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

На правах рукописи

НАСЫБУЛЛИНА ДАРЬЯ ВАЛЕРЬЕВНА

ИНИЦИИРУЕМЫЕ ПЕРЕНОСОМ ЭЛЕКТРОНА РЕАКЦИИ РАЗРЫВА СВЯЗИ В ОН-КИСЛОТАХ

02.00.03 — органическая химия

13 МАЙ 2015

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

005568755

Москва — 2015

Работа выполнена в Лаборатории микроанализа и электрохимических исследований № 9 и *в Лаборатории компьютерного обеспечения химических исследований № 50 Федерального* государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Научный руководитель:	доктор химических наук **Мендкович Андрей Семенович** (ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН)
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор кафедры общей и биоорганической химии **Орлов Владимир Юрьевич** (Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова)
	кандидат химических наук, с.н.с. *лаборатории лазерной электрохимии* **Курмаз Владимир Александрович** (ИПХФ РАН, г. Черноголовка)
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук

Защита диссертации состоится "16" июня 2015 года в "11:00" на заседании Диссертационного совета Д 002.222.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте http://zioc.ru/

Автореферат разослан 28 апреля 2015 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 002.222.01
доктор химических наук **Родиновская Л. А.**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Реакции переноса электрона на молекулу органического соединения играют фундаментальную роль во многих областях современной химической науки, в том числе в органическом синтезе, ряде каталитических реакций, процессах восстановительного гидрирования под действием щелочных, щелочноземельных металлов и металлов переменной валентности, а также их органических солей и комплексов, электрохимическом и фотохимическом восстановлении. Особое место в подобных превращениях занимают реакции, такие как нуклеофильное замещение по механизму $S_{RN}1$, гетероциклизация, перегруппировки, и пр., различные биохимические и физиологические процессы (ферментативные реакции, репликация ДНК, метаболизм лекарственных веществ, например, препаратов для химиотерапии, антибиотиков и пр.).

Значение реакции переноса электрона обусловлено тем, что образующиеся при этом органические анион-радикалы (АР) значительно более реакционноспособны, чем исходные нейтральные молекулы. Наличие электрона на разрыхляющей молекулярной орбитали дестабилизирует связи и, в ряде случаев, приводит к их разрыву. Присутствие неспаренного электрона проявляется в увеличении основности на 10 и более порядков и в появлении нехарактерной для исходной молекулы способности к димеризации и полимеризации. Исследованию реакций диссоциативного электронного переноса (ДЭП) как теоретическими, так и экспериментальными методами, в том числе и методами электрохимии, посвящено значительное число работ. Однако объектами этих электрохимических исследований в большинстве случаев были органические галогенпроизводные и пероксиды. В литературе имеются лишь отдельные упоминания о протекании инициированной переносом электрона реакции разрыва связей C-O и Het-O, а исследования механизма, кинетики и селективности реакций диссоциативного электронного переноса в одном из наиболее обширных и значимых классов органических соединений – OH-кислотах – фактически не проводились.

Целью работы является развитие теории реакционной способности АР органических соединений, содержащих фрагменты C-OH и N-OH и установление связи между параметрами их электронной структуры и количественными характеристиками реакции разрыва связи, в том числе ее селективности в случаях, когда АР содержит несколько способных диссоциировать связей, например, C-O, C-C и C-N, а также установление механизма и определения кинетических и термодинамических параметров реакций, следующих за переносом электрона и диссоциацией.

225

Научная новизна и практическая ценность. На примере 9-флуоренола показано, что механизм электровосстановления спиртов включает реакцию разрыва связи С-ОН в его анион-радикале, продуктом которой являются гидроксид-анион и свободный радикал, восстанавливающийся до аниона. Указанные анионы протонируются как исходным спиртом, так и его моноанионом, что в последнем случае приводит к образованию дианиона соответствующего карбонильного соединения. Установлено, что термодинамическая кислотность спирта может быть ниже кислотности его моноаниона в тех случаях, когда образующийся моноанион относится к σ-, а дианион – к π*-типу.

Установлено, что механизм электровосстановления *N*-нитрофенилгидроксиламинов в апротонном растворителе включает реакцию образования производных гидразина путем нуклеофильного замещения гидроксильной группы в исходном соединении анионом соответствующего анилина, конкурирующей с аналогичной реакцией с участием аниона гидроксиламина, в результате которой образуется азосоединение. Показано, что первая из названных реакций доминирует в случае электроаналитических методов, когда массоперенос в приэлектродном слое осуществляется за счет диффузии, а вторая - в условиях электролиза при контролируемом потенциале, когда транспорт веществ к поверхности электрода осуществляется путем принудительной конвекции.

На примере 1-фенил-2-нитроэтанола впервые показано, что арилнитроэтанолы подвергаются инициируемому переносом электрона разрыву связи С-С с образованием свободного радикала спирта и аниона нитрометана. Перенос протона между ними приводит к образованию нитрометана и анион-радикала карбонильного соединения, перенос электрона от которого на исходный нитроспирт инициирует циклическую реакцию. Установлено, что в отличие от ароматических нитроспиртов, алифатические нитроспирты подвергаются инициируемой переносом электрона реакции разрыва C-N связи в их анион-радикалах. Механизм является общим как для алифатических нитроспиртов, так и для нитроалканов, не содержащих гидроксильной группы.

Проведено систематическое исследование механизма инициируемых переносом электрона реакций разрыва связи в ОН-кислотах и показана роль реакций, следующих за переносом электрона и диссоциацией связи, в общем механизме процесса и, для ряда из них, определены кинетические и термодинамические параметры. Полученные данные представляют интерес как в теоретическом, так и в практическом плане, в том числе и с точки зрения синтетической органической химии.

Личный вклад автора. Непосредственно автором получены все представленные в работе результаты эксперимента, а также выполнен поиск и анализ литературы по теме.

Автор участвовал в постановке задачи, обсуждении, обработке и обобщении результатов эксперимента, а также в написании статей. Квантово-химические расчеты выполнены к.х.н., н.с. ИОХ РАН М.Н. Михайловым, за что автор выражает ему глубокую и искреннюю признательность.

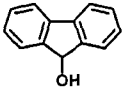
Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на IV-й Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плес, 2012 г.), VII-й Всероссийской конференции-школе «Высокореакционные интермедиаты химических реакций» (Московская область, пансионат «Юность», 2012 г.), VII-й Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013» (Санкт-Петербург, 2013 г.), Fourth regional symposium on electrochemistry: South East Europe (Ljubljana, Slovenia, 2013), VI-й Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2014 г.), 47th Heyrovsky Discussion on Electrochemistry of Organic and Bioactive Compounds (Třešť, Czech Republic, 2014), XVIII-м Всероссийском совещании по электрохимии органических соединений с международным участием (Тамбов, 2014 г.).

Публикации. Материалы диссертации изложены в 3 статьях журналов, включенных в системы цитирования Web of Science и РИНЦ, и 8 тезисах докладов научных конференций.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Работа изложена на 110 страницах машинописного текста и включает 5 таблиц, 8 схем и 35 рисунков. Список литературы содержит 173 ссылки.

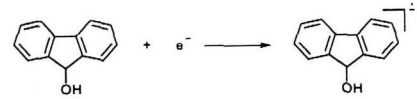
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Инициируемая переносом электрона реакция разрыва связи C-OH: электрохимическое поведение 9-флуоренола

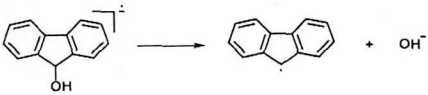


1

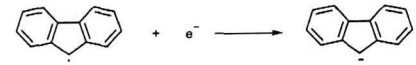
Квантово-химические расчеты показали, что анион-радикал 9-флуоренола **1** в апротонной среде с диэлектрической постоянной, близкой к диметилформамиду (ДМФА) хотя и должен существовать в качестве кинетически независимой частицы, но является термодинамически (ΔG_1=-18.9 ккал·моль$^{-1}$) и кинетически ($\Delta G^{\#}_{-1}$ = 2.5 ккал·моль$^{-1}$) нестабильным и распадается с образованием гидроксид-аниона и флуоренильного радикала, который восстанавливается до соответствующего аниона:



(1)



(2)



(3)

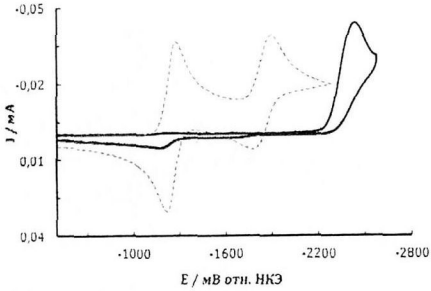


Рис. 1. ЦВА-кривые 5 ммоль·л$^{-1}$ 9-флуоренола (-) и 5 ммоль·л$^{-1}$ 9-флуоренона (--) в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в ДМФА при скорости наложения потенциала 0.1 В·с$^{-1}$.

Действительно, на кривых циклической вольтамперометрии (ЦВА) **1** пик его электровосстановления (ЭВ), -2.55 В, в исследованном интервале скорости изменения потенциала (от 0.025 до 3 В·с$^{-1}$) химически необратим и анодный пик, отвечающий окислению АР **1**, не наблюдается (рис. 1). Следовательно, можно было ожидать, что процесс ЭВ **1** описывается механизмом *ECE* и, с учетом низкой энергии активации реакции (2), наблюдаемое число электронов, участвующих в процессе ЭВ (n_{app}) будет равно 2. Однако экспериментальные значения n_{app} оказались значительно ниже: 1.19±0.02 по данным хроноамперометрии (ХА) и 0.98±0.05 по данным ЦВА.

Низкие значения n_{app} дают основание предположить, что наряду с реакциями (1)-(3) имеют место реакции исходного вещества и продуктов его ЭВ с образованием электрохимически неактивных соединений: протонирование гидроксид-аниона (4)-(5) и аниона флуорена (6)-(7):

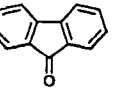
(4)

(5)

(6)

(7)

Однако на ЦВА-кривой соединения **1** не наблюдаются пики, которые могли бы быть отнесены к окислению С- или О- аниона 9-флуоренола (рис. 1). Как показывает сравнение ЦВА-кривых **1** и 9-флуоренона **2**, на кривых первого из них, присутствуют пики последовательного окисления дианиона (ДА) **2** и его АР (рис. 1). Образование ДА **2** возможно при протекании реакций (8) и (9):



2

(8)

(9)

Из таблицы 1 видно, что теоретическое значение константы равновесия реакции образования ДА **2** в случае С-аниона близко по величине к значению константы реакции образования этого аниона из нейтральной молекулы, а в случае О-аниона на 2 порядка выше этой величины, что является довольно необычным и заслуживает более подробного изучения.

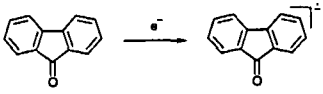
Таблица 1. Теоретические значения констант протолитических равновесий (DFT *B3LYP/6-311++G(d,p) CSC-PCM*)

Реакция	*K*	Реакция	*K*
(4)	$9.8\cdot10^{4}$	(8)	$7.9\cdot10^{5}$
(5)	$6.4\cdot10^{3}$	(9)	$5.1\cdot10^{4}$
(6)	0.076	(16)	94.8
(7)	11.7	(17)	6.16

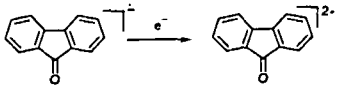
Поскольку анионы и дианионы играют важную роль в синтетической органической химии как интермедиаты различных реакций, то сведения о термодинамике диссоциации слабых кислот представляют интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. При этом данные о термодинамике реакции образования дианионов путем отрыва протона от моноанионов остаются сравнительно немногочисленными. В связи с этим, представляло интерес экспериментально определить константы равновесия такого рода

протолитических реакций. Кроме того, определение этих величин упростило бы задачу установления общего механизма ЭВ **1**.

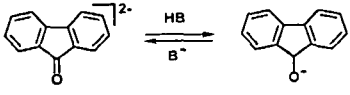
Методом ЦВА нами был исследован процесс протонирования ДА **2** слабыми донорами протонов: водой и флуореном **3** в ДМФА (10)-(15):



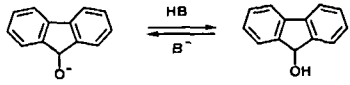
(10)



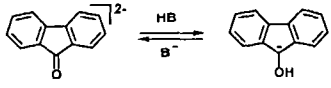
(11)



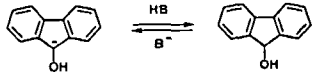
(12)



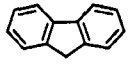
(13)



(14)



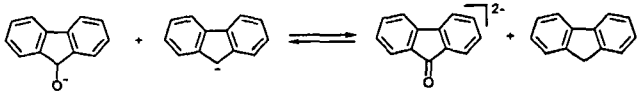
(15)



3

Отношение анодного и катодного токов первого пика ЭВ **2** соответствует значению, характерному для диффузионных процессов, и при добавлении воды с ростом ее концентрации вплоть до 10% (объемн.), практически, не изменяется. В тоже время, отношение этих токов для второго пика заметно падает с ростом содержания воды в растворе. При более отрицательных потенциалах на ЦВА-кривых присутствует катодный пик, потенциал которого совпадает с потенциалом восстановления **1**, а отношение его тока к току первого и второго пиков падает с ростом скорости наложения потенциала. Аналогичная картина наблюдается при добавлении **3** к раствору **2**. При этом на ЦВА-кривой **2** в условиях, когда имеет место образование значительных количеств **1** не появляются пики моноанионов, хотя пик ДА **2** присутствует. Пики моноанионов отсутствуют и на ЦВА-кривых раствора **1**, содержащего избыток Bu_4NOH, хотя на них присутствуют пики, отвечающие АР и ДА **2**.

Формы катодного и анодного пиков, отвечающих образованию и окислению ДА **2**, на кривых ЦВА растворов **2**, содержащих донор протонов, значительно отличаются от формы, характерной для реакции необратимого протонирования ДА. В тоже время, такую форму имеют теоретические кривые, рассчитанные для механизма, включающего гетерогенные реакции (10)-(11) и протолитические равновесия (12)-(15) с использованием теоретического значения константы равновесия (15.4) между O- и C-анионами **1** (рис. 2).



(16)

(17)

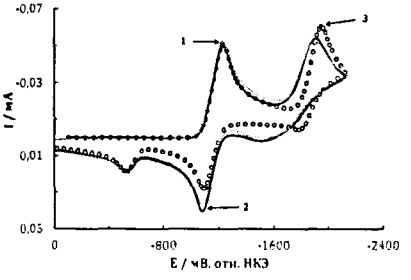


Рис. 2. ЦВА-кривая смеси 5 ммоль·л$^{-1}$ 9-флуоренона и 50 ммоль·л$^{-1}$ флуорена в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в ДМФА при скорости наложения потенциала 0.4 В·с$^{-1}$ (1), теоретические кривые для механизмов (10),(11),(6),(7),(16),(17) (2) и (10),(11) с необратимыми реакциями (12)-(15) (3).

Таким образом, экспериментальные результаты подтверждают существование обнаруженного на основании квантово-химических расчетов необычного соотношения констант равновесия K_6/K_{16}. Наблюдаемое необычное соотношение констант кислотности обусловлено особенностью π^*-дианионов, в частности, их более низкой, по сравнению с другими отрицательно заряженными частицами, основностью.

Полученные данные позволили дать адекватное описание процесса ЭВ **1**. Было установлено, что механизм ЭВ **1** наряду с реакциями (4), (5), (8) и (9) включает реакции протонирования образующегося аниона флуорена (6), (7), (16), (17). Использование теоретических значений соотношения констант равновесия позволяет корректно описать процесс ЭВ **1** во всем исследованном интервале концентраций и величин скорости наложения потенциала (рис. 3-4).

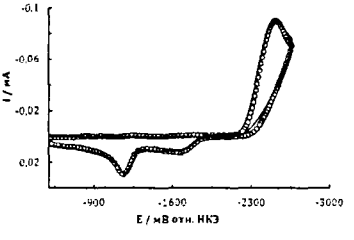


Рис. 3. ЦВА-кривая 20 ммоль·л$^{-1}$ 9-флуоренола в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в ДМФА (—) в сопоставлении с теоретической кривой (○).

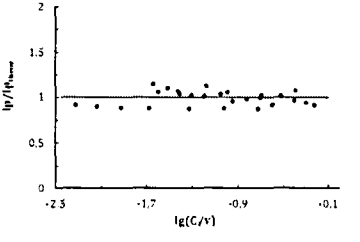


Рис. 4. Соотношение экспериментальных и теоретических значений токов катодного пика ЭВ 9-флуоренола при различных скоростях развертки потенциала.

Таким образом, можно сделать вывод, что ЭВ **1** сопровождается инициируемым переносом электрона разрывом связи С-ОН с образованием оснований, аниона флуорена и гидроксид-аниона, участвующих в протолитическом равновесии, описываемом схемой 1.

Смещение равновесия в сторону образования ДА связано с необычным соотношением констант $K_{II}/K_I > 1$, обусловленным более низкой основностью π^*-дианиона по сравнению с другими анионами.

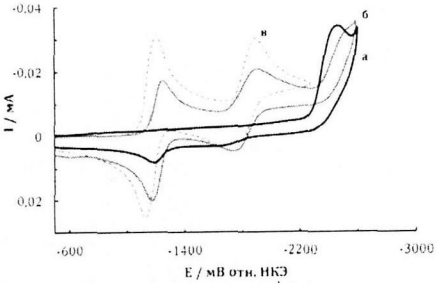


Рис. 5. ЦВА-кривые 5 ммоль·л$^{-1}$ 9-флуоренола до (**а**) и после электролиза (**б**), и 5 ммоль·л$^{-1}$ 9-флуоренона (**в**) в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в ДМФА при скорости наложения потенциала 0.1 В·с$^{-1}$.

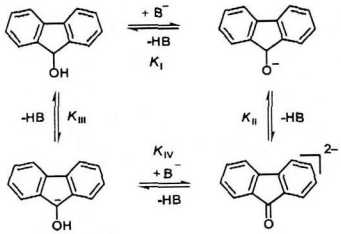
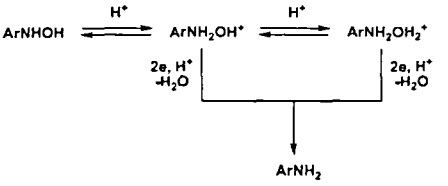


Схема 1. Протолитическое равновесие в растворах 9-флуоренола, содержащих основание (B^-).

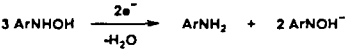
Образование ДА **2** в процессе ЭВ **1** было зафиксировано нами и в результате препаративного электролиза при потенциале предельного тока. На рисунке 5 представлены ЦВА-кривые католита до электролиза и после пропускания 1 Ф·моль$^{-1}$ электричества. После электролиза (кривая **б**) наблюдаются пики соответствующие восстановлению **2** до АР и ДА (кривая **в**). При этом в растворе отсутствуют сколь-либо заметные количества моноанионов. Последнее связано с обнаруженным нами аномальным соотношением pK_a первой и второй стадий диссоциации **1**.

2. Инициируемая переносом электрона реакция элиминирования OH^- из фенилгидроксиламинов

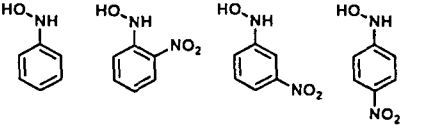
ЭВ гидроксиламинной группы - последняя стадия процесса многостадийного восстановления нитросоединений до соответствующих аминов. Указанный процесс является одним из наиболее изученных в органической электрохимии. Однако ранее исследования электрохимического поведения *N*-арилгидроксиламинов проводили, в средах с высокой протонодонорной активностью, когда восстановлению подвергаются их моно- а, в некоторых случаях, даже дипротонированные формы. В этом случае процесс в целом может быть описан схемой *CE*:



Недавно было установлено, что гидроксиламинная группа в нитропроизводных *N*-фенилгидроксиламинов способна восстанавливаться даже в апротонной среде, где в качестве доноров протона выступает сама молекула гидроксиламина:



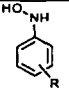
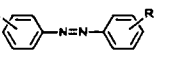
Однако результаты квантово-химических расчетов показали, что для АР этих соединений характерна не реакция протонирования исходным гидроксиламином, а реакция элиминирования ОН-аниона. Учитывая упомянутую выше важную роль, которую играет процесс ЭВ гидроксиламинов, представляло интерес установить его детальный механизм.



4 5 6 7

На рис. 6 представлены вольтамперные кривые 2-, 3- и 4-нитропроизводных фенилгидроксиламина **5-7**, а также соответствующих продуктов их восстановления – нитроанилинов (фенилгидроксиламин **4** в данных условиях электрохимически неактивен.) Видно, что **5** и **7** показывают схожее электрохимическое поведение, а АР **6** относительно стабилен и, кроме того, потенциал его восстановления очень близок к потенциалу восстановления 3-нитроанилина (потенциального продукта ЭВ), что делает его неудобным для исследования методом ЦВА.

Таблица 2. Формальные потенциалы восстановления и окисления исследованных соединений в ДМФА (В, отн. нас. кэ)

R							
	E^{red}	E^{ox}	E^{ox}	E^{red}	E^{ox}	$E^{red\,1}$	$E^{red\,2}$
2-NO_2	-1.11*	0.78*	-0.23*	-1.22	1.51*	-	-
3-NO_2	-1.15	0.62*	-0.54*	-1.18	1.34*	-0.79	-1.09
4-NO_2	-1.40	0.46*	-0.29	-1.35	1.27*	-0.50	-0.62

* потенциал пика вольтамперной кривой

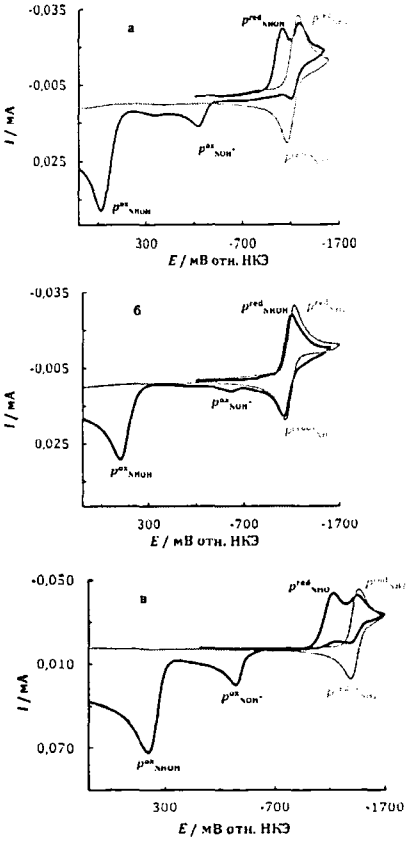


Рис. 6. Вольтамперные кривые **5** (а), **6** (б) и **7** (в) и соответствующих нитроанилинов в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в ДМФА при скорости наложения потенциала 0.1 В·с$^{-1}$.

Потенциалы восстановления и окисления **5**-**7**, окисления их анионов, восстановления и окисления нитроанилинов, а также восстановления продуктов основно-катализируемой конденсации – динитроазобензолов – представлены в таблице 2. Ранее было показано, что механизм ЭВ **5** и **7** включает реакции (18)-(21). Однако полученные нами данные ЦВА и электролиза при контролируемом потенциале показали, что общий механизм ЭВ в действительности сложнее.

$$\mathrm{ArNHOH} \xrightarrow[E^0_{18},\ k_{s,18}]{e^-} \mathrm{ArNHOH}^{\cdot-} \qquad (18)$$

$$\mathrm{ArNHOH}^{\cdot-} \underset{}{\overset{k_{19},\ K_{19}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{ArNH}^{\cdot} + \mathrm{OH}^- \qquad (19)$$

$$\mathrm{ArNH}^{\cdot} \xrightarrow[E^0_{20}]{e^-} \mathrm{ArNH}^- \qquad (20)$$

Число электронов расходующихся при ЭВ **5** и **7** (n_{app}) по данным ХА практически не меняется в интервале концентраций от 5 до 50 ммоль·л$^{-1}$ и составляет 0.50±0.03. Значения n_{app} ниже 1 могут наблюдаться при реакции деполяризатора с продуктами ЭВ с образованием электрохимически неактивных соединений. В данном случае, это могут быть реакции протонирования анионов (реакции 21 и 22).

$$\mathrm{ArNH}^- + \mathrm{ArNHOH} \overset{k_{21},\ K_{21}}{\rightleftharpoons} \mathrm{ArNH_2} + \mathrm{ArNOH}^- \qquad (21)$$

$$\mathrm{ArNHOH} + \mathrm{OH}^- \overset{k_{22},\ K_{22}}{\rightleftharpoons} \mathrm{ArNOH}^- + \mathrm{H_2O} \qquad (22)$$

Однако, как показывают результаты численного моделирования (рис. 7), при учете только этих реакций минимальное теоретическое значение n_{app} значительно превышает указанную

выше экспериментальную величину. Мы установили, что на величину n_{app} наряду с реакциями (21) и (22) влияют реакции нуклеофильного замещения (23) и (24).

$$\mathrm{ArNHOH} + \mathrm{ArNH^-} \underset{}{\overset{k_{23},\,K_{23}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{ArNHNHAr} + \mathrm{OH^-} \qquad (23)$$

$$\mathrm{ArNHOH} + \mathrm{ArNOH^-} \xrightarrow{k_{24}} \mathrm{ArN{=}NAr} + \mathrm{OH^-} + \mathrm{H_2O} \qquad (24)$$

Реакция (24) протекает по циклическому механизму, так как образующийся гидроксид-анион вступает в реакцию (22) с исходным соединением, продуктом которой является анион, участвующий в реакции (24). Поэтому при увеличении скорости данной реакции n_{app} будет стремиться к нулю (рис. 8, кривая 4). Однако данная кривая не содержит участка, который соответствует экспериментально наблюдаемому постоянству n_{app} при варьировании концентрации и времени. При этом такой участок наблюдается на кривых описывающих зависимость для механизма, включающего реакции (18)–(23) (рис. 8, кривые 1–3).

Рис. 7. Теоретические зависимости n_{app} от $\lg(k_4ct)$ для механизма, включающего реакции (18)–(22). Кривые: **1**, $\lg K_{21} = 1$; **2**, $\lg K_{21} = 10^2$; **3**, $\lg K_{21} = 10^3$; **4**, $\lg K_{21} = 10^{10}$.

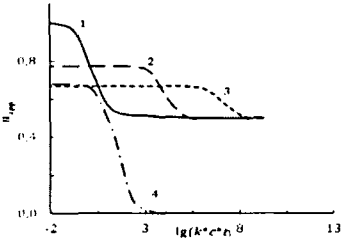


Рис. 8. Теоретические зависимости n_{app} от $\lg(kct)$ для механизма, включающего реакции (18)–(23), где $k = k_{23}$, $K_{21} = 10^{-10}$ (**1**), 10^4 (**2**), 10^{10} (**3**), и (18)–(22) и (24), где $k = k_{24}$, $K_{21} = 10^4$ (**4**).

На основании зависимости концентрации **7** от времени после добавления в раствор Bu_4NOH нами была определена константа скорости реакции (24), $\lg k_{24} = 0.0 \pm 0.3$. Столь низкая, по сравнению с k_{23}, величина k_{24} объясняет отсутствие заметного вклада реакции (24) в общий механизм восстановления в условиях ХА.

Данные ЦВА также соответствуют предложенному механизму. Как видно из рис. 9, форма ЦВА-кривых лучше всего соответствует механизму, включающему реакции (18)-(23). Величины $\lg k_{23}$, полученные при различных операционных параметрах представлены на рис. 10. Использование средней величины, $\lg k_{23} = 8.0 \pm 0.3$ для **7**, при моделировании позволяет точно воспроизводить форму экспериментальных ЦВА-кривых во всей области скоростей наложения потенциалов и концентраций, использованных в эксперименте. В частности, соотношения экспериментальных величин токов первых катодных и анодных пиков к

соответствующим теоретическим величинам, полученные при указанном значении k_{23} составляют соответственно 0.98±0.03 и 1.03±0.10.

Необходимо отметить, что вклад реакции (24) пренебрежимо мал в интервале времени, характерном для электроаналитических методов (< 20 с). Рис. 11 демонстрирует, что при потенциале предельного тока **7** максимальная концентрация 4,4′-динитроазобензола в диффузионном слое при времени 2 с составляет менее 1%, но с увеличением времени электролиза возрастает значительно быстрее, чем максимальная концентрация *N,N′*-бис-(4-нитрофенил)-гидразина. Аналогичная зависимость наблюдается (рис. 12) и в случае кулонометрии, в условиях, когда перемешивание обеспечивает принудительная конвекция.

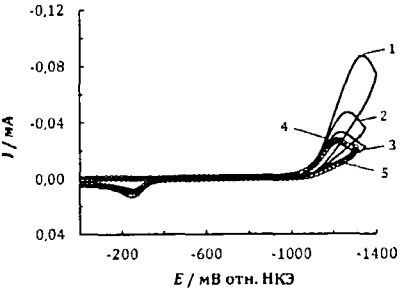


Рис. 9. Теоретические кривые: **1**, учтены реакции (18)–(20); **2**, реакции (18)–(21); **3**, реакции (18)–(22); **4**, реакции (18)–(23); **5** (кружки), экспериментальная кривая 10 ммоль·л$^{-1}$ **7** в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в ДМФА при скорости наложения потенциала 0.1 В·с$^{-1}$.

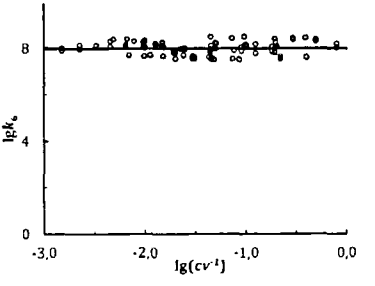


Рис. 10. Величины $\lg k_{23}$ рассчитанные для **7** при концентрациях от 5 до 50 ммоль·л$^{-1}$ и скоростях наложения потенциала от 0.025 до 5 В·с$^{-1}$.

Рис. 11. Теоретическая зависимость соотношения максимальных концентраций продуктов реакций (23) и (24) в диффузионном слое при потенциале предельного тока **7** при различных временах. Механизм включает реакции (18-24). Концентрация **7** 10 ммоль·л$^{-1}$. Пунктирная линия показывает соотношение при 2 с.

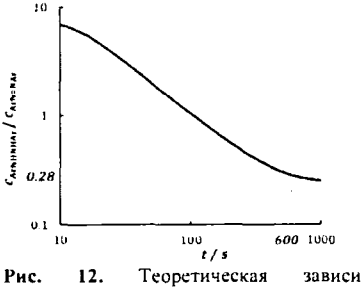


Рис. 12. Теоретическая зависимость соотношения максимальных концентраций продуктов реакций (23) и (24) при кулонометрии. Механизм включает реакции (17-23). Изначальная концентрация **7** 10 ммоль·л$^{-1}$. Пунктирная линия соответствует теоретическому соотношению для времени 10 мин.

Результаты исследования ЭВ **5** и **7** в апротонной среде показали, что механизм данного процесса включает, как стадии характерные для *ECE* процессов (образование АР, разрыв связи в АР и восстановление образовавшегося радикала), так и реакции деполяризатора с продуктами (протонирование оснований и нуклеофильное замещение) и может быть описан схемой 2.

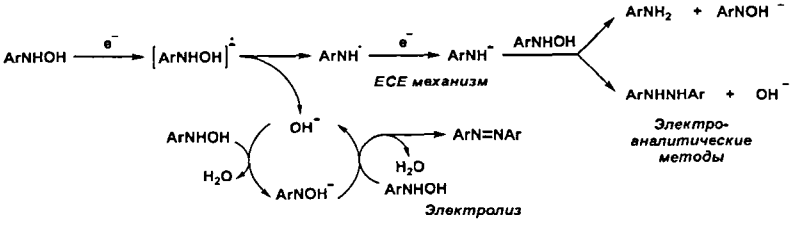
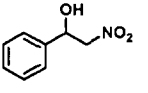


Схема 2. Основные реакции общего механизма электровосстановления нитрофенилгидроксиламинов.

3. Инициируемая переносом электрона реакция разрыва связи в 1-*R*-2-нитроэтанолах

3.1. 1-Фенил-2-нитроэтанол



8

Нами был исследован механизм ЭВ 1-фенил-2-нитроэтанола **8**. В данном соединении присутствуют три типа связей, которые потенциально могут диссоциировать при переносе электрона: C-N, C-C и C-O, что ставит вопрос о селективности данной реакции. Мгновенные полярограммы (рис. 13) **8** показывают три катодные волны, которым соответствуют пики (p^r_1, p^r_2 и p^r_3) на ЦВА-кривых (рис. 14). Потенциалы полуволн второй и третьей волн на мгновенных полярограммах и потенциалы пиков p^r_2 и p^r_3 на ЦВА-кривых соответствуют потенциалам ЭВ нитрометана и бензальдегида. Это позволяет сделать вывод о разрыве C-C связи по реакции (26) в АР **8**, образующемся при потенциале первой волны (рис. 13). Это заключение согласуется с результатами квантово-химических расчетов, согласно которым однократно занятая молекулярная орбиталь (ОЗМО) АР **8** имеет узловую плоскость, проходящую через данную связь, а реакция (26) термодинамически выгодна ($\Delta G \approx$ -2 ккал·моль$^{-1}$).

Однако в отличие от других случаев разрыва C-C-связи в катодно генерируемых АР, суммарный процесс ЭВ **8** не может быть описан схемой *ECE*, так как значение числа электронов (n_{app}), рассчитанное из соотношения предельного тока первой волны **8** на мгновенной полярограмме и теоретического значения диффузионного тока должно увеличиваться от 1 до 2 с увеличением константы скорости реакции (26) и времени.

Экспериментально наблюдается, что n_{app} уменьшается от 1 до 0.72 при t = 4 сек. Результаты кулонометрии также показали, что количество электричества необходимое для исчерпывающего ЭВ **8** значительно меньше, чем 1 Ф·моль$^{-1}$. Низкое число электронов при ЭВ обусловлено протеканием циклической гомогенной реакции. Действительно, электролиз, проведенный в режиме электрохимического инициирования (пропущено 0.25 Ф·моль$^{-1}$ электричества) показал полное исчерпание исходного соединения и образование в качестве продуктов бензальдегида и нитрометана (данные ЯМР-спектроскопии).

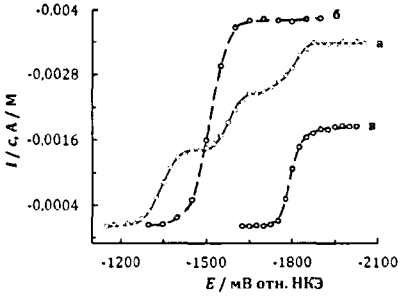


Рис. 13. Токи ХА-кривых (через 2 с после подачи импульса) **8** (а), нитрометана (б) и бензальдегида (в) в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в MeCN.

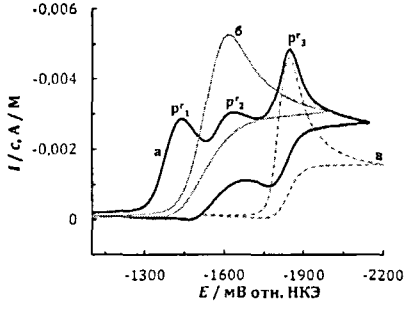
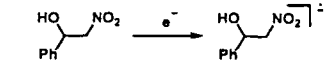
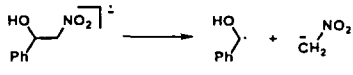


Рис. 14. ЦВА-кривые **8** (а), нитрометана (б) и бензальдегида (в) в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в MeCN при скорости наложения потенциала 0.05 В·с$^{-1}$.



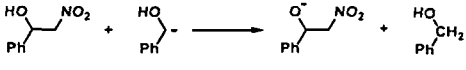
(25)



(26)

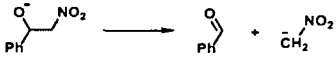
(27)

Известно, что анион **8**, образующийся при протекании реакций (28)-(29) может диссоциировать с образованием бензальдегида и аниона нитрометана (30).



(28)

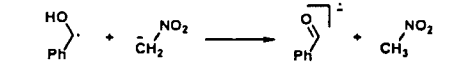
(29)



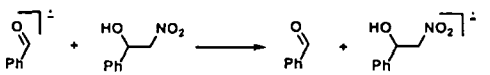
(30)

Возможность образования аниона **8** по реакции (29) можно исключить, так как pK_a алифатических спиртов приблизительно на 10 порядков выше, чем pK_a нитрометана. Более вероятно, что анион **8** образуется при взаимодействии с карбанионом по реакции (28). Однако при этом n_{app} не может быть меньше 1, а образование нитрометана и бензальдегида в эквимолярном соотношении в данном случае невозможно.

Более вероятным представляется перенос протона (31) между продуктами разрыва связи (26), так как согласно квантово-химическим расчетам образующийся радикал обладает высокой кислотностью, и равновесие (31) должно быть сдвинуто вправо (ΔG < -10 ккал·моль$^{-1}$). Необходимо отметить, что эта реакция может происходить непосредственно в ион-радикальных парах, образование которых в качестве первичных продуктов возможно при разрыве связи в АР. Поскольку потенциал восстановления бензальдегида значительно отрицательнее потенциала восстановления **8**, следует ожидать перенос электрона от АР бензальдегида на **8** (32) и инициирование циклической реакции.



(31)



(32)

(33)

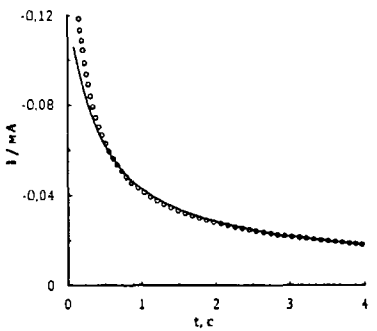


Рис. 15. *i-t*-кривая 12 ммоль·л$^{-1}$ **8** в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в MeCN при потенциале предельного тока первой волны (-1500 мВ). Кружками показана соответствующая теоретическая кривая.

Механизм, включающий стадии (25)–(27) и (31)–(32), как можно видеть из рис. 15, хорошо описывается временной зависимостью предельного тока первой стадии ЭВ. Экспериментальные и теоретические величины предельного тока второй стадии также близки (табл. 3). Однако в этом случае для третьей стадии расхождение между этими величинами существенно выше (табл. 3), что позволяет заключить, что процесс, который происходит при этом потенциале, не описывается только

реакциями (25)–(27) и (31)–(32). Поэтому мы исследовали механизм ЭВ нитрометана и бензальдегида в их смеси.

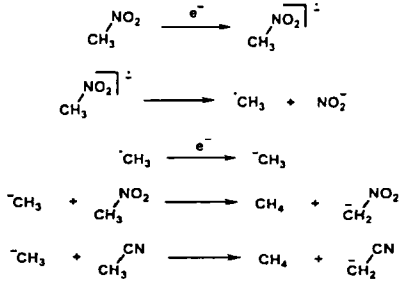
Необходимо отметить, что нитрометан, образовавшийся по реакции (31) может восстанавливаться как на катоде, так и при переносе электрона от АР бензальдегида (33). АР алифатических нитросоединений нестабильны и в отсутствии сильного донора протонов, диссоциируют с разрывом связи C-N. Исследование механизма ЭВ нитрометана показало, что хотя связь C-N разрывается достаточно быстро (35), но наблюдаемая зависимость тока пика от скорости сканирования потенциала не соответствует схеме *ECE*, включающей только эту реакцию и восстановление образующегося свободного радикала до аниона (36). Принимая во внимание высокую протонодонорную способность первичных нитроалканов, можно было предположить протонирование указанного аниона нитрометаном.

Таблица 3. Соотношение экспериментальных и теоретических величин предельных токов для различных реакционных схем (t = 2 с)

E, В *отн.* НКЭ	механизм		
	(25)-(27), (31)-(32), (36)-(39)	(25)-(27), (31)-(40)	(25)-(27), (31)-(41)
-1.50 (1-я волна)	1.01*	0.97	0.97
-1.70 (2-я волна)	0.99	0.98	0.98
-2.00 (3-я волна)	0.77	0.77	1.02

*- только реакции (25)-(27), (31)-(32) включены в моделирование.

Действительно, сопоставление экспериментальных данных ЦВА с результатами численного моделирования показало, что механизм ЭВ нитрометана может быть описан реакциями (34)-(38).



(34)

(35)

(36)

(37)

(38)

Как видно из рис. 16, этот механизм удовлетворительно описывает форму первого катодного пика на экспериментальных ЦВА-кривых. Соотношение экспериментальных и

теоретических значений тока для этого пика практически не зависит от скорости наложения потенциала и составляет 1.02 ± 0.04. Поскольку обсуждаемый механизм предполагает образование эквимолярных количеств нитрометана и бензальдегида представлялось важным выявить причины более низких, по сравнению с теоретическими, экспериментальных величин предельного тока третьей волны восстановления (таблица 3). С этой целью было исследовано ЭВ этих соединений.

В случае бензальдегида величина предельного тока мгновенной полярограммы и тока пика ЦВА соответствуют одноэлектронному процессу.

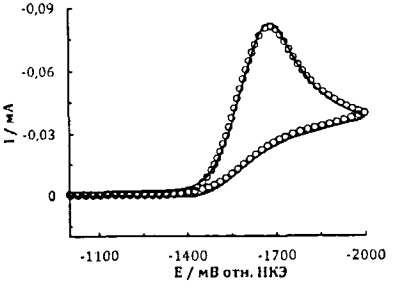


Рис. 16. ЦВА-кривая 5.5 ммоль·л$^{-1}$ нитрометана в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в MeCN при скорости наложения потенциала 0.4 В·с$^{-1}$ в сопоставлении с модельной кривой (○).

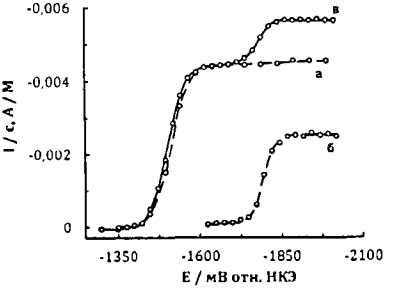
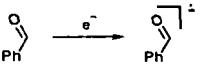
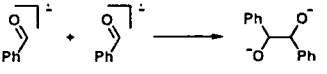


Рис. 17. Токи ХА-кривых (через 4 с после подачи импульса) 5 ммоль·л$^{-1}$ нитрометана (а), 5 ммоль·л$^{-1}$ бензальдегида (б) и смеси 5 ммоль·л$^{-1}$ нитрометана и 5 ммоль·л$^{-1}$ бензальдегида (в) в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в MeCN.



(39)



(40)

Как видно из рис. 17, добавление бензальдегида к раствору нитрометана практически не влияет на предельный ток последнего, тогда как предельный ток бензальдегида в этой смеси на 50 % ниже, чем в растворе, не содержащем нитрометан. Схожая ситуация наблюдается для токов соответствующих ЦВА-пиков (рис. 18). Было логично предположить, что это происходит из-за понижения концентрации нитрометана в приэлектродной области. Учитывая, что скорость димеризации АР бензальдегида высока ($9.5 \cdot 10^4$ л·моль·с$^{-1}$), а основность π-АР ниже, чем σ-анионов, можно предположить, что понижение концентрации нитрометана в приэлектродной области происходит в основном за счет протонирования димерного дианиона (41). Это дает основания полагать, что восстановление смеси

бензальдегида и нитрометана описывается реакциями (35)-(41). Действительно, соотношение предельного тока первой волны и суммарных токов при потенциалах предельных токов двух других волн на мгновенной полярограмме смеси нитрометана и бензальдегида (рис. 17) к аналогичным теоретическим значениям равняется 1.00 и 1.01, соответственно. Как видно из рис. 18, удовлетворительное соответствие наблюдается также между экспериментальными и теоретическими величинами для токов пиков ЦВА этой смеси.

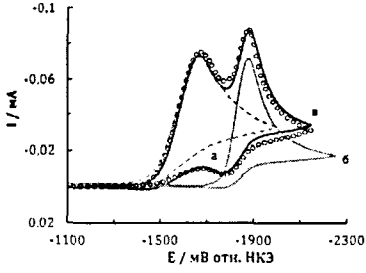


Рис. 18. ЦВА-кривые 5 ммоль·л$^{-1}$ нитрометана (**а**), 5 ммоль·л$^{-1}$ бензальдегида (**б**) и смеси 5 ммоль·л$^{-1}$ нитрометана и 5 ммоль·л$^{-1}$ бензальдегида (**в**) в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в MeCN при скорости наложения потенциала 0.4 В·с$^{-1}$ в сопоставлении с теоретической кривой (○).

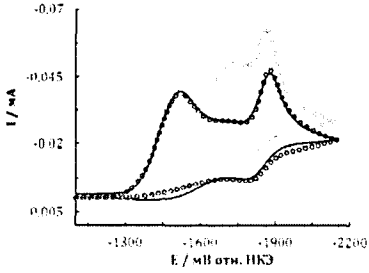
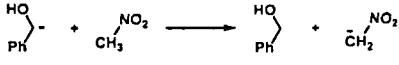
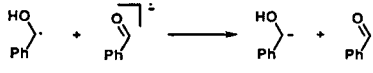


Рис. 19. ЦВА-кривая 5 ммоль·л$^{-1}$ **8** в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в MeCN при скорости наложения потенциала 0.4 В·с$^{-1}$. Серые кружки показывают соответствующую теоретическую кривую для механизма, который включает стадии (25)-(27), (31)-(33), (35) и (37)-(41), черные кружки – те же стадии и стадии (42)-(43).

(41)



(42)



(43)

При описании механизма ЭВ **8** представлялось необходимым принять во внимание *реакцию протонирования аниона бензилового спирта нитрометаном* (42). Данный анион образуется как при протекании гетерогенной (27), так и гомогенной (43) реакций. Учет реакции (42) позволил достичь хорошего соответствия экспериментальных и теоретических ЦВА-кривых (рис. 19). Общий механизм восстановления **8** приведен на схеме 3.

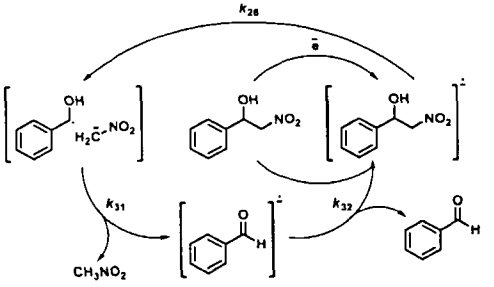


Схема 3. Основные реакции общего механизма электровосстановления 1-фенил-2-нитроэтанола.

3.2. Электрохимическое поведение метилпроизводных нитроэтанола

Согласно результатам квантово-химических расчетов ВЗМО (верхняя занятая молекулярная орбиталь) в 2-нитроэтаноле **9**, в отличие от **8**, имеет узел не на C-C, а на C-N связи. Как следствие, присутствие электрона на разрыхляющей орбитали в АР **9** практически не сказывается на длине связи C-C. В то же время, при образовании этого АР наблюдается удлинение связей C-O и C-N соответственно на 0.009Å и 0.012Å. Несмотря на то, что обе указанные связи дестабилизируют при переходе к АР, термодинамически выгодной является только реакция диссоциации связи C-N (ΔG = -3.9, ккал/моль).

9

На ЦВА-кривой раствора **9** наблюдается один катодный пик при потенциале -1.65 В (рис. 20).

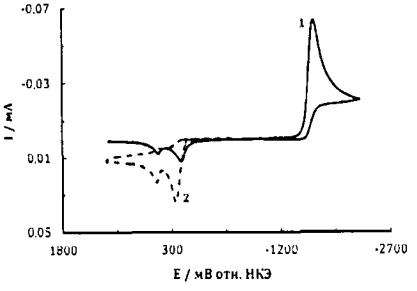
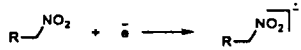


Рис. 20. ЦВА-кривые 8 ммоль·л$^{-1}$ **9** в отсутствии (**1**) и в присутствии 4 ммоль·л$^{-1}$ Bu_4NOH (**2**) в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в MeCN при скорости наложения потенциала 0.1 В·с$^{-1}$.

Отношение величин экспериментального предельного тока волны **9** и теоретического значения предельного тока диффузионного одноэлектронного процесса по данным ХА практически не зависит от времени в интервале от 0.5 до 4.0 с и равно 1.00±0.01. Значение n_{app}, рассчитанное как отношение тока катодного пика на кривых ЦВА и тока пика одноэлектронного процесса, не осложненного приэлектродными реакциями, также равняется 1.00±0.05 и не

зависит от скорости наложения потенциала. Однако процесс ЭВ 9 не может быть описан только реакцией образования его АР (44), так как высота анодного пика, отвечающего окислению АР, падает с уменьшением скорости наложения потенциала, и при скорости наложения потенциала менее 0.4 $В \cdot с^{-1}$ этот пик на кривых ЦВА отсутствует. Можно предположить, что АР 9 будет диссоциировать с образованием свободного радикала и нитрит-аниона (45). Однако учитывая, что образующийся свободный радикал должен восстанавливаться до аниона (46), в этом случае следовало бы ожидать реализацию механизма *ECE* с $n_{app} = 2$.


(44)

(45)

(46)

Поэтому можно сделать вывод, что низкие экспериментальные значения n_{app} обусловлены реакцией 9 с продуктами его ЭВ. Учитывая сравнительно высокую протонодонорную способность 9, можно ожидать, что он с высокой скоростью будет протонировать образующийся по реакции (46) анион (47).

(47)

В пользу этого говорит тот факт, что на анодной ветви ЦВА-кривой при низкой скорости развертки потенциала наблюдаются два анодных пика при потенциалах 0.17 В и 0.48 В. Как видно из рисунка 20 потенциалы этих пиков и их соотношение совпадают с наблюдающимися на кривых ЦВА растворов, содержащих смесь 9 и Bu_4NOH. В то же время, на анодной ветви кривых ЦВА 2-нитро-2-метил-1-пропанола пик в области 0.5 В отсутствует. Это позволяет сделать заключение, что указанный пик отвечают окислению аниона нитроэтанола, образующегося по реакции (47).

В случае если ЭВ 9 протекает по механизму (44)-(47), n_{app} должно зависеть от соотношения констант реакций (45) и (47) k_{47}/k_{45}. Как видно из рисунка 21 n_{app} уменьшается с увеличением соотношения k_{47}/k_{45} и при значении кинетического параметра $\lambda = \lg [(k_{47} \cdot c)/k_{45}]$ около 0 достигает значения равного 1.1. При дальнейшем увеличении λ изменения n_{app}, становятся незначительными и не превосходят погрешности их экспериментального определения, что и наблюдается в эксперименте. Поскольку отличие в pK_a алканов и нитроалканов в апротонных биполярных растворителях велико (около 40 единиц), можно полагать, что реакция (47) будет протекать с диффузионной скоростью. Исходя из этого и

учитывая интервал использованных концентраций ($1\cdot10^{-2}$ – $1\cdot10^{-3}$ М), можно сделать вывод, что значения $k_{45} < 1\cdot10^{6}$ c^{-1}.

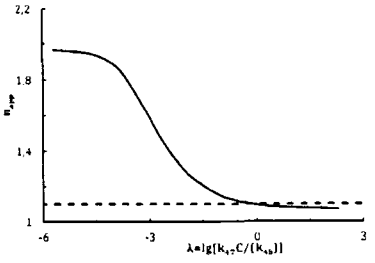


Рис. 21. Теоретическая зависимость n_{app} в методе ЦВА от соотношения констант скорости реакций (45) и (47). Пунктирной линией показано значение n_{app}= 1.1.

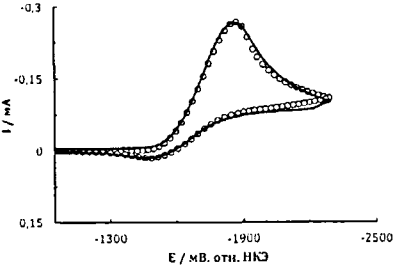


Рис. 22. ЦВА-кривые 13.5 ммоль·л$^{-1}$ **9** в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в MeCN при скорости наложения потенциала 1 В·с$^{-1}$ в сопоставлении с теоретической кривой (○).

Сопоставление экспериментальных данных и результатов численного моделирования показало, что механизм, включающий реакции (44)-(47) хорошо описывает форму экспериментальных ЦВА-кривых (рис. 22). Нами были определены константы скорости гетерогенной $k_{s,44}$ и объемной k_{45}, стадий процесса, как $2\cdot10^{-3}$ см·с$^{-1}$ и 2 с$^{-1}$, соответственно. Средняя величина соотношения экспериментальных и теоретических, вычисленных с использованием этих констант, токов катодного пика при различных скоростях развертки потенциала равна 1.00±0.04.

Значение $k_{s,44}$ совпадает с полученным нами для **8**. Низкое значение константы скорости гетерогенного переноса электрона может быть обусловлено, не только значительным изменением структуры молекулы при образовании АР, описанным выше, но и сравнительно высокой энергией реструктуризации сольватной оболочки из-за образования водородных связей между растворителем и водородом гидроксильной группы. В пользу последнего свидетельствует тот факт, что для нитроэтана, близкого к нитроэтанолу по структуре, величина этой константы скорости в несколько раз больше (0.01 см·с$^{-1}$), хотя в остальном электрохимическое поведение нитроэтана аналогично **9**.

Таким образом, механизм ЭВ, включающий реакции (44)-(47) является общим как для алифатических нитроспиртов, так и для нитроалканов, не содержащих гидроксильной группы.

ВЫВОДЫ

1. Методами циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и электролиза при контролируемом потенциале проведено систематическое исследование механизма инициируемых переносом электрона реакций разрыва связи в ОН-кислотах на примере 9-флуоренола, 2- и 4-нитрофенилгидроксиламинов, 1-фенил-2-нитроэтанола и метилпроизводных нитроэтанола. Показана роль реакций, следующих за переносом электрона и диссоциацией связи, в общем механизме процесса и, для ряда из них, определены кинетические и термодинамические параметры.

2. На примере 9-флуоренола впервые показано, что механизм электровосстановления спиртов может включать реакции разрыва связи С-ОН в их анион-радикалах, продуктами которых являются гидроксид-анион и свободный радикал, восстанавливающийся до аниона. Указанные анионы протонируются как исходным спиртом, так и его моноанионом, что в последнем случае приводит к образованию дианиона соответствующего карбонильного соединения.

3. Впервые установлено, что термодинамическая кислотность спирта может быть ниже кислотности его моноаниона в тех случаях, когда образующийся моноанион относится к σ-, а дианион – к π^*-типу.

4. На примере *N*-нитрофенилгидроксиламинов впервые установлено, что механизм электровосстановления *N*-арилгидроксиламинов в апротонном растворителе включает реакцию образования производных гидразина путем нуклеофильного замещения гидроксильной группы в исходном соединении анионом соответствующего анилина, конкурирующего с аналогичной реакцией с участием аниона гидроксиламина, в результате которой образуется азосоединение. Показано, что первая из названных реакций доминирует в случае электроаналитических методов, когда массоперенос в приэлектродном слое осуществляется за счет диффузии, а вторая - в условиях электролиза при контролируемом потенциале, когда транспорт веществ к поверхности электрода осуществляется путем принудительной конвекции.

5. На примере 1-фенил-2-нитроэтанола впервые показано, что арилнитроэтанолы могут подвергаться инициируемому переносом электрона разрыву связи С-С с образованием свободного радикала спирта и аниона нитрометана. Перенос протона между ними приводит к образованию нитрометана и анион-радикала карбонильного соединения, перенос электрона от которого на исходный нитроспирт инициирует циклическую реакцию.

6. Методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии показано, что в отличие от ароматических нитроспиртов, алифатические нитроспирты подвергаются инициируемой переносом электрона реакции разрыва C-N связи в их анион-радикалах. Механизм является общим как для алифатических нитроспиртов, так и для нитроалканов, не содержащих гидроксильной группы.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Мендкович, А.С.; Сыроешкин, М.А.; Михайлов, М.Н.; Ранчина, Д.В.; Русаков, А.И. "Необычное соотношение pK1 и pK2 при образовании π*-дианиона 9-флуоренона из 9-флуоренола". // *Изв. АН, сер. хим.*; **2013**; *7*; 1668-1670.
2. Mendkovich, A.S.; Ranchina, D.V.; Syroeshkin, M.A.; Demchuk, D.V.; Mikhailov, M.N.; Elinson, M.N.; Gul'tyai, V.P.; Rusakov, A.I. "Mechanism of electroreduction of the Henry reaction products. Electrochemically initiated degradation of 1-phenyl-2-nitroethanol". // *Acta Chimica Slovenica*; **2014**; *61*; 246-254.
3. Mendkovich, A.S.; Syroeshkin, M.A.; Ranchina, D.V.; Mikhailov, M.N.; Gultyai, V.P.; Rusakov, A.I. "Electroreduction mechanism of N-arylhydroxylamines in aprotic solvents: N-(4-nitrophenyl)hydroxylamine". // *Journal of Electroanalytical Chemistry*; **2014**; *728*; 60-65.
4. Ранчина, Д.В.; Сыроешкин, М.А.; Мендкович, А.С.; Русаков, А.И.; Гультяй, В.П. "Исследование особенностей электрохимического поведения бензпинакона электроаналитическими методами". // IV Международная научно-техническая конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Плес, 1-5 октября **2012**, 131 (стендовый доклад).
5. Ранчина, Д.В.; Сыроешкин, М.А.; Мендкович, А.С.; Михальченко, Л.В.; Михайлов, М.Н.; Русаков, А.И.; Гультяй, В.П. "Анион-радикалы флуоренола и флуоренпинакона как интермедиаты процессов электровосстановления флуоренона". // VII Всероссийская конференция-школа «Высокореакционные интермедиаты химических реакций», Московская область, пансионат «Юность», 15-17 октября **2012** , 48 (стендовый доклад).
6. Ранчина, Д.В.; Сыроешкин, М.А.; Михайлов, М.Н.; Русаков, А.И.; Мендкович, А.С. "Образование π*-дианиона флуоренона в реакциях флуоренола с основаниями". // VII Всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам "Менделеев-2013". Санкт-Петербург, 2-5 апреля **2013**, 229-231 (стендовый доклад).
7. Mendkovich, A.S.; Syroeshkin, M.A.; Mikhailov, M.N.; Ranchina, D.V.; Rusakov, A.I. "Fluorenone dianion protonation. Unusual pK1/pK2 ratio" // Fourth regional symposium on

electrochemistry: South East Europe, Ljubljana, Slovenia, May 26-30 **2013**, 31 (стендовый доклад).

8. Syroeshkin, M.A.; Elinson, M.N.; Gul'tyai, V.P.; Ranchina, D.V.; Mendkovich, A.S.; Rusakov, A.I. "Electrochemically initiated degradation of Henry reaction product". // Fourth regional symposium on electrochemistry: South East Europe, Ljubljana, Slovenia, May 26-30 **2013**, 36 (стендовый доклад).
9. Ранчина, Д.В.; Сыроешкин, М.А. "Механизм электровосстановления продуктов реакции Анри. Электроинициируемый распад 1-фенил-2-нитроэтанола". // VI Молодежная конференция ИОХ РАН посвященная 80-летию со дня основания ИОХ РАН. Москва, 16-17 апреля **2014**, 266-267 (стендовый доклад).
10. Mendkovich, A.S.; Ranchina, D.V.; Syroeshkin, M.A.; Mikhailov, M.N.; Elinson, M.N.; Gul'tyai, V.P.; Rusakov, A.I. "Electron transfer initiated bond cleavage. Beyond the ECE". // 47th Heyrovsky discussion on electrochemistry of organic and bioactive compounds, Třešť, Czech Republic, May 25th-29th, **2014**, p. 42 (стендовый доклад).
11. Ранчина, Д.В.; Сыроешкин, М.А.; Мендкович, А.С.; Гультяй, В.П. "Реакции элиминирования гидроксид-иона при электровосстановлении фенилгидроксиламинов и арилпроизводных метанола". // Новости электрохимии органических соединений (ЭХОС-2014). XVIII Всероссийское совещание с международным участием. Тамбов, 15-20 сентября **2014**, 43-44 (устный доклад).

Заказное. Подписано в печать 23.04.2015. Формат 60x90/16
Бумага офсетная №2. Печать трафаретная
Гарнитура «Таймс»
Усл.печ.л. 1,0. Уч.-изд.л. 0,9
Тираж 100 экз. Заказ № 609

Отпечатано в ООО «Документ Сервис «ФДС»
119421, г. Москва, Ленинский проспект, д. 99
Тел.: +7 (495) 935-00-89