bond in the dibenzo [b, e] thiepinonesulphone class, *J. Electroanal. Chem.*, 2007, vol. 602, p. 181.
256. Гультай, В.П., Мендкович, А.С. Особенности электровосстановления арилсодержащих сульфонов в апротонных средах. *Рос. хим. журн.* 2005. Т. 49. С. 40. [Gul'tyai, V.P. and Mendkovich, A.S., Features of electroreduction of aryl-containing sulfones in aprotic media, *Rossiiskii Khimicheskii Zhurnal* (in Russian), 2005, vol. 49, p. 40.]
257. Severin, M.G., Arevalo, M.C., Maran, F., and Vianello, E., Electron-transfer bond-breaking processes: an example of nonlinear activation-driving force relationship in the reductive cleavage of the carbon–sulfur bond, *J. Phys. Chem.*, 1993, vol. 97, p. 150.
258. Meneses, A.B., Antonello, S., Arevalo, M.C., Gonzalez, C.C., Sharma, J., Walette, A.N., Workentin, M.S., and Maran, F., Electron Transfer to Sulfides and Disulfides: Intrinsic Barriers and Relationship between Heterogeneous and Homogeneous Electron-Transfer Kinetics, *Chem. Eur. J.*, 2007, vol. 13, p. 7983.
259. Christensen, T.B. and Daasbjerg, K., Investigation of the direct and indirect reduction processes of some disulfides by electrochemical means, *Acta. Chem. Scand.*, 1997, vol. 51, p. 307.
260. Daasbjerg, K., Jensen, H., Benassi, R., Taddei, F., Antonello, S., Gennaro, A., and Maran, F., Evidence for large inner reorganization energies in the reduction of diaryl disulfides: Toward a mechanistic link between

- concerted and stepwise dissociative electron transfers? *J. Amer. Chem. Soc.*, 1999, vol. 121, p. 1750.
261. Antonello, S., Benassi, R., Gavioli, G., Taddei, F., and Maran, F., Theoretical and electrochemical analysis of dissociative electron transfers proceeding through formation of loose radical anion species: reduction of symmetrical and unsymmetrical disulfides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, p. 7529.
262. Maia, H.L.S., Medeiros, M.J., and Montenegro, M.I., Deprotection by electrolysis: Part I. The application of homogeneous redox catalysis to the study of the reduction of tosyl esters and amides, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, vol. 164, p. 347.
263. Donkers, R.L., Maran, F., Wayner, D.D.M., and Workentin, M.S., Kinetics of the Reduction of Dialkyl Peroxides. New Insights into the Dynamics of Dissociative Electron Transfer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1999, vol. 121, p. 7239.
264. Antonello, S., Musumeci, M., Wayner, D.D.M., and Maran, F., Electroreduction of Dialkyl Peroxides. Activation—Driving Force Relationships and Bond Dissociation Free Energies, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1997, vol. 119, p. 9541.
265. Workentin, M.S. and Donkers, R.L., Dissociative electron transfer to biologically relevant bicyclic endoperoxides. Determination of thermochemical parameters, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1998, vol. 120, p. 2664.
266. Donkers, R.L. and Workentin, M.S., Kinetics of dissociative electron transfer to ascaridole and dihydroascaridole — Model bicyclic endoperoxides of biological relevance, *Chem. Europ. J.*, 2001, vol. 7, p. 4012.
267. Donkers, R.L. and Workentin, M.S., First determination of the standard potential for the dissociative reduction of the antimalarial agent artemisinin, *J. Phys. Chem. B*, 1998, vol. 102, p. 4061.
268. Antonello, S., Formaggio, F., Moretto, A., Toniolo, C., and Maran, F., Intramolecular, intermolecular, and heterogeneous nonadiabatic dissociative electron transfer to peresters, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2001, vol. 123, p. 9577.
269. Magri, D.C. and 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] heptanes, *Org. Biomol. Chem.*, 2008, vol. 6, p. 3354.
270. Magri, D.C. and 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, *Chem. Europ. J.*, 2008, vol. 14, p. 1698.
271. Stringle D.L.B., Magri, D.C., and Workentin, M.S., Efficient Homogeneous Radical-Anion Chain Reactions Initiated by Dissociative Electron Transfer to 3,3,6,6-Tetraaryl-1,2-dioxanes, *Chem. Europ. J.*, 2010, vol. 16, p. 178.
272. Najjar, F., Andre-Barres, C., Baltas, M., Lacaze-Dufaure, C., Magri, D.C., Workentin, M.S., and Tzedakis, T., Electrochemical Reduction of G3-Factor Endoperoxide and Its Methyl Ether: Evidence for a Competition between Concerted and Stepwise Dissociative Electron Transfer, *Chem. Europ. J.*, 2007, vol. 13, p. 1174.
273. Donkers, R.L. and Workentin, M.S., Elucidation of the electron transfer reduction mechanism of anthracene endoperoxides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, p. 1688.
274. Magri, D.C., Donkers, R.L., and Workentin, M.S., Kinetics of the photoinduced dissociative electron transfer reduction of the antimalarial endoperoxide, Artemisinin, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2001, 138, 29.
275. Magri, D.C. and 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, *Org. Biomol. Chem.*, 2003, vol. 1, p. 3418.
276. Donkers, R.L., Tse, J., and Workentin, M.S., O-Neophyl-type 1, 2-phenyl rearrangement initiated by electron transfer: development of kinetic probes of dissociative electron transfer, *Chem. Commun.*, 1999, p. 135.
277. Stringle, D.L.B., Campbell, R.N., and Workentin, M.S., Radical anion chain process initiated by a dissociative electron transfer to a monocyclic endoperoxide, *Chem. Commun.*, 2003, p. 1246.
278. Gritsan, N.P., Pritchina, E.A., Barabanov, I.I., Burdzinski, G.T., and Platz, M.S., Excited-State Dynamics in the Covalently Linked Systems: Pyrene—(CH₂)_n—Aryl Azide, *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, p. 11579.
279. Maslak, P., Vallombroso, T.M., Chapman, W.H., and Narvaez, J.N., Free-Energy Relationship for Mesolytic Cleavage of C—C Bonds, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, vol. 33, p. 73.
280. Goldberg, I.B., Borch, R.F., and Bolton, J.R., The synthesis of dibenzo [fg, op] naphthacene from biphenylene and lithium, *Chem. Commun.*, 1969, p. 223.
281. Stevenson, J.P., Jackson, W.F., and Tanko, J.M., Cyclopropylcarbinyl-type ring openings. Reconciling the chemistry of neutral radicals and radical anions, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, p. 4271.
282. Мендкович, А.С., Михальченко, Л.В., Гультей, В.П. Электрохимически инициируемая реакция фрагментации 9,9'-динитро-9,9',10,10'-тетрагидробипантрила, *Изв. АН СССР, Сер. хим.* 1991. Т. 40. С. 1321. [Mendkovich, A.S., Mikhail'chenko, L.V., and Gul'tyai, V.P., Electrochemically initiated fragmentation reaction of 9,9'-dinitro-9,9',10,10'-tetrahydro-10,10'-bianthryl, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1991, vol. 40, p. 1163.]
283. Mendkovich, A.S., Ranchina, D.V., Syroeshkin, M.A., Demchuk, D.V., Mikhailov, M.N., Elinson, M.N., Gul'tyai, V.P., and Rusakov, A.I., Mechanism of Electroreduction of the Henry Reaction Products. Electrochemically Initiated Degradation of 1-Phenyl-2-Nitroethanol, *Acta Chim. Slov.*, 2014, vol. 61, p. 246.
284. Mendkovich, A.S., Syroeshkin, M.A., Mitina, K.R., Mikhailov, M.N., Gulyai, V.P., and Pechennikov, V.M., Bond cleavage in hydroxyl derivatives initiated by electron transfer: electroreduction of 9H,9'H-bifluorene-9,9'-diol, *Mendelev Comm.*, 2017, vol. 27, p. 580.
285. Жуйков, В.В. Электрохимические реакции кремнийорганических соединений. *Успехи химии*. 1997. Т. 66. С. 564. [Jouikov, V.V., Electrochemical

- reactions of organosilicon compounds, *Russ. Chem. Rev.*, 1997, vol. 66, p. 509.]
286. Soucaze-Guillous, B. and Lund, H., Electrochemical reduction of oximes in aprotic media, *Acta Chem. Scand.*, 1998, vol. 52, p. 417
287. Syroeshkin, M.A., Krylov, I.B., Hughes, A.M., Alabugin, I.V., Nasybullina, D.V., Sharipov, M.Y., Gulyai, V.P., and Terent'ev, A.O., Electrochemical behavior of N-oxypthalimides: Cascades initiating self-sustaining catalytic reductive N–O bond cleavage, *J. Phys. Org. Chem.*, 2017, vol. 30, p. E3744.
288. Syroeshkin, M.A., Mikhalchenko, L.V., Mendkovich, A.S., Gul'tyai, V.P., and Rusakov, A.I., Complex study of dinitrobenzenes electroreduction mechanism by electroanalytical and computational methods, *Chem. Listy*, 2009, vol. 103, p. 243.
289. Syroeshkin, M.A., Mikhalchenko, L.V., Leonova, M.Y., Mendkovich, A.S., Rusakov, A.I., and Gul'tyai, V.P., Electrochemically initiated transformation of 4-nitrophenylhydroxylamine into 4,4'-dinitroazobenzene, *Mendeleev Commun.*, 2011, vol. 21, p. 26.
290. Mendkovich, A.S., Syroeshkin, M.A., Ranchina, D.V., Mikhailov, M.N., Gulyai, V.P., and Rusakov, A.I., Electroreduction mechanism of N-arylhydroxylamines in aprotic solvents: N-(4-nitrophenyl) hydroxylamine, *J. Electroanal. Chem.*, 2014, vol. 728, p. 60.
291. Mendkovich, A.S., Syroeshkin, M.A., Nasybullina, D.V., Mikhailov, M.N., Gulyai, V.P., and Rusakov, A.I., Electroreduction mechanism of N-phenylhydroxylamines in aprotic solvents: N-(2-nitrophenyl)- and N-(3-nitrophenyl)hydroxylamines, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 238, p. 9.
292. Houmam, A., Hamed, E.M., Hapiot, P., Motto, J.M., and Schwan, A.L., Regioselective bond cleavage in the dissociative electron transfer to benzyl thiocyanates, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2003, vol. 125, p. 12676.
293. Hamed, E.M., Doai, H., McLaughlin, C.K., and Houmam, A., Regioselective bond cleavage in the dissociative electron transfer to benzyl thiocyanates: the role of radical/ion pair formation, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2006, vol. 128, p. 6595.
294. Houmam, A., Hamed, E.M., and Still, I.W., A unique autocatalytic process and evidence for a concerted-stepwise mechanism transition in the dissociative electron-transfer reduction of aryl thiocyanates, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2003, vol. 125, p. 7258.
295. Stringle, D.L.B. and Workentin, M.S., Regioselective SO vs. CO bond cleavage in sulfonate ester radical anions, *Can. J. Chem.*, 2005, vol. 83, p. 1473.
296. Poizot, P. and Simonet, J., Silver–palladium cathode: Selective one-electron scission of alkyl halides: Homo-coupling and cross-coupling subsequent reactions, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 56, p. 15.
297. Gennaro, A., Isse, A.A., Bianchi, C.L., Mussini, P.R., and Rossi, M., Is glassy carbon a really inert electrode material for the reduction of carbon–halogen bonds? *Electrochem. Commun.*, 2009, vol. 11, p. 1932.
298. Bhat, M.A., Ingole, P.P., Chaudhari, V.R., and Haram, S.K., Outer Sphere Electroreduction of CCl₄ in 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: An Example of Solvent Specific Effect of Ionic Liquid, *J. Phys. Chem. B*, 2009, vol. 113, p. 2848.
299. Huang, Y.-F., Wu, D.-Y., Wang, A., Ren, B., Rondinini, S., and Tian, Z.-Q., Amatore, C., Bridging the gap between electrochemical and organometallic activation: benzyl chloride reduction at silver cathodes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2010, vol. 132, p. 17199.
300. Du, P. and Peters, D.G., Reduction of 1-(2-Chloroethyl)-2-nitrobenzene and 1-(2-Bromoethyl)-2-nitrobenzene at Carbon Cathodes: Electrosynthetic Routes to 1-Nitro-2-vinylbenzene and 1H-Indole, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, p. F167.
301. Sauro, V.A., Magri, D.C., Pitters, J.L., and Workentin, M.S., The electrochemical reduction of 1, 4-dichloroazethanes: Reductive elimination of chloride to form aryl azines, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 5584.
302. Alvarez-Griera, L., Gallardo, I., and Guirado, G., Estimation of nitrobenzyl radicals reduction potential using spectro-electrochemical techniques, *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, p. 5098.
303. Лейбзон, В.Н., Мендкович, А.С., Климова, Т.А., Краюшкин, М.М., Майрановский, С.Г., Новиков, С.С., Севостьянова, В.В. Электрохимическая циклизация 3,7-дибром-3,7-динитробифенило[3.3.1]нонана. *Электрохимия*. 1975. Т. 11. С. 349. [Leibzon, V., Mendkovich, A., Klimova, T., Krayushkin, M., Mairanovskii, S., Novikov, S., and Sevostyanova, V., Electrochemical Cyclization of 3,7-Dibromo-3,7-dinitrobicyclo[3,3,1] nonane, *Sov. Electrochem.*, 1975, vol. 11, p. 330.]
304. Лейбзон, В.Н., Мендкович, А.С., Майрановский, С.Г., Климова, Т.А., Краюшкин, М.М., Севостьянова, В.В., Новиков, С.С. Электровосстановление производных полиэдров. Сообщение 2. Трансаннулярное взаимодействие атомов галоида в 2,2,6,6-ди(этилендиокси)-3,7-дибромбифенило[3.3.1]нонана. *Изв. АН СССР, Сер. хим.* 1978. С. 2001. [Leibzon, V.N., Mendkovich, A.S., Mairanovskii, S.G., Klimova, T.A., Krayushkin, M.M., Sevostyanova, V.V., and Novikov, S.S., *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1978, С. 1761.]
305. Prasad, M.A. and Sangaranarayanan, M.V., Electrochemical reductive cleavage of carbon–chlorine bond in 1-chloro-2,4-dinitrobenzene, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 51, p. 242.
306. Scialdone, O., Galia, A., La Rocca, C., and Filardo, G., Influence of the nature of the substrate and of operative parameters in the electrocarboxylation of halogenated acetophenones and benzophenones, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, p. 3231.
307. Isse, A.A., Mussini, P.R., and Gennaro, A., New insights into electrocatalysis and dissociative electron transfer mechanisms: the case of aromatic bromides, *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, p. 14983.
308. Lagrost, C., Gmouh, S., Vaultier, M., and Hapiot, P., Specific Effects of Room Temperature Ionic Liquids on Cleavage Reactivity: Example of the Carbon–Halogen Bond Breaking in Aromatic Radical Anions, *J. Phys. Chem. A*, 2004, vol. 108, p. 6175.
309. Jaworski, J.S. and Leszczynski, P., Solvent effect on kinetics of the chloride ion cleavage from anion radicals of 4-chlorobenzophenone, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 464, p. 259.

310. Isse, A.A., Galia, A., Belfiore, C., Silvestri, G., and Gennaro, A., Electrochemical reduction and carboxylation of halobenzophenones, *J. Electroanal. Chem.*, 2002, vol. 526, p. 41.
311. Costentin, C., Robert, M., and Savéant, J.-M., Fragmentation of aryl halide π anion radicals. Bending of the cleaving bond and activation vs driving force relationships, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, p. 16051.
312. Walborsky, H.M. and Hamdouchi, C., The nature of electron transfer from metal surfaces to the carbon-halogen bond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1993, vol. 115, p. 6406.
313. Peralez, E., Negrel, J.C., and Chanon, M., Further Evidence for the Radical Chain Character of Grignard's Reagent Formation. Use of Free Radical Clock in Conjunction with Changes in Concentration of Active Mg, *Tetrahedron*, 1995, vol. 51, p. 12601.
314. Chanon, M., Experimental and Theoretical studies on the Mechanism of Grignard Reagent Formation, *Molecules*, 2000, vol. 5, p. 289.
315. Bodineau, N., Mattalia, J.-M., Thimokhin, V., Handoo, K., Negrel, J.-C., and Chanon, M., Formation of grignard reagents from aryl halides: effective radical probes hint at a nonparticipation of dianions in the mechanism, *Org. Lett.*, 2000, vol. 2, p. 2303.
316. Hazimeh, H., Kanoufi, F., Combellas, C., Mattalia, J.-M., Marchi-Delapierre, C., and Chanon, M., Radical clocks, solvated electrons, and magnesium. Heterogeneous versus homogeneous electron transfer. Selectivity at interfaces, *J. Phys. Chem. C*, 2008, vol. 112, p. 2545.
317. Петросян, В.А., Ниязымбетов, М.Е. Электрохимические методы генерации карбенов и их аналогов. *Успехи химии*. 1989. Т. 58. С. 1105. [Petrosyan, V.A. and Niyazymbetov, M.E., Electrochemical methods for the generation of carbenes and their analogues, *Russ. Chem. Rev.*, 1989, vol. 58, p. 644.]
318. Saveant, J.-M., Single electron transfer and nucleophilic substitution, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1990, vol. 26, p. 1.
319. Lund, H., Doupeux, H., Michel, M.A., Mousset, G.A., and Simonet, J., Coupure cathodique de liaisons carbone-oxygene—I reduction electrochimique d'alcools insatures application a la reduction tetraelectronique de certaines cetones en carbures, *Electrochim. Acta*, 1974, vol. 19, p. 629.
320. Nuntnarumit, C., Triebe, F.M., and Hawley, M.D., Chain reactions in several 9-substituted fluorenes and bifluorenyls induced by electrogenerated bases, *J. Electroanal. Chem.*, 1981, vol. 126, p. 145.
321. Nuntnarumit, C. and Hawley, M.D., The effect of kinetic vs. thermodynamic acidity on the redox behavior of several 9-hydroxy- and 9-methoxyfluorenes, *J. Electroanal. Chem.*, 1982, vol. 133, p. 57.
322. Ichinose, N., Hobo, J., Tojo, S., and Majima, T., Observation of intramolecular dimer radical anion of 1,1-diarylmethanols bearing electron withdrawing groups at room temperature, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, vol. 330, p. 97.
323. Lund, H., in *Organic Electrochemistry*, 4th edn., eds. Lund, H. and Hammerich, O., New York: Marcel Dekker, 2001, p. 379.
324. Benassi, R., Bertarini, C., and Taddei, F., Theoretical MO ab initio investigation of the reductive C—Cl bond cleavage in benzyl chloride, benzotrichloride[†] and in the analogous 4-pyridine derivatives, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1997, p. 2263.
325. Maran, F. and Workentin, M.S., Dissociative electron transfer, *Electrochem. Soc. Interface*, 2002, vol. 11, p. 44.
326. Winget, P., Cramer, C.J., and Truhlar, D.G., Computation of equilibrium oxidation and reduction potentials for reversible and dissociative electron-transfer reactions in solution, *Theoret. Chem. Accounts*, 2004, vol. 112, p. 217.
327. Antonello, S. and Maran F., Intramolecular dissociative electron transfer, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, vol. 34, p. 418.
328. Costentin, C., Robert, M., and Saveant, J.-M., Successive removal of chloride ions from organic polychloride pollutants. Mechanisms of reductive electrochemical elimination in aliphatic gem-polychlorides, α,β -polychloroalkenes, and α,β -polychloroalkanes in mildly protic medium, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2003, vol. 125, p. 10729.
329. von Wolff, N. and Robert, M., Taming Electron Transfers: From Breaking Bonds to Creating Molecules, *Chem. Record*, 2021, vol. 21, 2095.
330. Kojima, T., Tanaka, Y., and Satouchi, M., Correlation between electron capture response and chemical structure for alkyl halides, *Anal. Chem.*, 1976, vol. 48, p. 1760.
331. Wentworth, W., Becker, R., and Tung, R., Thermal electron attachment to some aliphatic and aromatic chloro, bromo, and iodo derivatives, *J. Phys. Chem.*, 1967, vol. 71, p. 1652.
332. Hush, N.S., Electrode reactions of the methyl halides, *Electrochem.*, 1957, vol. 61, p. 734.
333. Ebersson, L., Studies on the Kolbe electrolytic synthesis, *Acta Chem. Scand.*, 1963, vol. 17, p. 2004.
334. Ebersson, L., in *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, New York: Springer-Verlag, 1987.
335. German, E.D. and Kuznetsov, A.M., Quantum mechanical theory of dissociative electron transfer in polar solvents, *J. Phys. Chem.*, 1994, vol. 98, p. 6120.
336. Workentin, M.S., Maran, F., and Wayner, D.D.M., Reduction of di-tert-butyl peroxide: evidence for non-adiabatic dissociative electron transfer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1995, vol. 117, p. 2120.
337. Maran, F., Wayner, D.D.M., and Workentin, M.S., Kinetics and mechanism of the dissociative reduction of C—X and X—X bonds (X=O, S), *Adv. Phys. Org. Chem.*, 2001, vol. 36, p. 85.
338. Kopyra, J., Wierzbicka, P., Tulwin, A., Thiam, G., Bald, I., Rabilloud, F., and Abdoul-Carime, H., Experimental and theoretical studies of dissociative electron attachment to metabolites oxaloacetic and citric acids, *Intern. J. Molec. Sci.*, 2021, vol. 22, p. 7676.
339. Symons, M.C.R., Electron-loss and electron-capture processes in irradiated systems, *Pure Appl. Chem.*, 1981, vol. 53, p. 223.

340. Williams, F. and Sprague, E.D., Novel radical anions and hydrogen atom tunneling in the solid state, *Acc. Chem. Res.*, 1982, vol. 15, p. 408.
341. Horowitz, A., in *The Chemistry of Functional Groups, Supplement D*, London: John Wiley, 1983, p. 369.
342. Sprague, E.D., Electron spin resonance study of the decay of methyl radical-bromide ion pairs in acetonitrile at low temperature, *J. Phys. Chem.*, 1979, vol. 83, p. 849.
343. Clark, T., An evaluation of the performance of diffuse function-augmented basis sets for second row elements, Na-Cl, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1984, vol. 78, p. 203.
344. Bertran, J., Gallardo, I., Moreno, M., and Saveant, J.-M., Dissociative electron transfer. Ab initio study of the carbon-halogen bond reductive cleavage in methyl and perfluoromethyl halides. Role of the solvent, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1992, vol. 114, p. 9576.
345. Canadell, E., Karafiloglou, P., and Salem, L., Bond cleavage of the solvated methyl chloride anion: a primary electrochemical event, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, vol. 102, p. 855.
346. Clark, T., Methyl and silyl halide radical anions: an Ab initio study, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, p. 515.
347. Benassi, R., Bertarini, C., and Taddei, F., Theoretical MO ab initio investigation of the reductive C-Cl bond cleavage in benzyl chloride, benzotrichloride and in the analogous 4-pyridine derivatives, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, vol. 257, p. 633.
348. Mariano, D., Vera, A., and Pierini, A.B., Theoretical study of electron transfer to neopentyl chloride and phenyl-substituted derivatives: existence of radical anions as intermediates, *J. Phys. Org. Chem.*, 2002, vol. 15, p. 894.
349. Marcus, R.A., On the theory of electron-transfer reactions. VI. Unified treatment for homogeneous and electrode reactions, *J. Chem. Phys.*, 1965, vol. 43, p. 679.
350. Waisman, E., Worry, G., and Marcus, R.A., A study of the entropic and electrolyte effects in electron transfer reactions, *J. Electroanal. Chem.*, 1977, vol. 82, p. 9.
351. Hush, N.S., Adiabatic rate processes at electrodes. I. Energy-charge relationships, *J. Chem. Phys.*, 1958, vol. 28, p. 962.
352. Nazmutdinov, R.R., Tsirlina, G.A., Petrii, O.A., Kharkats, Y.I., and Kuznetsov, A.M., Quantum chemical modelling of the heterogeneous electron transfer: from qualitative analysis to a polarization curve, *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, p. 3521.
353. Майрановский, В.Г. Электронный перенос с разрывом связи: расчет внутримолекулярной энергии реорганизации и силовой постоянной распадающейся связи в ион-радикале. *ДАН СССР*. 1987. Т. 296. С. 923. [Mairanovsky, V.G., Electronic transfer with bond cleavage: calculation of the intramolecular reorganization energy and the force constant of a decomposing bond in a radical ion, *Comptes rendus de l'Acad. des sci. de l'URSS*, 1987, vol. 296, p. 923.]
354. Wentworth, W.E., George, R., and Keith, H., Dissociative thermal electron attachment to some aliphatic chloro, bromo, iodo compounds, *J. Chem. Phys.*, 1969, vol. 51, p. 1791.
355. Steelhammer, J.C. and Wentworth, W.E., Dissociative thermal electron attachment to some aliphatic chloro, bromo, iodo compounds, *J. Chem. Phys.*, 1969, vol. 51, p. 1802.
356. Saveant, J.M., Dissociative electron transfer. New tests of the theory in the electrochemical and homogeneous reduction of alkyl halides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1992, vol. 114, p. 10595.
357. Andrieux, C.P., Legorande, A., and Saveant, J.M., Electron transfer and bond breaking. Examples of passage from a sequential to a concerted mechanism in the electrochemical reductive cleavage of arylmethyl halides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1992, vol. 114, p. 6892.
358. Mairanovsky, V.G., Electrode processes with a fast and ultrafast bond cleavage: Correlations with gas-phase reactions of dissociative electron capture, *J. Electroanal. Chem.*, 1981, vol. 125, p. 231.
359. Saveant, J.M., A simple model for the kinetics of dissociative electron transfer in polar solvents. Application to the homogeneous and heterogeneous reduction of alkyl halides, *J. Amer. Chem. Soc.* 1987, vol. 109, p. 6788.
360. German, E.D., Kuznetsov, A.M., and Tikhomirov, V.A., Calculation of Kinetic Parameters of the Reaction Dissociative Electrochemical Reduction of Halomethanes in Polar Solvent, *J. Phys. Chem.*, 1995, vol. 99, p. 9095.
361. Costentin, C., Donati, L., and Robert, M., Passage from stepwise to concerted dissociative electron transfer through modulation of electronic states coupling, *Chem. Europ. J.*, 2009, vol. 15, p. 785.
362. Costentin, C., Robert, M., and Saveant, J.-M., Stepwise and concerted electron-transfer/bond breaking reactions. Solvent control of the existence of unstable π ion radicals and of the activation barriers of their heterolytic cleavage, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2004, 126, p. 16834.
363. Spencer, J.N., Grimm, M.L., and Tanko, J.M., Interplay between Structure and Mechanism in Reductive Dissociative Electron Transfers to α , β -Epoxyketones, *ChemPlusChem*, 2020, vol. 85, p. 2387.
364. Фаустов, В.И., Дьяченко, А.И., Нефедов О.М. Квантовохимическое изучение стабильности радикал-анионов и сродства к электрону хлор-замещенных метанов и циклопропанов. *Изв. АН СССР, Сер. хим.* 1983. Т. 32. С. 1978. [Faustov, V. I., D'yachenko, A.I., and Nefedov, O.M., Quantum-chemical investigation of the stability of radical-anions and the electron affinity of chlorine-substituted methanes and cyclopropanes, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1983, vol. 32, p. 1788.]
365. Dewar, M.J.S., Zoebich, E.G., Healy, E.F., and Stewart, J.J., Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1985, vol. 105, p. 3902.
366. Игумнов, С.М., Рожков, И.Н., Плетнев, С.И., Борисов, Ю.А., Ремпель, Г.Д. Присоединение трет-перфторалкилбромидов по кратной связи, иницированное переносом электрона. *Изв. АН, Сер.*

- хим.* 1989. С. 2122. [Igumnov, S.M., Rozhkov, I.N., Pletnev, S.I., Borisov, Yu. A., and Rempel', G.D., Addition of tert-perfluoroalkyl bromides at a multiple bond, initiated by electron transfer, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, 1989, p. 2308.]
367. Takeda, N., Poliakov, P.V., Cook, A.R., and Miller, J.R., Faster dissociation: measured rates and computed effects on barriers in aryl halide radical anions, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, p. 4301.
368. Lawless, J.G. and Hawley, M.D., Mechanistic studies of the decomposition of halonitrobenzene anion radicals, *J. Electroanal. Chem.*, 1969, vol. 21, p. 365.
369. Nadjo, L. and Savéant, J.-M., Electrochemical reduction of substituted benzophenones and fluorenones in media of low proton availability mechanism of the reductive cleavage of bromo and chloro benzophenones, *J. Electroanal. Chem.*, 1971, vol. 30, p. 41.
370. Aalstad, B. and Parker, V.D., Ion Radical Cleavage Reactions. III. The Cleavage of Halide Ion from Mono- and Dihalobenzophenone Anion Radicals, *Acta Chem. Scand. B*, 1982, vol. 36, p. 47.
371. Wipf, D.O. and Wightman, R.M., Rapid cleavage reactions of haloaromatic radical anions measured with fast-scan cyclic voltammetry, *J. Phys. Chem.*, 1989, vol. 93, p. 4286.
372. Andrieux, C.P., Dumas-Bouchiat, J.M., and Savéant, J.-M., Homogeneous redox catalysis of electrochemical reactions: Part I. Introduction, *J. Electroanal. Chem.*, 1978, vol. 87, p. 39.
373. Andrieux, C.P., Dumas-Bouchiat, J.M., and Savéant, J.-M., Homogeneous redox catalysis of electrochemical reactions: Part III. Rate determining electron transfer. Kinetic characterization of follow-up chemical reactions, *J. Electroanal. Chem.*, 1978, vol. 87, p. 43.
374. Andrieux, C.P., Dumas-Bouchiat, J.M., and Savéant, J.-M., Homogeneous redox catalysis of electrochemical reactions: Part II. Rate determining electron transfer, evaluation of rate and equilibrium parameters, *J. Electroanal. Chem.*, 1978, vol. 87, p. 55.
375. Andrieux, C.P., Blocman, C., Dumas-Bouchiat, J.-M., and Savéant, J.-M., Heterogeneous and homogeneous electron transfers to aromatic halides. An electrochemical redox catalysis study in the halobenzene and halopyridine series, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, vol. 101, p. 3431.
376. Andrieux, C.P., Blocman, C., Dumas-Bouchiat, J.M., M'Halla, F., and Savéant, J.-M., Determination of the lifetimes of unstable ion radicals by homogeneous redox catalysis of electrochemical reactions. Application to the reduction of aromatic halides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, vol. 102, p. 3806.
377. Andrieux, C.P. and Savéant, J.-M., Homogeneous redox catalysis of electrochemical reactions electron transfers followed by a very fast chemical step, *J. Electroanal. Chem.*, 1986, vol. 205, p. 43.
378. Norris, R.K., Barker, S.D., and Neta, P., Steric effects on rates of dehalogenation of anion radicals derived from substituted nitrobenzyl halides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, vol. 106, p. 3140.
379. Neta, P. and Behar, D., Intramolecular electron transfer in the anion radicals of nitrobenzyl halides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, vol. 102, p. 4798.
380. Neta, P. and Behar, D., Intramolecular electron transfer and dehalogenation of anion radicals. 3. Halobenzonitriles and cyanobenzyl halides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, vol. 103, p. 103.
381. Behar, D. and Neta, P., Intramolecular electron transfer and dehalogenation of anion radicals. 4. Haloacetophenones and related compounds, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, vol. 103, p. 2280.
382. Sehested, K. and Holcman, J., Reactions of the radical cations of methylated benzene derivatives in aqueous solution, *J. Phys. Chem.* 1978, vol. 82, p. 651.
383. Kimura, N. and Takamuku, S., Solvent effects on the unimolecular dissociation of radical anions studied by pulse radiolysis, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1986, vol. 59, p. 3653.
384. Kimura, N. and Takamuku, S., One-electron reduction of aromatic halides and the solvent effects on the unimolecular dissociation of the radical anion, *Radiation Phys. and Chem.*, 1987, vol. 29, p. 179.
385. Mathivanan, N., Johnston, L.J., and Wayner, D.D.M., Photochemical generation of radical anions of photolabile aryl ketones, *J. Phys. Chem.*, 1995, vol. 99, p. 8190.
386. Кривенко, А.Г., Коткин, А.С., Курмаз, В.А. Термодинамические и кинетические характеристики интермедиатов электродных реакций. Сравнительное изучение ряда алкиларильных и галогеналкильных радикалов методами лазерной фотоэмиссии. *Электрохимия*. 2005. Т. 41. С. 157. [Krivenko, A.G., Kotkin, A.S., and Kurmaz, V.A., Thermodynamic and kinetic characteristics of intermediates of electrode reactions: A comparative investigation of a number of alkylaryl and alkyl halide radicals by the laser photoemission methods, *Russ. J. Electrochem.*, 2005, vol. 41, p. 137.]
387. Курмаз, В.А., Кривенко, А.Г., Томилов, А.П., Турыгин, В.В., Худенко, А.В., Шалашова, Н.Н., Коткин, А.С. Изучение реакции димеризации при отщеплении галогена из органогалогенидов методом лазерной фотоэмиссии, электролиза при контролируемом потенциале и вольтамперометрии. *Электрохимия*. 2000. Т. 36. С. 344. [Kurmaz, V.A., Krivenko, A.G., Tomilov, A.P., Turugin, V.V., Khudenko, A.V., Shalashova, N.N., and Kotkin, A.S., Studying the dimerization reaction during the abstraction of halogen from organohalides by laser photoemission, controlled-potential electrolysis, and voltammetry, *Russ. J. Electrochem.*, 2000, vol. 36, p. 308.]
388. Кривенко, А.Г., Курмаз, В.А. Термодинамические и кинетические характеристики интермедиатов электродных реакций. Сравнительное изучение кинетики электронного переноса для ряда алкиларильных и галогеналкильных радикалов методами лазерной фотоэмиссии. *Электрохимия*. 2006. Т. 42. С. 131. [Krivenko, A.G. and Kurmaz, V.A., Thermodynamic and kinetic characteristics of intermediates of electrode reactions. Comparative laser photoemission study of the kinetics of electron transfer for certain alkylaryl and

- alkylhalide radicals, *Russ. J. Electrochem.*, 2006, vol. 42, С.111.]
389. Кривенко, А.Г., Коткин, А.С., Курмаз, В.А., Симбирцева, Г.В. Механизм электродных реакций карбоксиметильных и хлоркарбоксиметильных радикалов и ион-радикалов. *Электрохимия*. 2003. Т. 39. С. 840. [Krivenko, A.G., Kotkin, A.S., Kurmaz, V.A., and Simbirtseva, G.V., Mechanism of electrode reactions involving carboxymethyl and chlorocarboxymethyl radicals and ion-radicals, *Russ. J. Electrochem.*, 2003, vol. 39, p. 760.]
390. Krivenko, A.G., Kurmaz, V.A., and Kotkin, A.S., Prospects for the determination of thermodynamic and kinetic parameters of electrode reaction intermediates by laser photoemission, *Mendeleev Commun.*, 2002, vol. 12, p.11.
391. Budyka, M.F. and Zyubina, T.S., Theoretical investigation of azido group dissociation in aromatic azides, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 1997, vol. 419, 191.
392. Meot-Ner, M., Neta, P., Norris, R.K., and Wilson, K., Temperature effects on rates of dehalogenation of aromatic anion radicals, *J. Phys. Chem.*, 1986, vol. 90, p. 168.
393. Пирсон, Р., *Правила симметрии в химических реакциях*, М.: Мир, 1979, 268 с.
394. Эпиотис, Н., *Структурная теория органической химии*, Мир, М.: 1981, 330 с.
395. Galli, C. and Bunnet, J.F., A general approach to organic reactivity: The configuration mixing model. Nucleophile competition in aromatic SRN1 reactions. Evaluation of nucleophilic reactivities and evidence of reaction mechanism, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, vol. 103, p. 7140.
396. Hammerich, O. and Parker, V.D., Radical Cleavage Reactions. IV. The Effect of the Halogen in Determining the Mechanism of Cleavage of Halide Ion During the Reduction of 9-Суано-10-haloanthracenes, *Acta Chem. Scand. B*, 1983, vol. 37, p. 851.
397. Росси, Р.А., Росси, Р.Х., *Ароматическое замещение по механизму $S_{RN}1$* , М.: Мир, 1986, 198 с. [Rossi, R.A. and de Rossi, R.H., "Aromatic Substitution by the SRN1 Mechanism," *ACS Monograph Series, Amer. Chem. Soc.*, 1983, no. 178, p. 178.]
398. Villar, H., Castro, E.A., and Rossi, R.A., Formation and decomposition of radical anions. A theoretical study, *Can. J. Chem.*, 1982, vol. 60, p. 2525.
399. Rossi, R.A., Coupling of an aryl radical with a nucleophile and the reaction pathway, *J. Chem. Educ.*, 1982, vol. 59, 310.
400. Villar, H., Castro, E.A., and Rossi, R.A., Fragmentation Rates of Aromatic Radical Anions and the $\pi^*-\sigma^*$ Orbital Crossing Point, *Zeitschrift für Naturforschung A*, 1984, vol. 39, p. 49.
401. Grimshaw, J. and Trocha-Grimshaw, J., Carbon halogen bond fragmentation in the radical anions of chloro- and bromo-fluorenes, *J. Electroanal. Chem.*, 1974, vol. 56, p. 443.
402. Beland, F.A., Farwell, S.O., Callis, P.R., and Geer, R.D., Reduction pathways of organohalogen compounds: Part III. A molecular orbital (CNDO/2) study of the chlorinated benzenes, DDT, and lindane, *J. Electroanal. Chem.*, 1977, vol. 78, p. 145.
403. Miller, K.E. and Kozak, J.J., Theory of intramolecular electron transfer reactions in anion radicals of nitrobenzyl halides, *J. Phys. Chem.*, 1985, vol. 89, p. 401.
404. Pierini, A.B., Duca, J.S., and Vera, D.M. A., A theoretical approach to understanding the fragmentation reaction of halonitrobenzene radical anions, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1999, p. 1003.
405. Borosky, G.L., Nishimoto, S.-I., and Pierini, A.B., Radical anions from 5-fluorouracil derivatives. A theoretical study of their cleavage and orbital isomerism, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2000, vol. 499, p. 151.
406. Bunnett, J.F. and Creary, X., Fragmentation of aryl sulfide radical anions during aromatic SRN1 reactions, *J. Org. Chem.*, 1975, vol. 40, p. 3740.
407. Muthukrishnan, A., Boyarskiy, V., Sangaranayanan, M.V., and Boyarskaya, I., Mechanism and regioselectivity of the electrochemical reduction in polychlorobiphenyls (PCBs): kinetic analysis for the successive reduction of chlorines from dichlorobiphenyls, *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, p. 655.
408. Andrieux, C.P., Saveant, J.M., and Su, K.B., Kinetics of dissociative electron transfer. Direct and mediated electrochemical reductive cleavage of the carbon-halogen bond, *J. Phys. Chem.*, 1986, vol. 90, p. 3816.
409. Русаков, А.И., Мендкович, А.С., Лейбзон, В.Н., Миронов, Г.С., Гультяй, В.П. О возможности количественного описания реакций отщепления аниона галогена из анион-радикалов ароматических соединений с помощью квантово-химических индексов реакционной способности. *Изв. АН СССР, Сер. хим.* 1987. Т. 36, С. 2127. [Rusakov, A.I., Mendkovich, A.S., Leibzon, V.N., Mironov, G.S., and Gul'tyai, V.P., Feasibility of a quantitative description of halide anion abstraction from aromatic radical-anions using quantum chemical reactivity indices, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division of chemical science*, 1987, vol. 36, p. 1977.]
410. Bernardi, P., Guerra, M., and Pedulli, G.F., An study of the substituent effect in benzene radical ions, *Tetrahedron*, 1978, vol. 34, p. 2141.
411. Hudson, R.F., The importance of orbital overlap on the structure and stability of organic free radicals, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 1983, vol. 103, p. 153.