

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н. МЕНДКОВИЧ АНДРЕЙ СЕМЕНОВИЧ

Москва – 2015

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Реакции разрыва связей, инициируемые переносом электрона (Литературный обзор)	6
1.1 Общие замечания	6
1.2 Способы инициирования реакций электронного переноса	8
1.3 Диссоциативный электронный перенос	10
1.3.1 Стадийный и согласованный механизмы диссоциативного электронного переноса	12
1.3.2 “Sticky” и “Almost” механизмы диссоциативного электронного переноса	19
1.3.3 Гетеролитический и гомолитический механизмы диссоциативного электронного переноса.....	24
1.4. Классификация реакций диссоциативного электронного переноса по типу диссоциирующей связи.....	27
1.4.1 Разрыв связи углерод-углерод	27
1.4.2 Разрыв связи углерод-кислород.....	30
1.4.3 Разрыв связи азот-кислород.....	32
1.5. Применение реакций диссоциативного электронного переноса в органическом синтезе	34
Заключение	37
Глава 2. Электрохимическое поведение гидроксил содержащих органических соединений (Обсуждение результатов)	38
2.1 Иницируемая переносом электрона реакция разрыва связи С-ОН при электровосстановлении 9-флуоренола	39
2.2 Иницируемая переносом электрона реакция разрыва связи N-O при электровосстановлении нитрофенилгидроксиламинов	50
2.3 Иницируемые переносом электрона реакции разрыва связей С-С и С-N в 1- <i>R</i> -2-нитроэтанолах	64

2.3.1 Механизм электровосстановления 1-фенил-2-нитроэтанола.....	65
2.3.2 Электрохимическое поведение метилпроизводных 2-нитроэтанола	76
Глава 3. Экспериментальная часть.....	81
3.1. Аппаратура и техника эксперимента	81
3.2. Объекты исследования и реактивы	85
3.3 Численное моделирование кривых циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии	85
3.3.1 9-Флуоренол и 9-флуоренон	86
3.3.2 Нитрофенилгидроксиламины	87
3.3.3 1-Фенил-2-нитроэтанол.....	87
3.4 Квантово-химические расчеты	88
Выводы	90
Список литературы.....	92

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические процессы являются удобным и довольно простым способом получения широкого спектра различных высокорекционных частиц, таких как ионы, радикалы и ион-радикалы, выступающих в качестве интермедиатов органического электросинтеза. Однако высокая реакционная способность этих частиц, а также разнообразие реакций, в которые они способны вступать, делает разработку электрохимических методов синтеза нетривиальной задачей. В частности, очевидной представляется необходимость прогнозирования и контроля направления приэлектродных химических реакций органических соединений.

Реакции переноса электрона на молекулу органического соединения играют фундаментальную роль во многих областях современной химической науки, в том числе в органическом синтезе и различных биохимических и физиологических процессах.

Значение этой реакции обусловлено тем, что образующиеся в ее результате органические анион-радикалы (АР) значительно более реакционноспособны, чем исходные нейтральные молекулы. Присутствие неспаренного электрона проявляется в увеличении основности на 10 и более порядков и в появлении нехарактерной для исходной молекулы способности к димеризации, полимеризации и пр. Не менее важная особенность АР связана с тем, что наличие электрона на разрыхляющей молекулярной орбитали дестабилизирует связи и, в ряде случаев, приводит к их разрыву. Исследованию реакций диссоциативного электронного переноса 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 С-О и Het-O, а исследования механизма, кинетики и селективности реакций диссоциативного электронного переноса в

одном из наиболее обширных и значимых классов органических соединений-ОН-кислотах – фактически не проводились.

С учётом вышесказанного представлялось актуальным исследовать реакции образующихся в результате переноса электрона AP, продуктов их распада.

ГЛАВА 1. РЕАКЦИИ РАЗРЫВА СВЯЗЕЙ, ИНИЦИИРУЕМЫЕ ПЕРЕНОСОМ ЭЛЕКТРОНА (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1 ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Анион-радикалы – отрицательно заряженные молекулярные частицы с нечетным числом электронов. Первые упоминания об АР, как об особом типе частиц, появились во второй половине XIX века [1]. В частности, они были обнаружены при описании разработанных в этот период методик синтеза органических соединений Бертло (1867 г.), наблюдавшего образование окрашенного продукта при взаимодействии расплавленного калия с нафталином. Систематические исследования в этой области начинаются работами Шленка (1911 г.). Он обнаружил, что ароматические кетоны и углеводороды реагируют со щелочными металлами в эфирных растворах с образованием свободно-радикальных продуктов. В 30-х гг. исследование в этой области продолжил Скотт (1936 г.). На важную роль АР семихинонов при окислении гидрохинона или восстановлении хинона в щелочной среде первым обратил внимание Михаэлис (1938 г.). Несмотря на эти пионерские работы АР долгое время оставались в некоторой степени экзотическими объектами органической химии. В последние десятилетия ситуация значительно изменилась. Благодаря использованию совокупности электроаналитических методов, квантово-химических расчетов и численного моделирования широким фронтом развернулись работы по изучению роли АР в механизмах органических реакций [1].

Перенос электрона на нейтральную молекулу соединения приводит к образованию АР и сопровождается структурными изменениями, обусловленными изменениями в электронном строении. Основное отличие в электронной структуре АР и исходной молекулы заключается в наличии электрона на молекулярной орбитали (МО), которая в нейтральной молекуле является вакантной.

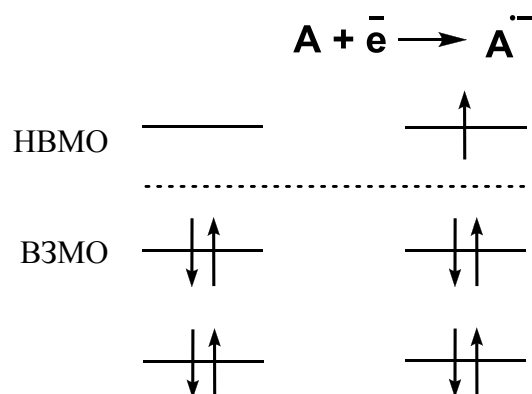


Схема. 1. Орбитальная диаграмма заселенности МО при образовании АР из нейтральной молекулы.

Разнообразие реакций, в которые вступают АР, обусловлено тем, что наряду с отрицательным зарядом они также имеют неспаренный электрон. Для АР характерны как типично радикальные реакции, например, димеризация, так и реакции свойственные анионам, например, протонирование. В этом заключается амбидентная природа АР.

Образование димерных продуктов может происходить как в результате сочетания двух АР, так и при взаимодействии АР с исходной молекулой [1, 2]. Вопрос о том, какой из двух путей образования димерных продуктов является основным, в течение длительного времени оставался предметом острой дискуссии [3, 4]. Как правило, в растворах доминирует реакция сочетания двух АР [5], представляющая наибольший интерес с точки зрения органического синтеза.

Благодаря наличию отрицательного заряда и высокой энергии граничной молекулярной орбитали (ГМО), АР органических соединений являются значительно более сильными нуклеофилами, чем исходные нейтральные молекулы [1], в связи с чем перенос электрона на последние можно рассматривать как эффективный способ повышения их реакционной способности [2]. Перенос электрона и протонирование образующегося АР являются ключевыми стадиями процесса восстановительного гидрирования органических соединений, имеющего важное практическое значение [6].

Образование AP происходит в результате переноса электрона на низшую вакантную σ^* - или π^* -орбиталь нейтральной молекулы. Поскольку однократно занятая орбиталь в AP является разрыхляющей, то наличие на ней электрона вызывает дестабилизацию связей, проходящих через ее узловые плоскости. В ряде случаев величина дестабилизирующего эффекта может оказаться достаточной для того, чтобы AP распался с образованием свободного радикала и аниона [1].

Исследованию реакций диссоциативного электронного переноса (ДЭП) посвящено значительное число работ [6, 7, 8, 9]. Такие реакции играют фундаментальную роль во многих областях, включая биохимические процессы и органический синтез. В органическом синтезе реакции ДЭП встречаются в реакциях нуклеофильного замещения, циклоприсоединения, реакции Берча и др. [2-5]. Реакции ДЭП являются ключевыми стадиями в фотосинтезе и метаболизме различных лекарственных препаратов [2-5]. В литературе известны другие трансформации органических соединений [3-6; 10, 11]. Для понимания подобного рода превращений необходимо исследовать природу ключевых стадий, связанных с переносом электрона, и последующих реакций. В этом случае важными являются контролирующие их факторы, а также кинетические и энергетические характеристики процессов.

1.2 СПОСОБЫ ИНИЦИИРОВАНИЯ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА

Перенос электрона, сопровождающийся последующим разрывом связи можно инициировать различными способами, такими, например, как термическое, фотохимическое и электрохимическое инициирование или с помощью сольватированных электронов в импульсном радиолитическом процессе. Все эти способы имеют общую стадию – присоединение электрона к реагенту, однако, последующие стадии могут отличаться по природе и дают различную информацию о суммарном процессе [6]. Термальное гомогенное

иницирование обычно приводит к переносу одного электрона, электрохимическое инициирование – гетерогенный процесс, который может сопровождаться переносом нескольких электронов. При фотохимически инициируемом переносе электрона реагенты находятся в возбужденном состоянии, в отличие от термического и электрохимического инициирования. В импульсном радиолизе генерируются сольватированные электроны и агенты, обладающие большим значением стандартной свободной энергии.

Так как АР часто – короткоживущие частицы, то различие во временной шкале методов инициирования позволяет исследовать поведение АР в различных условиях и системах.

В электрохимии перенос электрона между электродом и реагентом, находящимся в растворе, вызывается наложением определенного потенциала и тока на электрод. При этом важным преимуществом электрохимических методов исследования является контроль величины электродного потенциала или тока. На основе зависимостей потенциалов пиков и токов пиков от скорости развёртки накладываемого импульса можно определять константы скорости гетерогенного переноса электронов или гомогенных химических реакций, сопутствующих стадии переноса заряда. Зачастую исследование механизмов реакций электрохимическими методами дополняют данными спектроскопии, что позволяет получать дополнительную информацию о природе интермедиатов. Основные принципы электрохимических методов подробно описаны в литературе [3, 12-17].

Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) – один из наиболее распространенных методов исследования механизмов реакций переноса электрона [16, 17], который позволяет получить информацию о кинетике и термодинамике многих химических систем. Известны обзорные статьи [18, 19] и учебники, которые частично [20-22] или полностью [23, 24] посвящены фундаментальным основам и вопросам применения метода ЦВА. Вследствие достигнутого прогресса в развитии данного метода можно количественно изучать сложные электрохимические системы. Для метода ЦВА характерно

то, что потенциал рабочего электрода линейно изменяется во времени до определенного значения, после чего направление развертки переключается на противоположное, и потенциал линейно изменяется в обратном направлении. Таких циклов может быть много. Одним из важных его преимуществ перед другими методами является возможность изменения в широком диапазоне скорости развёртки потенциала рабочего электрода в широком диапазоне. Термодинамический параметр, такой как потенциал восстановления, можно точно измерить, если продукт переноса одного электрона достаточно стабилен. При использовании электрода диаметром ~ 1 мм удаётся определить стандартный потенциал редокс-системы со временем жизни порядка 10 миллисекунд и больше. Как показано в [25-28], используя микроэлектроды, этот интервал времени можно уменьшить до микросекунд. С кинетической точки зрения метод ЦВА позволяет с достаточной точностью определять значения констант скорости стадии переноса электрона и последующих реакций. Другой важный параметр, который позволяют найти данные ЦВА – количество электронов, принимающих участие в каждой стадии процесса. Важной особенностью метода является возможность установления механизма реакции, основываясь на зависимости тока или потенциала от концентрации реагентов, скорости сканирования, pH или температуры. Таким образом, могут быть определены различные величины, необходимые для понимания динамики и механизмов последующих реакций, связанных с переносом электрона.

1.3 ДИССОЦИАТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС

Под диссоциативным электронным переносом (ДЭП) понимают реакции, в которых перенос электрона сопровождается разрывом σ -связи в интермедиате [11]. Представления о переносе электрона в настоящее время широко используются при описании механизмов химических реакций [29, 30]. В последние десятилетия химия высокореакционных интермедиатов, образующихся при переносе электрона на нейтральную молекулу, широко

развивается. Реакции переноса электрона обычно считаются быстрыми и способными изменять направление последующих, в том числе конкурирующих реакций. С другой стороны эти реакции могут быть ключевыми стадиями многих химических реакций. Направление разрыва связи, в частности, в АР обусловлено такими факторами, как структура реагента, природа растворителя, водородный показатель среды и т.д.

В 1956 г. Маркус предложил теорию, описывающую кинетику и механизм реакций переноса электрона. Изначально эта теория рассматривала перенос электрона в полярном растворителе в рамках квазиклассического приближения [31]. Затем теория, известная также как теория переходного состояния, была распространена на электрохимические процессы [32]. Важнейший вклад работ Маркуса заключался в учете влияния растворителя на перенос электрона.

Теоретические основы реакций ДЭП аналогичны преддиссационной модели описанной в [33]. Одна из первых моделей реакции ДЭП принадлежит Савеану. В своих работах он изучал одноэлектронное восстановление галогеналканов [34]. В основу модели легли следующие предположения и приближения: реакция адиабатична, выполняется приближение Борна-Оппенгеймера; общая энергия преобразования складывается из суммы энергии преобразования растворителя и изменения длины связи углерод-гетероатом; энергетический профиль реакции ДЭП описывается кривой Морзе.

Основываясь на теории Маркуса и последующих теориях [35], можно определять значение скорости переноса электрона, используя выражение для движущей силы реакции, энергии реорганизации, электронного взаимодействия между реагентом и продуктом реакции.

Термодинамика реакций ДЭП характеризуется стандартным потенциалом:

$$E^0_{RX/R \cdot + X^-} = \mu^0_{RX} - \mu^0_{R \cdot} - \mu^0_{X^-} \quad (1)$$

На первый взгляд такие реакции нарушают принцип микроскопической обратимости, потому что для обратной реакции требуется одновременное взаимодействие трех частиц: двух радикалов и аниона. Несмотря на то, что вероятность трехмолекулярного столкновения значительно ниже, чем двух молекулярного, но этого достаточно для того, чтобы реакция была обратима, т.к. соотношение двух констант скоростей эквивалентно константе равновесия, найденной из уравнения (1) [36].

1.3.1 Стадийный и согласованный механизмы диссоциативного электронного переноса

Существуют химические системы, при переносе электрона на которые происходит разрыв σ -связи, с образованием реакционноспособных частиц. С этой точки зрения ДЭП является весьма удобным способом генерирования высокореакционных интермедиатов, например, таких как радикалы. Диссоциация связи может происходить по двум основным направлениям: связь разрывается одновременно с переносом электрона, это, так называемый, согласованный механизм переноса электрона (путь 1 на схеме 2). Второй случай возникает, когда при переносе электрона на нейтральную молекулу сначала образуется кинетически независимая частица, AP, в которой затем происходит разрыв связи (путь 2 на схеме 2). Последний случай относится к стадийному механизму ДЭП.

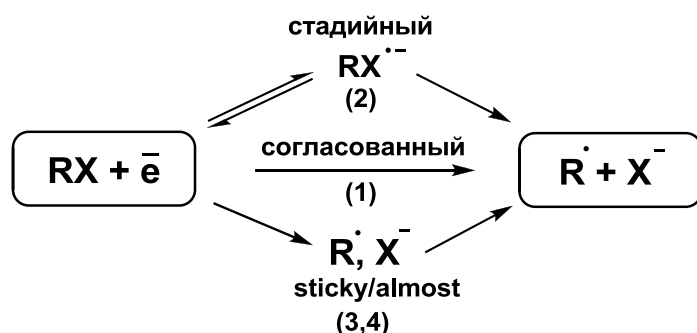


Схема 2. Механизмы диссоциативного электронного переноса.

Согласованный механизм осуществляется реже, поэтому менее изучен. Пионерскими работами в этой области были исследования Хаша и Эберсона, которые изучали восстановление галогенпроизводных и окисление карбоксилатов [37, 38]. В ходе этих исследований были определены значения констант скорости необратимого переноса электрона [39]. Это направление затем было широко развито Эберсоном [40], который, с помощью теории Маркуса для внутрисферного переноса электрона описал соотношение скорость-свободная энергия для таких процессов. Савенан исследовал процессы, протекающие по согласованному механизму и установил различия между двумя механизмами [34]. За основу он брал соотношение квадрата скорости-свободной энергии, которое формально идентично уравнению Маркуса [31].

Переход от одного механизма к другому был впервые описан Вианелло с соавторами [41], исследовавших разрыв C-S связи при гомогенном переносе электрона на триметилфенилсульфид.

У каждого из этих двух механизмов существует свой энергетический профиль реакции, как показано на рисунке 1. (E^0 -стандартный потенциал, E-потенциал электрода). Реакция будет протекать по энергетически более выгодному пути.

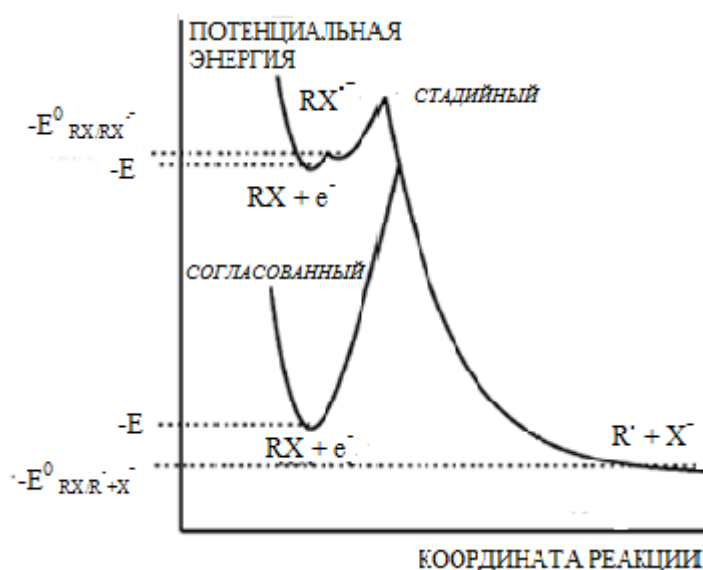


Рис.1. Профиль потенциальной энергии для стадийного и согласованного механизма диссоциативного электронного переноса.

Различие между двумя механизмами диссоциативного электронного переноса выражается математически [42] через уравнение для стандартной свободной энергии разрыва связи в AP:

$$\Delta G^0_{\cdot\text{RX}\rightarrow\text{R}\cdot+\text{X}\cdot} = D_{\text{RX}\rightarrow\text{R}\cdot+\text{X}\cdot} - T\Delta S_{\text{RX}\rightarrow\text{R}\cdot+\text{X}\cdot} + E^0_{\text{RX}/\cdot\text{RX}} - E^0_{\text{X}\cdot/\text{X}\cdot} \quad (2)$$

Где $D_{\text{RX}\rightarrow\text{R}\cdot+\text{X}\cdot}$ энергия диссоциации связи, $\Delta S_{\text{RX}\rightarrow\text{R}\cdot+\text{X}\cdot}$ энтропия, $E^0_{\text{RX}/\cdot\text{RX}}$ $E^0_{\text{X}\cdot/\text{X}\cdot}$ стандартные потенциалы соответствующих пар. Переход от стадийного к согласованному механизму происходит, когда связь в AP начинает разрываться быстрее. В этом случае лимитирующей стадией для стадийного механизма, как правило, является перенос электрона. Как показано в работе [36] уменьшение значения $E^0_{\text{RX}/\cdot\text{RX}}$ и увеличение $E^0_{\text{X}\cdot/\text{X}\cdot}$ приводит в согласованному механизму и наоборот. Влияние данных факторов на механизм процесса для разных соединений может быть различным, однако, существует ряд соединений, для которых переход от одного механизма к другому зависит от значений $D_{\text{RX}\rightarrow\text{R}\cdot+\text{X}\cdot}$, $E^0_{\text{RX}/\cdot\text{RX}}$ и $E^0_{\text{X}\cdot/\text{X}\cdot}$. (См. таблицу 1).

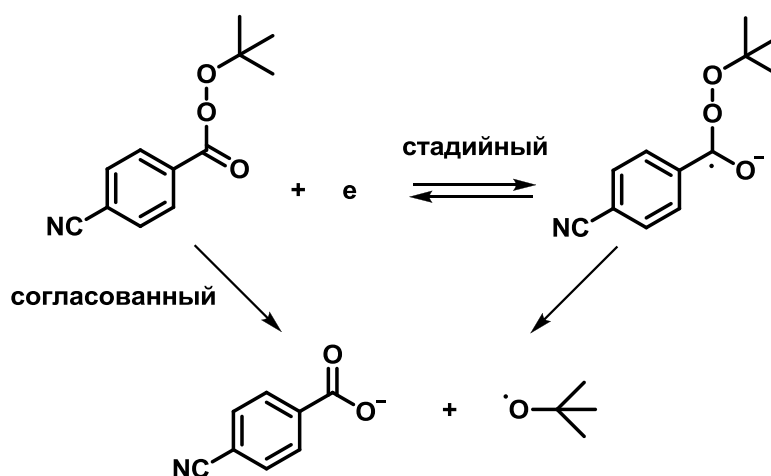
Таблица 1. Факторы, влияющие на механизм диссоциативного электронного переноса.

Стадийный механизм	Согласованный механизм
Определяющий фактор E^0_{RX/\cdot^-RX}	
	(CN)
(CN)	(OCH3)
Определяющий фактор D	
Определяющий фактор $E^0_{X\cdot/X^-}$	
	$X = OPh, OCH_3, OC_2H_5, SPh, SC_2H_5, N(C_2H_5)_2$
$X = Br, Cl$	

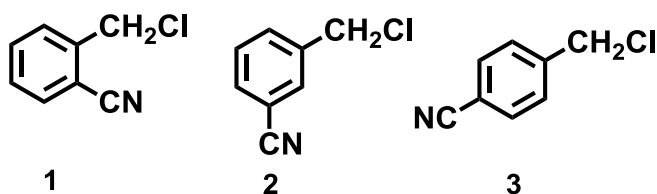
На экспериментальных примерах показано влияние структуры самой молекулы на осуществление того или иного механизма через изменение этих трех параметров [43, 44].

Переход от стадийного к согласованному механизму наблюдался при электрохимическом восстановлении двух сульфониевых катионов $Ph(CH_3)S^+CH_2Ph$ и $Naph(CH_3^+)CH_2Ph$ с образованием бензильного радикала и соответствующего сульфида в ацетонитриле [45].

В работе [36] авторы показали, что переход от одного механизма к другому возможен также и в случае переноса электрона на органические пероксиды.



В работе [46] показано как изменяется механизм электрохимического восстановления цианобензилхлоридов в зависимости от положения заместителя в ароматическом кольце. Мета-изомер восстанавливается в две стадии по стадийному механизму, в то время как, орто- и пара-изомеры восстанавливаются по согласованному механизму в одну стадию. Такое поведение обусловлено помимо структурных параметров (энергия диссоциации связи, энтропия диссоциации, стандартного потенциала уходящей группы) электронными эффектами.



При восстановлении замещенных арилгалогенидов механизм процесса может изменяться в зависимости от заместителя в бензольном кольце. Например, для нитропроизводных более характерным является стадийный механизм [47].

Стадийный механизм ДЭП описывается моделью Хаш-Маркуса [31, 34, 48, 49]. Согласованный механизм – моделью Савеана (основываясь на кривой Морзе) [36, 43, 47, 50]. Оба механизма описываются соотношением квадрат энергии активации / движущая сила. Для стадийного механизма

активационный барьер (ΔG_0^\ddagger) включает энергию реорганизации растворителя (λ_0) и внутреннюю энергию реорганизации (λ_i) (уравнение 3). Во втором случае необходимо учитывать энергию диссоциации связи (D_R) (уравнение 4).

$$\Delta G_{0, \text{ст.}}^\ddagger = (\lambda_i + \lambda_0)/4 \quad (3)$$

$$\Delta G_{0, \text{согл.}}^\ddagger = (\lambda_0 + D_R)/4 \quad (4)$$

Где $\Delta G_{0, \text{п}}^\ddagger$ и $\Delta G_{0, \text{о}}^\ddagger$ энергия активации при нулевом значении движущей силы для согласованного и стадийного механизма соответственно.

Для согласованного механизма свободная энергия активации ΔG_0^\ddagger выражается через движущую силу ΔG^\ddagger (уравнение 5).

$$\Delta G^\ddagger = ((\lambda_0 + D_R)/4) (1 + (\Delta G_0^\ddagger / (\lambda_0 + D_R))^2) \quad (5)$$

В методе ЦВА, используя характеристики пика вещества, можно получить достоверные данные о механизме процесса, кинетических и термодинамических параметрах [51]. Когда продукт переноса одного электрона не может быть определен экспериментально (например, при высоких скоростях сканирования [52] а также при гомогенном катализе [1, 36, 43]) используют коэффициент переноса α (уравнение 6).

$$\alpha = d\Delta G / d\Delta G_0 = 1/2 (1 + (\Delta G_0^\ddagger / 4 \Delta G^\ddagger_0)) \quad (6)$$

Эта величина позволяет определить характер переноса первого электрона при ДЭП. Экспериментально коэффициент переноса определяется из характеристик пика, таких как ширина пика $E_p - E_{p/2}^*$, изменение потенциала пика при изменении скорости сканирования, v^\dagger . При согласованном механизме значение α ниже 0.5, а при стадийном механизме α выше 0.5 [53, 54]. Данная теория не выполняется, когда перенос электрона осложнен химической реакцией, которая влияет на форму и положение сигналов на ЦВА-кривой. Такой случай описан, например, в [55].

* $\alpha = (RT/F)(1.85/E_{p/2} - E_p)$

† $dE_p/d\log v = -29.5/\alpha$ при 20° C

Восстановление арилтиацианатов осложнено вкладом автокатализа, что сильно влияет на форму ЦВА кривой и коэффициент переноса α .

Какой механизм переноса электрона будет осуществляться, зависит от структуры исходной молекулы, движущей силы и температуры [56]. Картина осложняется пограничными случаями, делая различие между двумя механизмами диссоциации менее заметными. Вообще, кинетика присоединения электрона и дальнейшего разрыва связи по стадийному механизму является функцией акцепторных свойств молекулы [43, 57].

На механизм разрыва связи оказывает влияние структура однократно занятой молекулярной орбитали (ОЗМО). Существуют соединения, у которых ОЗМО локализована на связи, подвергающейся разрыву. AP в этом случае называются “свободными”. В σ^* -AP связь ослабевает и удлиняется, а λ_i имеет высокое значение. В этом случае разрыв связи является эндергоническим процессом, связанным с удлинением связи и небольшим значением λ_0 . Заряд уже локализован в той области, где он будет после разрыва связи. Типичным примером такого механизма служит разрыв связи при распаде AP дисульфидов [54].

Теории ДЭП широко развиты и успешно протестированы [6]. Теоретические данные для ДЭП хорошо соответствуют экспериментальным. Большинство работ в этой области посвящено восстановлению органических галогенпроизводных [6].

1.3.2. “Sticky” и “almost” механизмы диссоциативного электронного переноса

При согласованном механизме ДЭП продукты реакции могут существовать в клетке растворителя с ион-радикальной парой (кластер), такой механизм можно назвать двухстадийным ДЭП. В иностранной литературе его принято называть [6] термином “sticky”, на русский язык в настоящее время устоявшегося переводного термина нет. Так как реакции ДЭП являются превосходными источниками анионов и радикалов, то существование кластеров и характер взаимодействий в них исследованы и смоделированы. Савенан [34], учитывая взаимодействие в клетке растворителя, расширил модель ДЭП.

С помощью квантово-химических расчетов заряд-дипольного (наведенный диполь) взаимодействия между радикалами и ионами существование “sticky” механизма было предположено впервые в газовой фазе [58, 59]. Большое количество экспериментальных примеров показало, что такое взаимодействие возможно не только в газовой фазе, а также в растворе, что существенно влияет на динамику химических реакций [60, 61].

Квантово-химические расчеты показали, что взаимодействие в клетке растворителя можно показать с помощью энергетического профиля, учитывая распад AP в газовой фазе, по появлению минимума на поверхности потенциальной энергии. Энергетический профиль реакции моделируется с помощью кривой Морзе (рис. 2). По энергетическим кривым реагента и продукта реакции видно, что перенос электрона сопровождается разрывом химической связи.

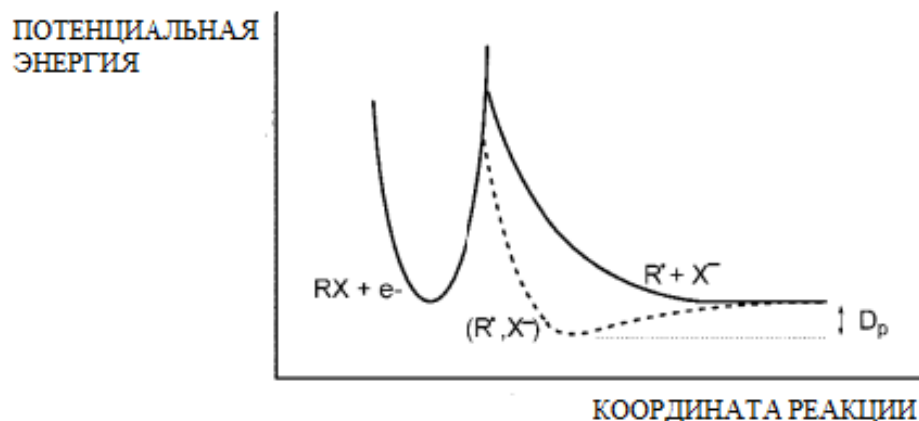


Рис. 2. Кривая Морзе для “sticky” механизма электронного переноса.

Для “sticky” механизма [7, 62, 63] характерно следующее соотношение свободная энергия активации-движущая сила (7):

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger (1 + (\Delta G^0 - D_p)/(4 \Delta G_0^\ddagger))^2 \quad (7)$$

$$\Delta G_0^\ddagger = (\lambda_0 + (\sqrt{D_R} - \sqrt{D_P}))/4 \quad (8)$$

Модель проверена на гомогенных [7, 64] и гетерогенных [62] реакциях переноса электрона. За счет взаимодействия в клетке растворителя величина свободной энергии активации изменяется на величину D_p -энергии взаимодействия пары радикал-ион. В свою очередь величина внутреннего барьера уменьшается (уравнение 8).

Как показано в работах [7, 60, 62-64] сила взаимодействия в клетке растворителя зависит от кислотно-основных свойств анион-радикальной пары, а также от природы растворителя. Так, электрохимическое восстановление четыреххлористого углерода в диметилформамиде (ДМФА) происходит по “sticky” механизму. Перенос электрона на молекулу этого соединения приводит к разрыву связи по согласованному механизму, однако, также имеет место взаимодействие в клетке растворителя, которое зафиксировано при анализе кинетики реакции и рационализировано с помощью теории “sticky” ДЭП. Сравнением экспериментальных (метод ЦВА) и теоретических данных (значения свободной энергии и коэффициента переноса), авторы [62] показали, что реакция протекает быстрее, чем

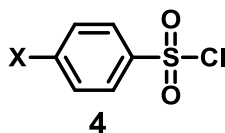
ожидалось для классического механизма ДЭП. Теоретические расчеты указывают на наличие сильного взаимодействия в газовой фазе, однако, энергия взаимодействия между частицами в растворе существенно больше. Применение теории “sticky” ДЭП приводит к хорошему согласию между экспериментальными и теоретическими данными.

При восстановлении галогенпроизводных ацетонитрила также имеет место описанное выше взаимодействие ион/радикал в клетке растворителя, и прослеживается влияние природы уходящей группы на это взаимодействие [61]. Наибольшее взаимодействие соответствует Γ , затем Br^- и Cl^- . Для всех соединений построена кривая Морзе, со значением минимума больше, чем ожидалось для AP. Интересной оказалась корреляция между атомным радиусом галогена и энергией взаимодействия. В работе [61] показано как энергия взаимодействия уменьшается при увеличении атомного радиуса галогена.

В работе [65] исследовали восстановление серии полихлоралканов и полихлорацетамидов. Согласно электрохимическим данным и теоретическим расчетам с использованием соответствующей теории, доказано наличие ион-радикального взаимодействия. В результате такого взаимодействия для всех изученных соединений отмечено уменьшение свободной энергии активации. Авторы исследовали дипольный момент молекулы, а также роль соседних с радикальным центром атомов. В случае алифатических полихлоралканов установлена зависимость энергии взаимодействия в клетке растворителя от индуктивного эффекта заместителя, а в серии полихлорамидов установлено уменьшение энергии взаимодействия с увеличением числа атомов хлора в углеродной части молекулы.

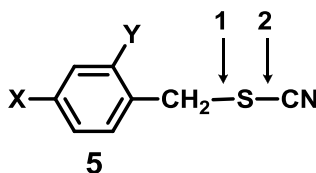
Электровосстановление замещенных аренсульфонилхлоридов, исследованное методом циклической вольтамперометрии в совокупности с теоретическими расчетами, происходит по “sticky” механизму [47]. При переносе одного электрона на 4-цианофенил сульфонилхлорид (**f**) и 4-нитрофенилсульфонилхлорид (**g**) образуются ион-радикальные пары,

подверженные диссоциации. Наличие ион-радикальной пары доказано электрохимическими данными и теоретическими расчетами в газовой фазе. Для соединений **a-e** восстановление происходит по согласованному механизму. Различие в механизмах обусловлено наличием сильных электроноакцепторных заместителей.



X = MeO (a); Me (b); H (c); Cl (d); F (e); CN (f); NO₂ (g)

Другой пример “sticky” механизма ДЭП – восстановление замещенных бензилтиоцианатов. Пример интересен тем, что реакция может протекать по двум направлениям: с разрывом CH₂-SCN (**1**) и CH₂S-CN (**2**) связи.



**Y = H; X = CH₃O (a'); CH₃ (b'); H (c'); Cl (d'); F (e'); CN (f'); NO₂ (g');
Y = NO₂; X = H (h')**

В этой работе исследовали также влияние заместителя в ароматическом кольце на механизм ДЭП. Соединения **g'**, **h'** восстанавливаются по стадийному механизму с образованием AP. На основании теоретических расчетов и величины коэффициента переноса показано, что для соединений со слабыми электроноакцепторными заместителями (CN, F, Cl) и с электронодонорными заместителями (H, CH₃, OCH₃) характерен “sticky” механизм (соединения **a'-f'**). Теоретические расчеты в газовой фазе показали, что взаимодействие аниона и радикала в клетке растворителя сильнее для **b'** разрыва, чем для **a'** разрыва (соединения **a'-e'**).

Близким к “sticky” является механизм “almost”. При этом согласно механизму диссоциативного электронного переноса образуется очень быстро диссоциирующий “свободный” AP. Образование менее стабильного интермедиата увеличивает внутренний барьер по сравнению с классическим стадийным механизмом. Внутренний барьер для этих обоих механизмов

ниже, чем для синхронного механизма [54, 56, 66]. Концептуально “sticky” и “almost” механизмы ДЭП отличаются только степенью взаимодействия между двумя интермедиатными частицами.

В качестве примеров “almost” механизма, который также пока не имеет устоявшегося русскоязычного термина [6], можно считать восстановление сульфидов и дисульфидов. Теоретически восстановление в данном случае может протекать с разрывом S-S связи с образованием двух тиолат-ионов, или разрывом S-C связи с образованием тиолат-иона и карбаниона. Изначально считалось, что эти соединения восстанавливаются по классическому стадийному механизму. Однако оказалось, что сульфиды [41, 66] и дисульфиды [53, 55, 57] обладают высоким значением внутреннего барьера по сравнению с ароматическими галогенпроизводными, которые восстанавливаются по стадийному механизму. Это является следствием того, что они образуют в качестве интермедиата σ -AP, а не π -AP, как в случае ароматических галогенпроизводных. В ранних исследованиях [67] с использованием импульсного радиолиза при восстановлении в воде серии дисульфидов, предполагали, что электрон атакует S-S связь с образованием нестабильного AP. Стабильность и характеристики таких S-центрированных интермедиатов является объектом большого количества исследований [68, 69].

Танко с соавторами [70] изучали восстановление 1,2-диацетилциклопропана, используя комбинацию различных методов: электрохимические, гомогенный катализ, а также теоретические расчеты. Данные гомогенного катализа и ЦВА показали, что стадия переноса электрона является самой медленной. Однако коэффициент переноса оказался несколько меньше 0.5, что нехарактерно для согласованного механизма реакции. Теоретические расчеты для случая 1,2-диацетилциклопропана исключили возможность существования устойчивого AP с закрытым циклопропановым кольцом. В этой работе определили также значение наклона графика $\log k_{\text{Het}}$, его сравнили со

значениями, которые получили, используя модели для “sticky” и стадийного переноса электрона. Опираясь на полученные результаты, авторы предположили, что ни одна из этих моделей не подходит для описания исследованных реакций. Учитывая, что энергия взаимодействия характеризуется существенной величиной, авторы пришли к выводу, что 1,2-диацетилциклопропан восстанавливается по “almost” механизму.

Как упоминалось выше, характеристики систем, восстанавливающихся по “sticky” механизму ДЭП, схожи с характеристиками “almost” механизма. В обоих случаях внутренний барьер заметно выше, чем для стадийного и значительно ниже, чем для согласованного механизма.

1.3.3. Гетеролитический и гомолитический механизмы диссоциации связи

Как отмечалось ранее, при образовании AP происходит дестабилизация связей, проходящих через узловые плоскости граничной молекулярной орбитали. В случае σ -связей величина дестабилизирующего эффекта во многих случаях оказывается достаточно велика для того, чтобы AP распадался с образованием свободного радикала и аниона [1].

В связи с тем, что радикалы и AP играют важную роль во многих химических и биохимических процессах, динамика их диссоциации интенсивно исследовалась экспериментальными и теоретическими методами. Распад AP исследован более подробно, нежели обратная реакция сочетания радикала и нуклеофила.

Реакция, где при разрыве связи заряд сохраняется на том же фрагменте, на котором он был локализован в AP, называют “гомолитической”, в противном случае – “гетеролитической” (схема 3).

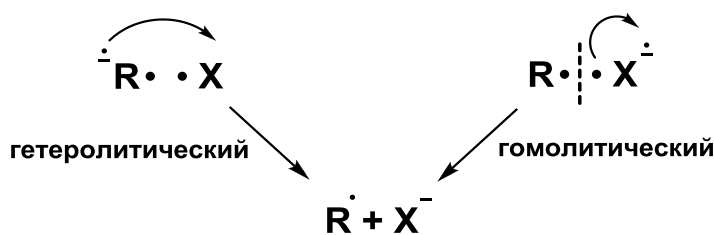


Схема 3. Гетеролитический и гомолитический механизмы разрыва связи в анион-радикалах.

При гетеролитическом разрыве связи происходит внутримолекулярный перенос электрона. Соотношение свободная энергия - движущая сила имеет следующее выражение:

$$\Delta G^{\ddagger}_{\text{разрыв}} = \Delta G^{\ddagger}_{0, \text{разрыв}} (1 + (\Delta G_{0, \text{разрыв}} / 4\Delta G^{\ddagger}_{0, \text{разрыв}}))^2 \quad (9)$$

$$\Delta G^{\ddagger}_{0, \text{разрыв}} = (\lambda_0 + D_{\text{RX}\cdot})/4 \quad (10)$$

Теория ДЭП для гетеролитического разрыва связи в АР исследована на примере различных органических соединений [15, 43].

Гомолитический разрыв связи в АР по кинетическим и термодинамическим параметрам отличается от гетеролитического, то подробно описано в обзоре [6]. Соотношение свободная энергия - движущая сила имеет аналогичное выражение и для гетеролитического случая (уравнение 9). Однако различается выражение для внутреннего барьера.

$$\Delta G^{\ddagger}_{0, \text{разрыв}} = 1/4 (D_{\text{RX}} + E^0_{\text{RX/RX}\cdot} - E^0_{\text{X}\cdot/(\text{X})\cdot} + T(S^{\ddagger}_{\text{RX}} - S^{\ddagger}_{\text{RX}\cdot} + S^{\ddagger}_{(\text{X})\cdot} - S^{\ddagger}_{\text{R}})) + \lambda_0/4 \quad (10)$$

Где D_{RX} – энергия диссоциации связи RX , $E^0_{\text{RX/RX}\cdot}$ - стандартный потенциал восстановления пары, S^{\ddagger} - энтропия. Данное уравнение можно применять и к рекомбинации аниона и радикала с образованием АР.

Широко исследован гомолитический разрыв связи на примере арилметилкарбоксилатов [71], 1,1,2,2-тетраалкил(бис-4-фенил)этанов [72], алкилариловых эфиров [73]. В [74] отмечается, что при определенных условиях может наблюдаться переход между этими механизмами.

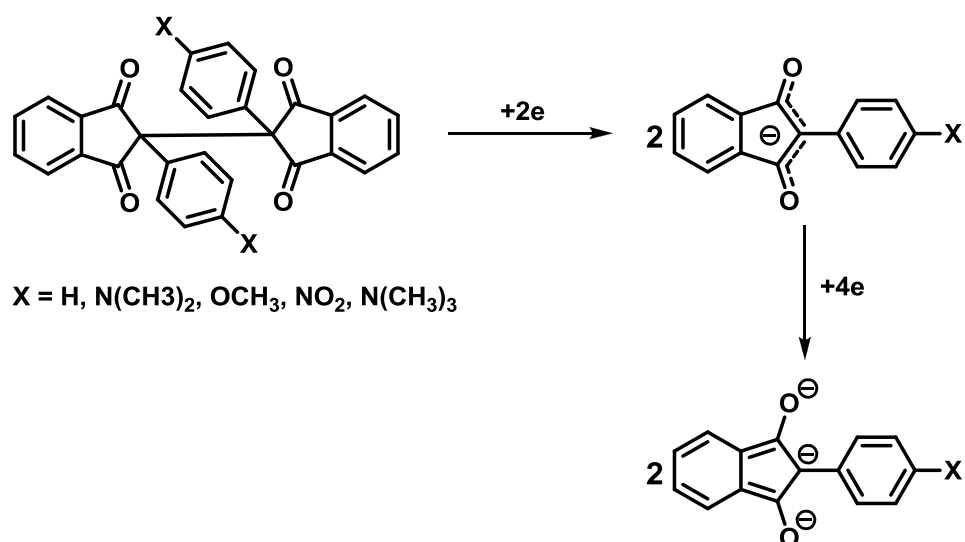
Подводя итог, необходимо отметить, что реакции ДЭП являются интересным и перспективным направлением исследований. Факторы, влияющие на его механизм можно разделить на две категории: внутренние и внешние. К внутренним факторам относятся молекулярная структура соединения, к внешним – условия реакции (растворитель, движущая сила реакции, температура). Структура исходной молекулы наиболее важный фактор, определяющий механизм реакции. Растворитель определяет стабильность интермедиата. Подробно влияние факторов на направление реакции на экспериментальных примерах рассмотрено в обзоре [6].

1.4 КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ДИССОЦИАТИВНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА ПО ТИПУ ДИССОЦИИРУЮЩЕЙ СВЯЗИ

Как известно, реакции переноса электрона наиболее распространены в органической химии. Часто ДЭП в процессе восстановления сопровождается разрывом связи. Как было сказано выше, наиболее исследованным случаем ДЭП является разрыв связи углерод-галоген и кислород-кислород, а наименее изученными – разрывы связей углерод-углерод, углерод-кислород, азот-кислород.

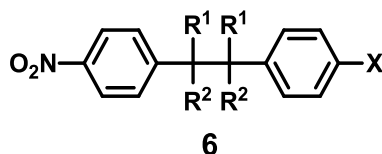
1.4.1. Разрыв углерод-углеродной связи

Впервые разрыв С-С связи был показан в 1966 г. на примере бис-2-фенилиндандиона-1,3 при полярографическом восстановлении в апротонной среде [6]. Для этого соединения характерно появление двухэлектронной волны при -0.4 , вслед за которой появляется четырехэлектронная волна при -1.67 В. Первая волна обусловлена присоединением двух электронов и последующим разрывом С-С связи, а вторая - восстановлением двух образовавшихся енолят-анионов [75].



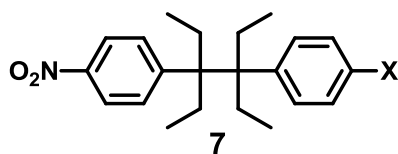
В 1989 г. Маслак и Нарваез в работе [76] показали, что АР нитрозамещенных 1,2-дифенилэтанов подвергаются необратимому

внутримолекулярному разрыву С-С связи и определили активационные параметры этой стадии.



- X = H, R¹ = R² = Et;**
X = CN, R¹ = R² = Et;
X = H, R¹ = Me, R² = *i*-Pr (*meso*);
X = H, R¹ = Me, R² = *i*-Pr (+-)

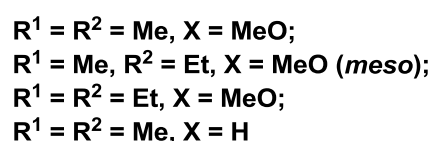
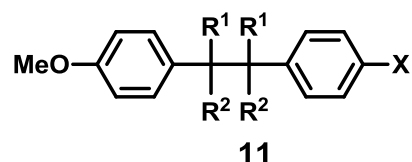
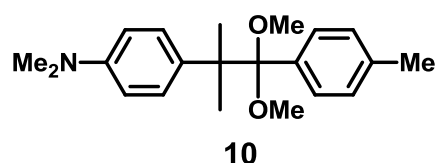
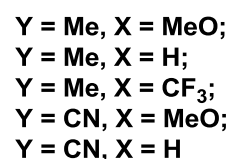
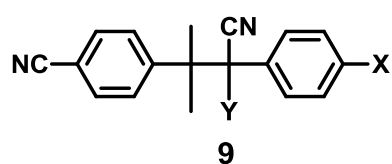
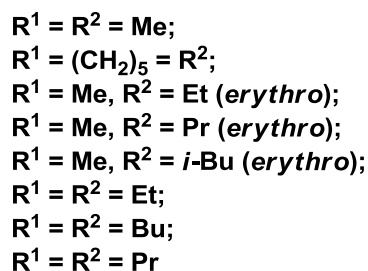
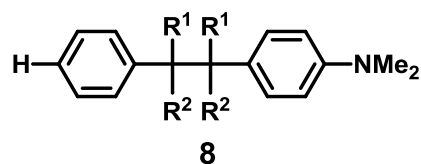
Та же группа авторов в работе [77] уточнила, что разрыв связи С-С сопровождается образованием не только АР, но также дианиона (ДА) и полианиона. Они показали, что с точки зрения термодинамики разрыв связи в ДА должен протекать быстрее, чем в АР. Однако в случае ДА значение внутреннего барьера больше. Исследование [77] стадийности разрыва С-С связи в нитрозамещенном дифенилэтаноле и его производных



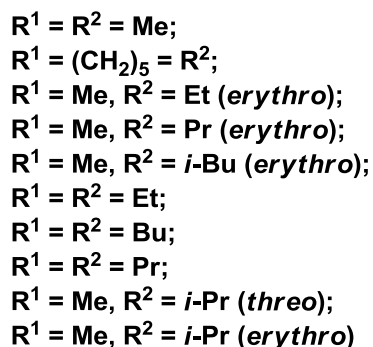
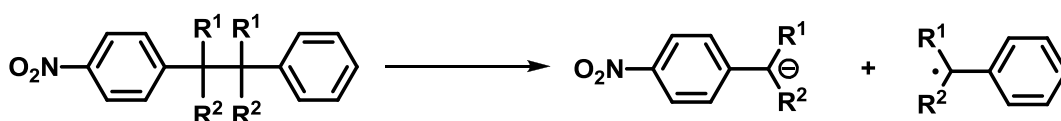
- X = NO₂;**
X = H;
X = NMe₂;
X = CN

привело авторов, к заключению о доминировании разрыва связи в АР в системах со слабыми связями, например, в эфирах, тиоэфирах, бензилгалогенах. Разрыв связи в ДА происходит, когда обе части симметричны.

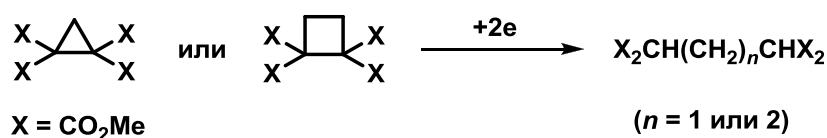
В 1994 г. Маслак с соавторами [72] определили соотношение свободной энергии для разрыва С-С связи в серии соединений, содержащих два бензольных кольца.



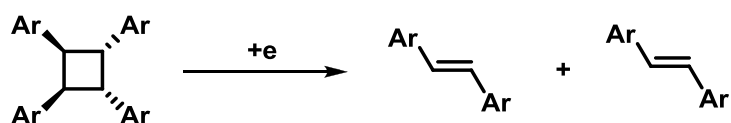
В 1995 г. Маслак [78] указал на разрыв связи С-С в молекулах 1,1,2,2-тетраалкил-1-(4'-нитрофенил)-2-фенилэтанах и подтвердил этот вывод с помощью термодинамических и кинетических параметров.



Этан-1,1,2,2-тетракарбоксилат электрохимически восстанавливается до соответствующего малонат-иона [79]. При проведении электролиза в ячейке с неразделенным пространством интермедиат карбанион реагирует с протонами и происходит разрыв С-С-связи циклических тетраэфиров.



Хуниг [80] проводил электровосстановление серии тетраарилциклобутанов, сопровождающееся с раскрытием кольца по принципу орбитальной симметрии и сохранением конфигурации:

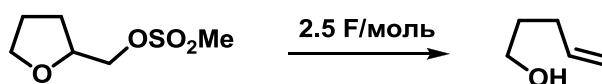


Таким образом, приведены некоторые примеры разрыва связи C-C, во всех случаях происходит перенос электрона на π -систему с последующим разрывом σ -связи.

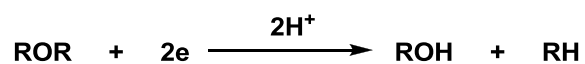
1.4.2. Разрыв связи углерод-кислород

Имеется ряд работ, посвященных исследованию разрыва C-O связи в эфирах [81-88]. Известен разрыв связи C-O в результате электрохимического восстановления спиртов, простых и сложных эфиров карбоновых кислот, фенолов [81-90].

Шоно [83] исследовал электровосстановление (тетрагидрофуран-2-ил)метил метилсульфоната в диметилформамиде при потенциалах от -2.6 до -2.7 В относительно насыщенного каломельного электрода, которое сопровождается разрывом C-O связи с образованием спирта. Механизм реакции описан в работе [83]. Шоно исследовал также получение при электровосстановлении оливетона (5-пентилрезорцина), который является ключевым интермедиатом в синтезе биологически активных соединений.

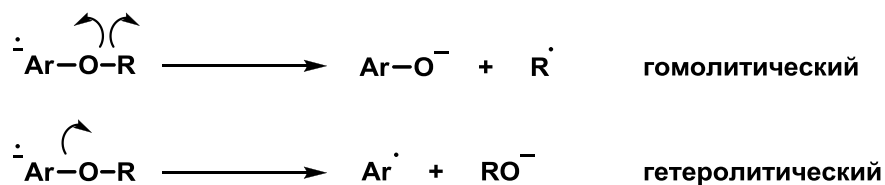


Симоне [84] изучал электрохимическое восстановление серии алкиловых эфиров, включая бензиловый, аллиловый, виниловый в протонных и апротонных растворителях. Разрыв связи C-O в бензиловых и аллиловых эфирах протекает по двухэлектронному механизму с образованием спирта и углеводорода.



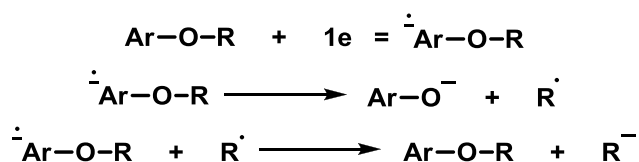
Ранее Холи описал в своей работе [85] восстановление 9-гидрокси- и 9-метоксифлуоренов. Гетеролитический разрыв связи С-О сопровождается образованием флуоренильного радикала (где R=H, CH₃) и аниона OR⁻.

Некоторые из выше описанных исследований связаны с разрывом связи, где углерод, связанный с кислородом является алифатическим фрагментом. Исследования разрыва связи С-О в эфирах, где углеродная часть арильного типа, на протяжении длительного времени являлись редкими. Диссоциация связей в подобных случаях протекает как гомолитический разрыв в случае связи алкил-кислород или как гетеролитический в случае связи арил-кислород, менее выгодный с термодинамической точки зрения.



Ле Гуаде сообщал [86] об электрохимическом восстановлении *n*-нитроанизола в смеси этанол/серная кислота, в котором разрыв С-О связи протекает аналогично восстановлению нитрогруппы, с образованием *n*-аминофенола.

Значительно позднее (в 2002 г.) Фариол с соавторами [87] показали, что 4-цианофенилалкиловые и нафтилалкиловые эфиры подвергаются гомолитическому разрыву связи С-О. Используя метод ЦВА, авторы установили стадийное протекание процесса (механизм представлен на схеме ниже). Связь в АР, образующегося при переносе одного электрона на молекулу ароматического эфира, диссоциирует с образованием радикала (R) и аниона ArO⁻, т.е. с разрывом С_{алифат.}-О связи. Восстановление свободного радикала R протекает в растворе. Используя уравнение Маркуса, авторы определили величину внутреннего барьера.

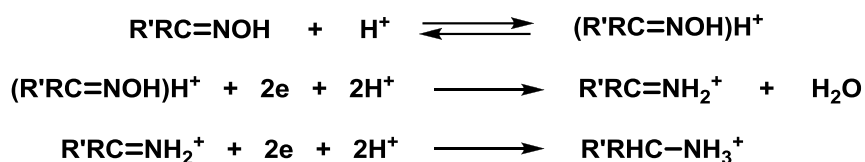


Цианобензилалкильные эфиры подвергаются разрыву С-О связи по механизму внутримолекулярного гетеролитического ДЭП [88]. В работе также были определены термодинамические и кинетические параметры процесса.

Много исследований посвящено разрыву связи С-О не только в результате электрохимического, но и химического восстановления. Например, в работе [89] авторы показали региоселективный разрыв связей в арилзамещенных эфирах как солями металлов, так и при электролизе в присутствии органических переносчиков электрона. В работе [90] исследован стадийный обратимый процесс разрыва связи в диарилкетонах при действии на них лантаноидов ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Yb}$). В работе [91] описан разрыв С-О связи при электрохимическом восстановлении *n*-цианоанизолов. Исследования в этой области в дальнейшем были развиты Коппангом [82], изучавшим восстановление *o*-, *m*- и *n*-изомерных цианоанизолов

1.4.3. Разрыв связи азот-кислород

В литературе описано сравнительно небольшое количество примеров разрыва связи N-О при электрохимическом восстановлении. Большинство исследований проведено в водных или водно-спиртовых средах. Оксимы ароматических альдегидов и кетонов обычно восстанавливаются в кислой среде с переносом четырех электронов с образованием соответствующих аминов, и не восстанавливаются в щелочной среде. В работе [91, 92] отмечается, что перенос первых двух электронов сопровождается разрывом связи N-О с образованием имида, который затем восстанавливается при тех же потенциалах, что и оксим:

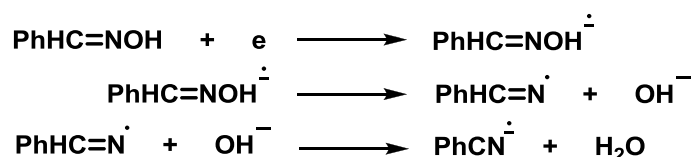


В некоторых случаях восстановление протекает в две двухэлектронные стадии, однако, если восстановление идет при потенциале первой стадии, то образуется имин [93]. Оксим бензальдегида при восстановлении образует бензилгидроксиламин и бензиламин при pH=12, однако, механизм образования гидроксиламина не был установлен.

В водно-спиртовой среде *E*-изомер оксима бензальдегида показал две полярографические волны, первая из которых является кинетической. В то же время *Z*-изомер образует одну волну при том же потенциале, что и первый изомер [94]. Было показано также, что величина диффузионного тока *E*-изомера составляет 3/5 *Z*-изомера. Основываясь на этих наблюдениях данный метод стали использовать для разделения изомеров [94].

Позднее появились работы по исследованию поведения оксимов в ДМФА. Например, в работе [95] показано, что первой стадией восстановления оксимов после переноса электрона, является разрыв связи N-O в анион-радикале с образованием гидроксид-иона и радикала ими́на. Радикал ими́на восстанавливается до ими́на, который затем гидролизуется с образованием карбонильного соединения.

Лунд и Хаммерих [96] показали, что восстановление оксимов осложнено реакциями с электрогенерированным основанием:



Алкилированные оксимы, например, *o*-метилоксимы [96] восстанавливаются аналогично незамещенным оксима́м, с разрывом N-O связи.

Связь N-O диссоциирует не только при электрохимическом восстановлении, а также химическом [97] и в реакциях фотохимически инициируемого переноса электрона [98]. Подчеркнём, что химическое восстановление соединений, содержащих N-O связь (гидроксиламины и их производные), под действием дийодида самария (SmI_2) является эффективным методом синтеза алкалоидов [97].

1.5 ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИЙ ДИССОЦИАТИВНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Реакции переноса электрона на молекулу органического соединения играют фундаментальную роль во многих областях современной химической науки. В органическом синтезе это реакции нуклеофильного замещения по механизму $S_{\text{RN}}1$, ряд каталитических реакций, процессы восстановительного гидрирования под действием щелочных, щелочноземельных металлов и металлов переменной валентности, а также их органических солей и комплексов, инициируемых таким воздействием разнообразные циклические цепные реакции, процессы гетероциклизации, перегруппировки, реакции сочетания и пр.) [6].

Интермедиат, образованный при переносе одного электрона, который в дальнейшем диссоциирует в растворе, является очень реакционноспособной частицей. Например, реакции нуклеофильного замещения $S_{\text{RN}}1$ (схема 4). Радикал, образованный при диссоциации связи в AP взаимодействует с нуклеофилом (Nu^-), который находится в растворе. Механизм реакции нуклеофильного замещения представляет собой циклический процесс, инициируемый переносом электрона. Данная реакция представляет несомненный интерес, как с точки зрения механизма, так и препаративного использования. Важной для препаративного использования особенностью реакций $S_{\text{RN}}1$ является то, что нуклеофильное замещение по этому механизму

не требует активации ароматического соединения электроноакцепторными заместителями или гетеро атомами типа пиридинового атома азота.

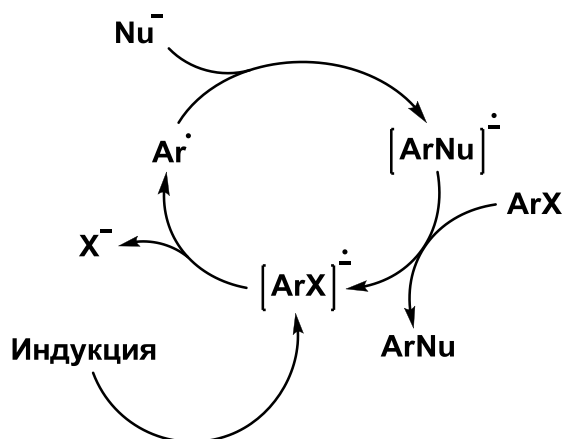


Схема 4. Общий механизм реакции $S_{RN}1$.

Пионерскими в этом направлении были работы Корнблюма [99]. Он установил, что перенос одного электрона на молекулу органического соединения является первой стадией в реакции нитрозамещённых бензилхлоридов с 2-нитропропаном.

Перенос электрона на молекулу ароматического соединения дестабилизирует связь углерод-заместитель, в результате чего происходит отрыв аниона, или нуклеофила, и образование арильного радикала. В большинстве случаев радикал образуется быстро [1]. Разрыв связи в ароматическом AP привлекает особое внимание в том случае, если уходящей группой является галогенид-ион. Реакция примечательна тем, что перенос электрона инициирует реакцию нуклеофильного замещения.

В работе [100] исследовали нуклеофильное замещение хлор- и бромпроизводных арилгалогенидов. Авторами были установлены качественные и количественные параметры реакции.

Реакции ДЭП представляют интерес не только для органического синтеза, но и для теоретической органической химии, в частности, с точки зрения интерпретации результатов экспериментальных исследований реакций нуклеофильного замещения [1]. Кроме того, в последние годы

электроиницируемые реакции разрыва связи, протекающие в биологических системах [1], привлекли внимание исследователей.

Перенос электрона – ключевая стадия в фотосинтезе, дыхании, метаболизме лекарственных веществ и во многих других биохимических превращениях [101]. Реакции ДЭП вносят важный вклад в различные биохимические и физиологические процессы, сопровождающиеся образованием парамагнитных частиц (ферментативные реакции, репликация ДНК, метаболизм лекарственных веществ, например, препаратов для химиотерапии, антибиотиков и пр.).

Между протеиновыми группами, находящимися на расстоянии порядка 10 ангстрем друг от друга, возможно протекание реакции переноса электрона. Несмотря на то, что доноры и акцепторы в этих системах слабо связаны, перенос электрона происходит быстро и с высокой специфичностью [101]. В частности, превращения оксидазы ($O_2 \rightarrow H_2O$) и нитрогеназы ($N_2 \rightarrow 2NH_3$) также сопровождается переносом электрона. Еще одним интересным примером служит биосинтез молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК). На первой стадии катализируемой рибонуклеотидной редуктазой.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ литературных данных свидетельствует о том, что исследованию реакций диссоциативного электронного переноса как теоретическими, так и экспериментальными методами, в том числе и методами электрохимии, посвящено значительное число работ. Однако в качестве объектов исследования в них преимущественно были выбраны органические галогенпроизводные и пероксиды. В литературе имеются лишь отдельные упоминания о протекании инициируемых переносом электрона реакций разрыва связей C-O и Het-O. В то время как исследования механизма, кинетики и селективности таких реакций в одном из наиболее обширных и значимых классов органических соединений - OH-кислотах – фактически не проводились.

Суммируя вышеизложенное, необходимо отметить, что в настоящее время актуальными с точки зрения нахождения оптимальных условий проведения органического синтеза, а также развития представлений о механизме протекания биохимических и физиологических процессов являются исследования реакций разрыва связи, инициируемые переносом электрона, в том числе электроинициируемых.

Данная диссертационная работа посвящена развитию теории реакционной способности AP 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 AP содержит несколько способных диссоциировать связей, например, C-O, C-S и C-N, а также установление механизма, кинетики и селективности реакций, следующих за переносом электрона и диссоциацией.

ГЛАВА 2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ)

Одним из первичных продуктов реакции диссоциации связи в анион-радикалах (АР) органических соединений является свободный радикал, восстанавливающийся при менее отрицательных потенциалах, чем деполяризатор. Поэтому общий механизм процесса обычно описывают схемой ECE (схема 1). Однако в тех случаях, когда основность (и/или нуклеофильность) образующихся анионов достаточно высока, их взаимодействие с молекулой деполяризатора должно сопровождаться реакциями переноса протона или нуклеофильного замещения (схема 2). Работы, посвященные исследованию роли указанных анионов в общем механизме процесса электровосстановления (ЭВ), немногочисленны. Удобным объектом для такого рода исследований являются ОН-кислоты, так как они, с одной стороны, обладают достаточно высокой кислотностью для того, чтобы процессы переноса протона играли заметную роль, а с другой, благодаря наличию легко уходящей группы, должны быть достаточно активны в реакциях замещения.

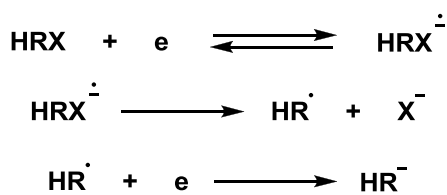


Схема 1. Механизм ECE.

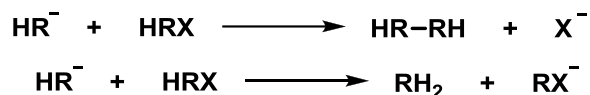
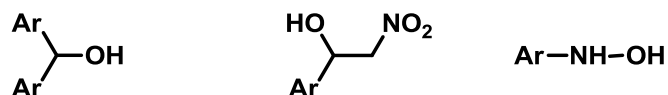


Схема 2. Последующие реакции.

Диссертационная работа посвящена исследованию инициируемых переносом электрона реакций разрыва связей в трех группах гидроксилсодержащих органических соединений: диарилметанолах, производных нитроэтанола и арилгидроксиламинах:



Выбор арилпроизводных в качестве объектов исследования обусловлен тем, что, благодаря наличию ароматических фрагментов, они обладают сравнительно высоким сродством к электрону, вследствие чего их ЭВ протекает в доступной области потенциалов, что позволяет использовать электроаналитические методы.

2.1 ИНИЦИИРУЕМАЯ ПЕРЕНОСОМ ЭЛЕКТРОНА РЕАКЦИЯ РАЗРЫВА СВЯЗИ С-ОН ПРИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИИ 9-ФЛУОРЕНОЛА

В отличие от алифатических спиртов, ЭВ которых сопровождается выделением водорода [102], производные метанола, содержащие ненасыщенные и ароматические заместители, в апротонных растворителях способны восстанавливаться с отщеплением ОН-группы [85, 103]. В частности, в работе [103] было исследовано значительное количество такого рода соединений, где для описания механизма их ЭВ была предложена схема, в общем виде:



При этом возможность переноса протона между гидроксид-анионом и исходным спиртом авторами [103] во внимание не принималась. Необходимость учета этой реакции была показана в работе [85] на примере производных 9-флуоренола. Однако заключения об общей схеме процесса были сделаны авторами [85] только на основании качественного анализа кривых ЦВА, и многие из них носили предположительный характер. Как следствие, для надежного установления механизма реакций иницируемого переносом электрона разрыва связи С-ОН было необходимо изучение кинетики этого процесса.

9-флуоренол (**1**) был выбран в качестве модельного спирта потому, что его ЭВ происходит в доступной области потенциалов. Квантово-химические расчеты показали, что анион-радикал **1** в апротонной среде с диэлектрической постоянной, близкой к диэлектрической постоянной ДМФА хотя и способен существовать в качестве кинетически независимой частицы, но является термодинамически ($\Delta G_2 = -18.9 \text{ Ккал}$) и кинетически ($\Delta G_2^\# = 2.5 \text{ Ккал}$) нестабильным и должен распадаться с образованием гидроксид-аниона и флуоренильного радикала, который восстанавливается до соответствующего аниона:

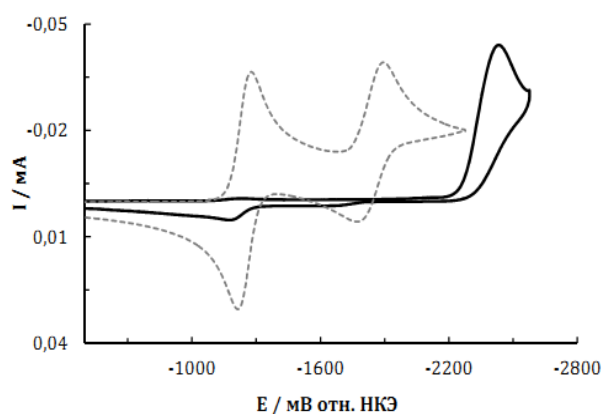
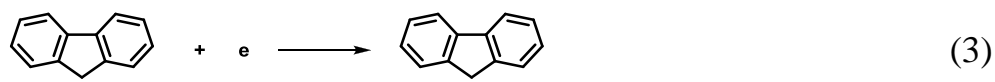
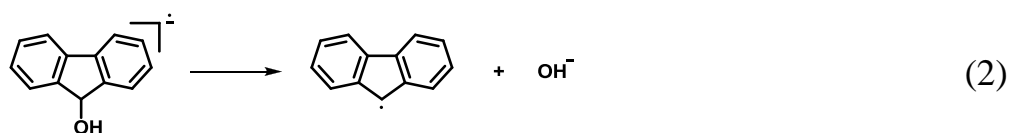
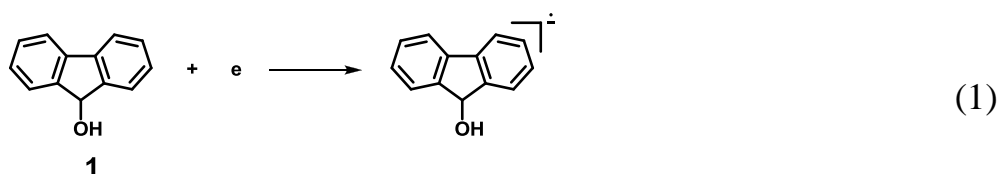


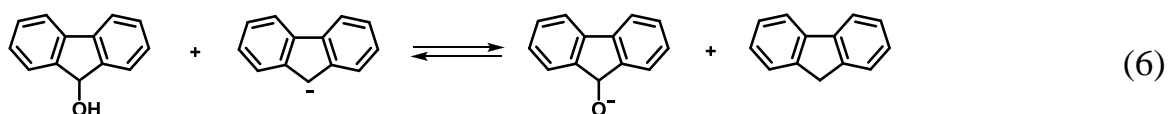
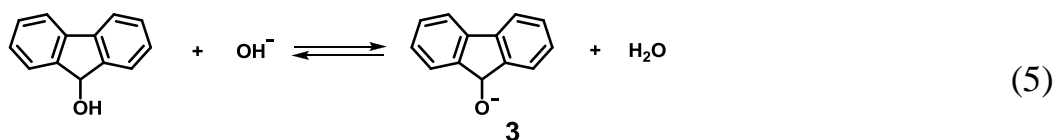
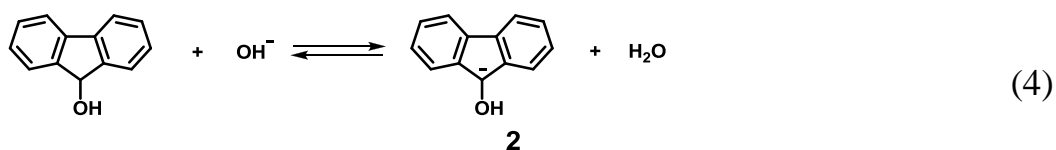
Рис. 1. ЦВА-кривые 5 ммоль·л⁻¹ 9-флуоренола (-) и 5 ммоль·л⁻¹ 9-флуоренона (--) в 0.1 М растворе Bu₄NClO₄ в ДМФА при скорости наложения потенциала 0.1 В·с⁻¹

Действительно, на кривых ЦВА **1** пик его ЭВ (-2.55 В) в исследованном интервале скорости наложения 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 бы ожидать, что ЭВ **1** будет описываться механизмом ЕСЕ и, с учетом низкой энергии активации

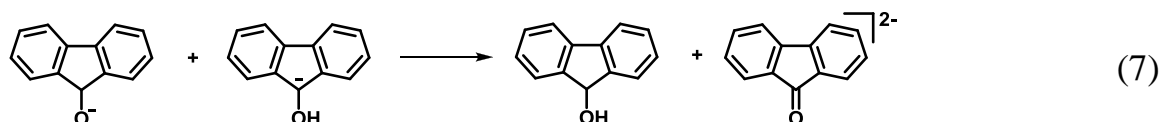
реакции (2), наблюдаемое число электронов, участвующих в ЭВ (n_{app}) будет равно 2. Однако значения n_{app} , найденные по данным хроноамперометрии

(ХА) как отношение предельного тока ЭВ **1** к предельному току диффузионного одноэлектронного процесса, а в случае ЦВА, как отношение тока катодного пика к току пика одноэлектронного процесса, не осложненного приэлектродными реакциями, значительно ниже 2. В случае ХА, в интервале от 2 до 4с, $n_{app}=1.19\pm 0.02$ и практически не зависит от времени и концентрации **1**. В случае ЦВА средняя величина n_{app} равняется 0.98 ± 0.05 и также не зависит от концентрации деполаризатора. Изменение n_{app} с изменением скорости развертки потенциала, хотя и имеют место, но относительно невелики и связаны с тем, что, как будет показано ниже, перенос электрона на **1** является квазиобратимым.

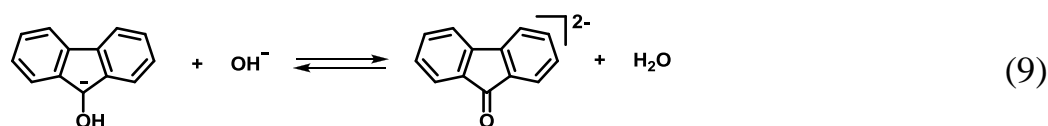
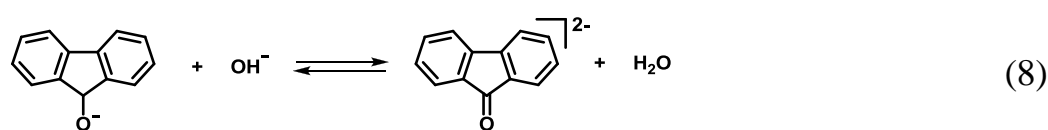
Низкие значения n_{app} дают основание предположить, что наряду с реакциями (1)-(3) имеют место реакции исходного вещества и продуктов его ЭВ с образованием электрохимически неактивных соединений. Наиболее вероятным представляется, что такими реакциями могут быть протонирование гидроксид-аниона (4),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



Однако на ЦВА- кривых не наблюдаются пики, которые можно было отнести к окислению С- или О- аниона 9-флуоренола (рис. 1). Эта особенность ЭВ **1** уже отмечалась ранее [105] и была объяснена авторами реакцией переноса протона между С- (2) и О- (3) анионами **1**, с образованием нейтрального **1** и его ДА.



Как показывает сравнение ЦВА кривых **1** и 9-флуоренона (**4**), на кривых первого из них, действительно, имеются пики последовательного окисления дианиона (ДА) **4** и его АР (рис. 1). Однако результаты квантово-химических расчетов термодинамики протолитических реакций с участием **1** и продуктов его ЭВ (табл. 1) свидетельствуют о том, что константа равновесия реакции (7) переноса протона между С- и О- анионами **1** на несколько порядков ниже, чем для реакций образования дианиона в результате взаимодействия гидроксид-аниона с О- и С-анионами 9-флуоренола (реакции 8 и 9).

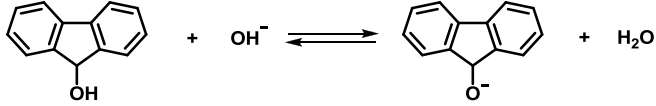
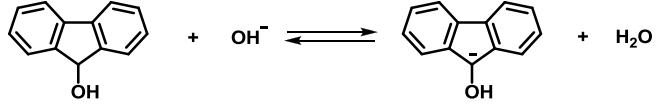
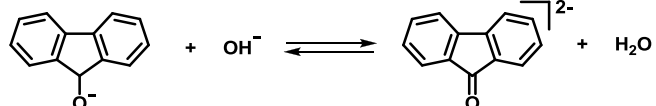
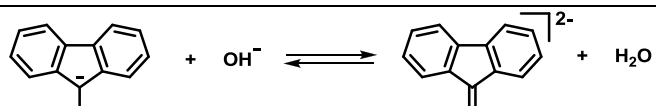
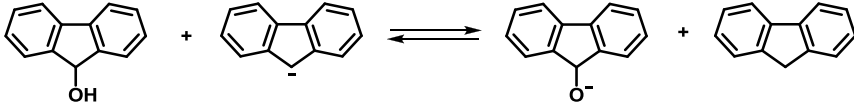
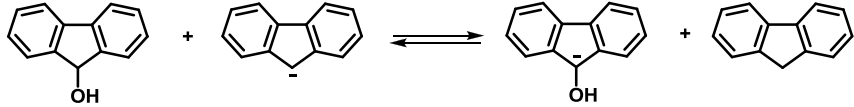
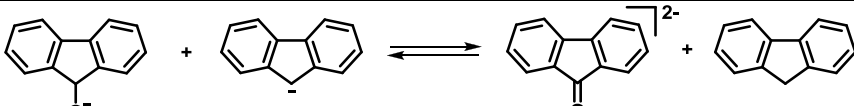
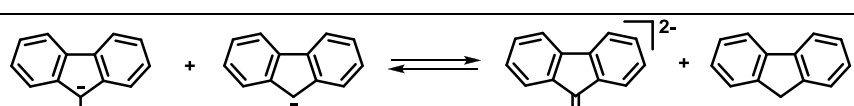
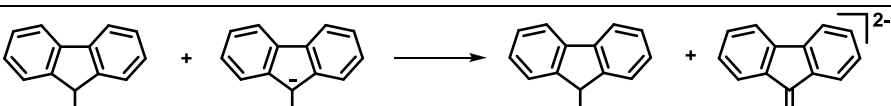


Более того, из таблицы 1 видно, что константа равновесия реакции образования ДА в случае С-аниона близка по величине к константе образования его аниона из нейтральной молекулы, а в случае О-аниона на 2 порядка выше этой величины, что объясняет отсутствие пиков окисления С- или О- анионов. Такое соотношение констант является довольно необычным и, по причинам, изложенным ниже, заслуживает более подробного изучения.

Как известно [104], анионы и дианионы играют важную роль в синтетической органической химии как интермедиаты различных реакций. Поэтому сведения о термодинамике диссоциации слабых кислот представляют интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. Благодаря интенсивным исследованиям, выполненным в последние десятилетия, были определены значения pK_a для различных классов соединений и сформированы различные шкалы термодинамической кислотности органических соединений, в том числе, в ДМСО [105, 106] и ТГФ [107, 108]. В то же время, данные о термодинамике реакции отщепления

второго протона из анионов остаются сравнительно немногочисленными, хотя образующиеся при этом дианионы играют в органической химии не меньшую роль [109]. В связи с этим, представляло интерес экспериментально определить константы равновесия протолитических реакций (4)-(9) Кроме того, определение этих величин упростило бы задачу установления общего механизма ЭВ 1.

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

Реакция	К
	$6.4 \cdot 10^3$
	$9.8 \cdot 10^4$
	$7.9 \cdot 10^5$
	$5.1 \cdot 10^4$
	$7.63 \cdot 10^{-1}$
	$1.17 \cdot 10^1$
	$9.48 \cdot 10^1$
	6.16
	8.07

Перспективным методом получения указанных данных, на наш взгляд, являлось исследование реакции протонирования катодно генерируемого ДА

9-флуоренона, так как при потенциалах образования указанной частицы **1** электрохимически не активен, и реакции (1)-(3) могут быть исключены из рассмотрения. Поэтому методом ЦВА был исследован процесс (10)-(13), включающий протонирование ДА **4** слабыми донорами протонов, водой и флуореном в растворах ДМФА, содержащих 0.1 М Bu_4NClO_4 в качестве фонового электролита (10)-(13). ЦВА-кривые **4** и продукта протонирования его ДА – 9-флуоренола – представлены на рисунке (рис. 2, кривые **а** и **б**, соответственно).

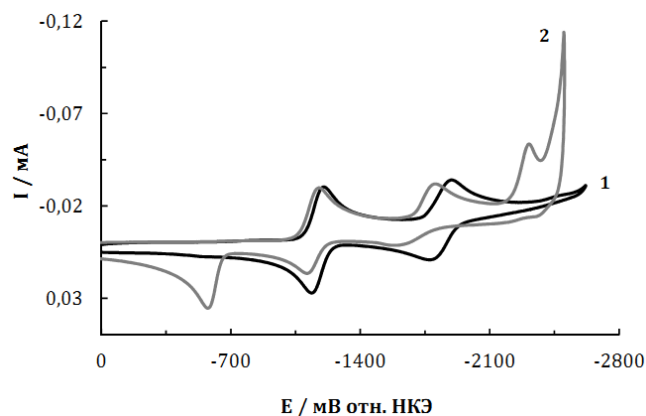
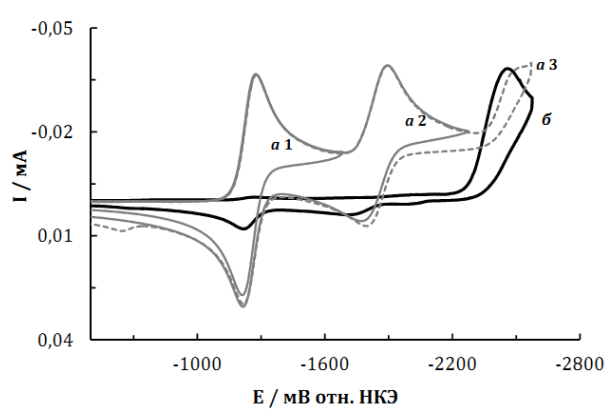
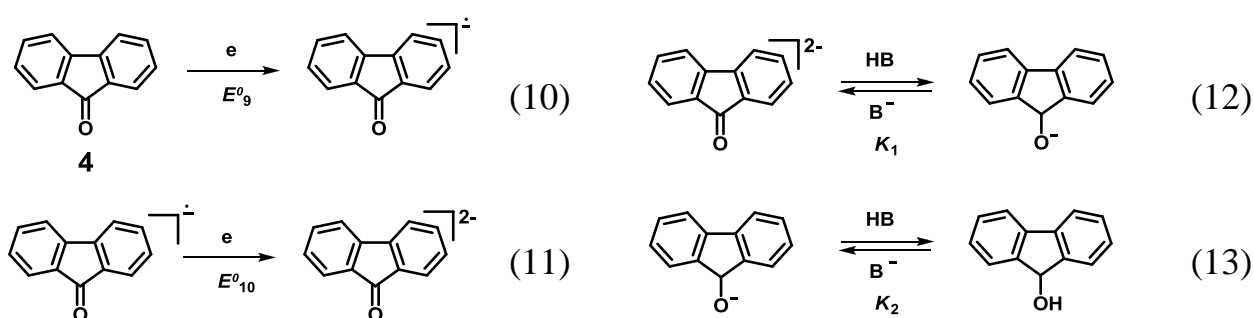


Рис. 2. ЦВА-кривые $5 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$ 9-флуоренона (**а**) полученные при реверсе развертки с различных стадий восстановления (кривые *a1-a3*) и $5 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$ 9-флуоренола (**б**) в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в ДМФА, содержащем $0.4 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$ воды при скорости наложения потенциала $0.1 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$

Рис. 3. ЦВА-кривые $5 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$ 9-флуоренона в отсутствии (**1**) и в присутствии $50 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$ флуорена (**2**) в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в ДМФА при скорости наложения потенциала $0.1 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$.

Как видно из рис. 2, на кривых ЦВА **4** наблюдаются два катодных пика, первый из которых (-1.23 В), связан с образованием АР, а второй (-1.87 В) ДА (кривые *a1*, *a2*). Форма второго пика указывает на его квазиобратимый

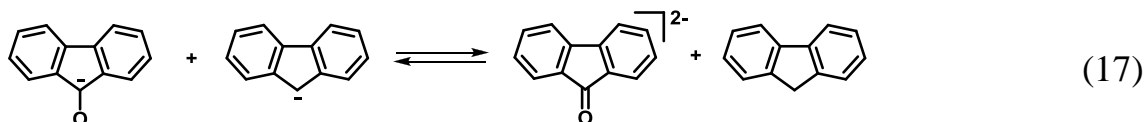
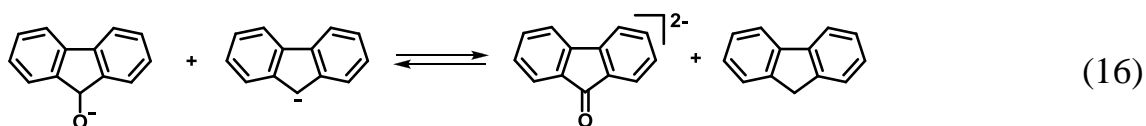
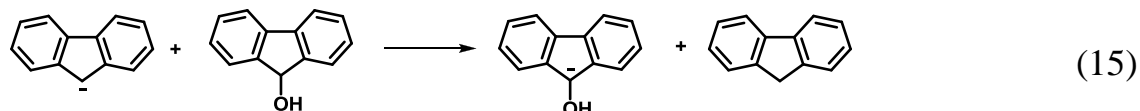
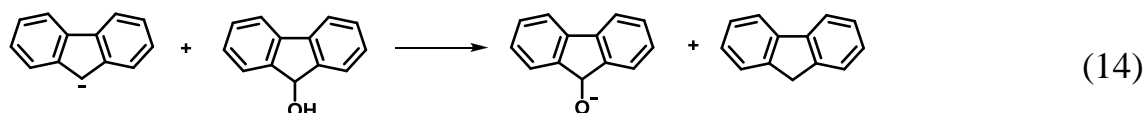
характер, наблюдающийся для ряда процессов электровосстановления АР карбонильных соединений до соответствующих ДА [110]. На анодной ветви кривой ЦВА наблюдаются анодные пики окисления АР (-1.16 В) и ДА (-1.76 В). Отношение анодного и катодного токов первого пика (кривая *a1*) в исследованном интервале величин скорости развертки потенциала 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 наблюдается третий катодный пик (кривая *a3*), потенциал которого совпадает с потенциалом восстановления **1** (кривая **б**), а отношение его тока к току первого и второго пиков падает с ростом скорости наложения потенциала. Аналогичная картина наблюдается при добавлении флуорена к раствору 9-флуоренона (рис. 3). Как видно из рисунка 3 отношение анодного и катодного токов второго пика уменьшается, и на катодной ветви кривой появляется пик, совпадающий по потенциалам с пиком **1**. Кроме того, в присутствии флуорена появляется анодный пик при -0.54 В, отвечающий окислению аниона флуорена (рис. 3, кривая 2).

Обращает на себя внимание тот факт, что на кривой ЦВА **4** (рис. 2 и 3) в условиях, когда имеет место образование значительных количеств **1** (рис. 2 кривая *a3*, рис.3 кривая 2) не появляются пики моноанионов **2** и **3**, хотя пик ДА **4** присутствует.

Пики **2** и **3** отсутствуют и на кривых ЦВА раствора **1** (в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в ДМФА), содержащего двукратный избыток Bu_4NOH , хотя на них присутствуют пики, отвечающие **4** и ДА **4**. Об отсутствии **2** и **3** в растворах, содержащих сильные основания, свидетельствуют также данные УФ-спектроскопии. В УФ-спектрах растворов **1** в MeCN, содержащих эквимолярное количество Bu_4NOH присутствует полоса поглощения в области 630 нм. σ -Анионы спиртов, как известно [111], в столь

длинноволновой области не поглощают. В то же время, для растворов ДА **4** характерно наличие полосы поглощения именно в этой области [112].

Следует также отметить, что формы катодного и анодного пиков, отвечающих образованию и окислению ДА **4**, на кривых ЦВА растворов, содержащих донор протонов (рис. 3 и рис. 4), заметно отличаются от формы, характерной для реакции необратимого протонирования ДА (рис. 4, кривая 3). В то же время форму, аналогичную наблюдаемой экспериментально, имеют теоретические кривые, рассчитанные для механизма (10)-(17) с использованием теоретического значения (15.4) константы равновесия между О- и С-анионами **1** (рис. 4, кривая 2). Наилучшее совпадение экспериментальных и теоретических ЦВА кривых (рис. 4, кривые 1 и 2) достигается при соотношении констант K_{16}/K_{14} и K_{17}/K_{15} , предсказанном на основании квантово-химических расчетов термодинамики обсуждаемых реакций (табл. 1), но при значениях этих констант приблизительно в 8-9 раз ниже теоретических. Последнее может быть следствием использования для учета сольватационных эффектов упрощенной континуальной модели (см. Глава 3), не учитывающей образование водородных связей с растворителем, что характерно для гидроксипроизводных.



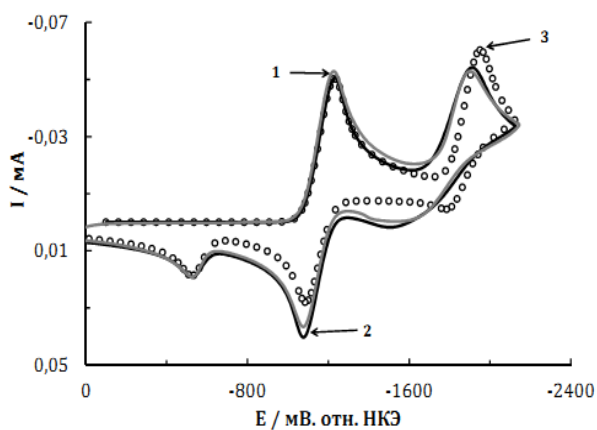


Рис. 4. ЦВА-кривая смеси $5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ 9-флуоренона и $50 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ флуорена в 0.1 М растворе VCl_4 в ДМФА при скорости наложения потенциала $0.4 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ (1), теоретические кривые для механизмов (10)-(17) (2) и (10)-(13) с необратимыми реакциями (12) и (13) (3).

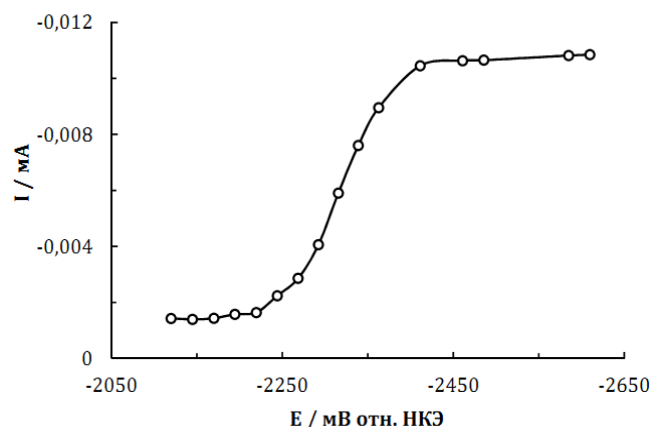


Рис. 5. Токи ХА-кривых (через 2 с после подачи импульса) 9-флуоренола в 0.1 М растворе VCl_4 в ДМФА.

Таким образом, экспериментальные результаты подтверждают существование обнаруженного на основании квантово-химических расчетов необычного соотношения констант равновесия K_{16}/K_{14} . Можно предположить, что такое соотношение должно наблюдаться в тех случаях, когда продуктом соответствующих протолитических равновесий является π^* -дианион. Ранее такое необычное соотношение констант диссоциации наблюдалось только один раз при образовании ДА 9,9'-бифлуоренила [113] в ТГФ, и было объяснено авторами образованием тесных ионных пар ДА этого углеводорода с катионами щелочных металлов. Поскольку для катионов тетрабутиламмония в ДМФА образование тесных ионных пар нехарактерно [1], то следует предположить, что наблюдаемое необычное соотношение констант кислотности обусловлено особенностью π^* -дианионов, в частности, их более низкой, по сравнению с другими отрицательно заряженными частицами, основностью [114].

Полученные данные, как будет показано ниже, позволили также дать адекватное описание процесса ЭВ 1.

Как уже отмечалось выше, на ЦВА-кривой раствора 1 в ДМФА наблюдается один катодный пик при потенциале -2.44 В (рис. 1). Этому пику

на вольтамперограмме построенной по данным ХА (рис. 5), соответствует волна с потенциалом полувольты -2.33 В. Наклон полулогарифмического графика для этой волны составляет 91 ± 6 мВ. Столь высокое значение наклона указывает на то, что процесс ЭВ **1** не является электрохимически обратимым. Сопоставление формы экспериментальных циклических вольтамперограмм с формой теоретических ЦВА-кривых, полученных методом численного моделирования (см. раздел 3.3.1), позволяет оценить величину $k_{s1} = 0,1$ см s^{-1} . Низкое значение константы скорости переноса электрона, обусловлено, видимо, высокой энергией реорганизации при переносе электрона. Действительно, как показывают результаты расчетов, образование АР сопровождается значительными структурными изменениями. В частности длина связи С-О при этом увеличивается на 0.055 \AA .

В отличие от рассмотренного выше механизма ЭВ при потенциалах образования ДА 9-флуоренона, механизм ЭВ 9-флуоренола, наряду с объемными реакциями (4), (5), (8) и (9), должен включать реакции протонирования образующегося аниона флуорена (14)-(17). Как и в предыдущем случае, использование теоретических значений соотношения констант равновесия перечисленных реакций позволяет корректно описать ЭВ **1** во всем исследованном интервале концентраций и величин скорости наложения потенциала. Как видно из рисунка, форма теоретических кривых ЦВА находится в хорошем соответствии с экспериментальными кривыми ЭВ **1** (рис. 6), как в качественном, так и в количественном отношении во всем исследованном интервале концентраций и величин скорости наложения потенциала (рис. 7).

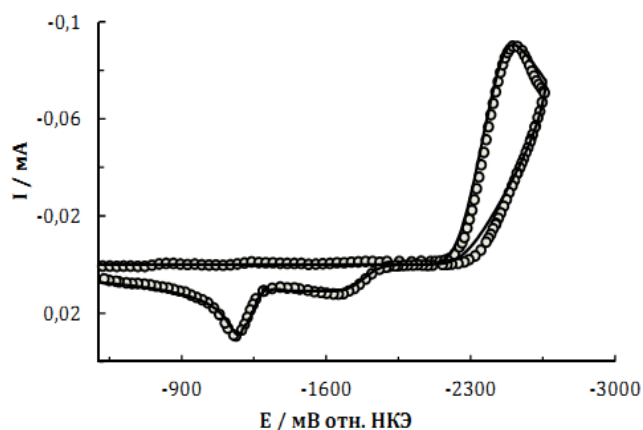


Рис. 6. ЦВА-кривая 20 ммоль·л⁻¹ 9-флуоренола в 0.1 М растворе Bu₄NClO₄ в ДМФА (—) в сопоставлении с теоретической кривой (○).

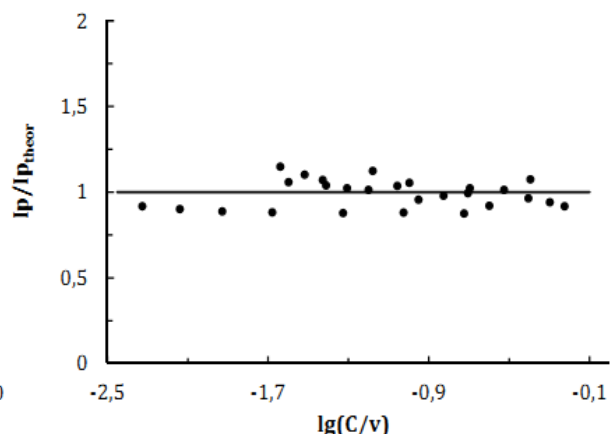


Рис. 7. Соотношение экспериментальных и теоретических значений токов катодного пика ЭВ 9-флуоренола при различных скоростях развертки потенциала.

Можно сделать вывод, что ЭВ 9-флуоренола сопровождается иницируемым 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, $K_{II}/K_I > 1$, обусловленном более низкой основностью π^* -дианиона по сравнению с другими анионами.

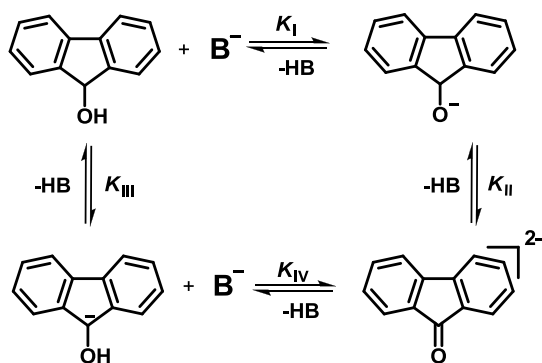


Схема 1. Протолитическое равновесие между 9-флуоренолом и основанием (B⁻ -основание).

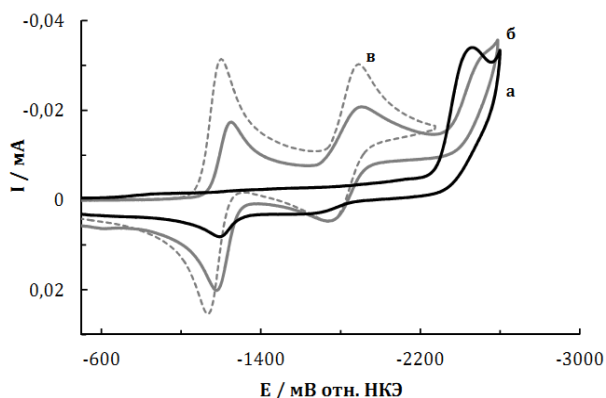


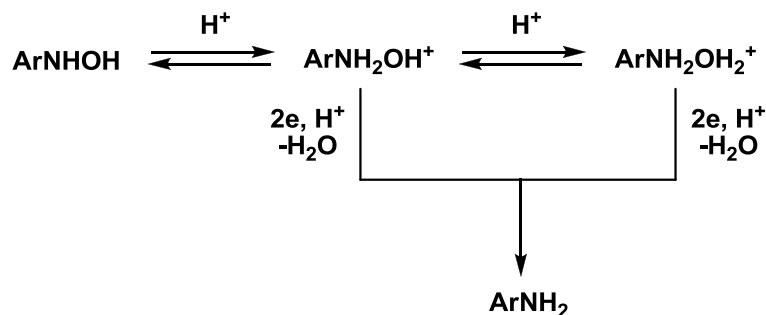
Рис. 8. ЦВА-кривые $5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ 9-флуоренола до (а) и после электролиза(б), и $5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ 9-флуоренона (в) в 0.1 M растворе Bu_4NClO_4 в ДМФА при скорости наложения потенциала $0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

Образование **4** в результате ЭВ **1** было зафиксировано нами и при проведении препаративного электролиза при потенциале предельного тока **1**. На рисунке 8 представлены ЦВА-кривые католита до электролиза и после пропускания 1 Ф/моль электричества. На кривой после электролиза (кривая **б**) наблюдаются пики соответствующие восстановлению **4** до АР и ДА (кривая **в**). Данный результат еще раз подтверждает, что процесс ЭВ **1** сопровождается разрывом С-О связи в его АР, с образованием сильного основания OH^- , которое протонируется не только исходным спиртом, но и его анионом. В результате последней реакции образуется ДА **4**. При этом, как уже упоминалось ранее, в растворе отсутствуют сколь-либо заметные количества моноаниона флуоренола. Последнее связано с описанным выше аномальным соотношением pK_a первой и второй стадий диссоциации 9-флуоренола.

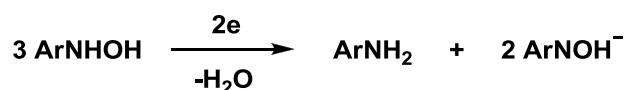
2.2 ИНИЦИИРУЕМАЯ ПЕРЕНОСОМ ЭЛЕКТРОНА РЕАКЦИЯ РАЗРЫВА СВЯЗИ N-O ПРИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИИ НИТРОФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИНОВ

Электровосстановление гидроксилламинной группы-это последняя стадия процесса многостадийного восстановления нитросоединений до соответствующих аминов, являющегося одним из наиболее исследованных в органической электрохимии [115]. Однако ранее исследования электрохимического поведения *N*-арилгидроксилламинов проводили в среде с высокой протонодонорной активностью, в которой восстановлению

подвергаются моно- и, в некоторых случаях, даже дипротонированные формы этого соединения [116]. В этом случае процесс в целом может быть описан схемой *CE*:

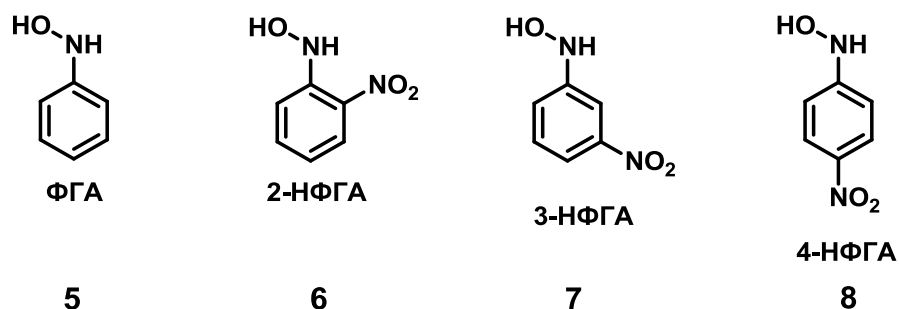


Недавно [117], методом электролиза при контролируемом потенциале было показано, что группа N-OH в нитропроизводном способна восстанавливаться даже в апротонной среде, где в качестве доноров протона выступает сама молекула гидроксилamina [117]:



Позднее, на основании квантово-химических расчетов был сделан вывод [118], что AP, образующийся на первой стадии ЭВ производных N-фенилгидроксиламина, подвергается не протонированию исходной нейтральной молекулой, а реакции разрыва связи с элиминированием OH-аниона. С целью установления общего механизма ЭВ производных N-фенилгидроксиламина нами было предпринято теоретическое и экспериментальное исследование как указанной реакции, так и реакций с участием ее продуктов.

С этой целью нами были проанализированы рассчитанные методом квантовой химии поверхности потенциальной энергии (ППЭ) AP фенилгидроксиламина (**5**) и его 2-, 3- и 4-нитропроизводных.



Оказалось, что стационарные точки, отвечающие АР изолированных молекул присутствуют на ППЭ всех исследованных соединений, в том числе и **5**, хотя его сродство к электрону имеет отрицательное значение (-0.41 эВ). Присутствие электроакцепторного заместителя, в данном случае - нитрогруппы, приводит к значительному повышению сродства к электрону до положительных значений: 1.5 эВ для **8** и до 1.3 эВ для **7** и **6**.

Анализ структуры АР показал, что их образование сопровождается дестабилизацией связи N-OH, что проявляется в увеличении ее длины на 0.002, 0.035, 0.038 и 0.110 Å по сравнению с длиной в нейтральных молекулах **5**, **6**, **7**, и **8** соответственно. Анализ топологии однократно занятой орбитали в АР позволяет сделать вывод, что дестабилизация этой связи обусловлена наличием проходящей через нее узловой плоскости.

Исследование влияния неспецифической сольватации указывает на значительную стабилизацию АР. Исключение составляет **5**, в случае которого стационарная точка, отвечающая АР, на ППЭ отсутствует. В отличие от нейтральных молекул, энергии неспецифической сольватации которых близки и составляют около 5 ккал·моль⁻¹ для **5** и 12-13 ккал·моль⁻¹ для его нитропроизводных, для АР они равны 52 ккал·моль⁻¹ в случае **8** и **7**, и 58 ккал·моль⁻¹ в случае **6**.

Удлинение связи N-OH при образовании АР проявляется в растворе заметно слабее, чем в газовой фазе, и составляет 0.041, 0.027 и 0.008 Å для **8**, **7** и **6** соответственно. Последнее может объясняться тем, что сольватация полярной нитрогруппы способствует смещению на нее электронной плотности, в том числе и плотности неспаренного электрона, наличие которой на связи N-OH дестабилизирует ее. Этим же, наряду с меньшей, по

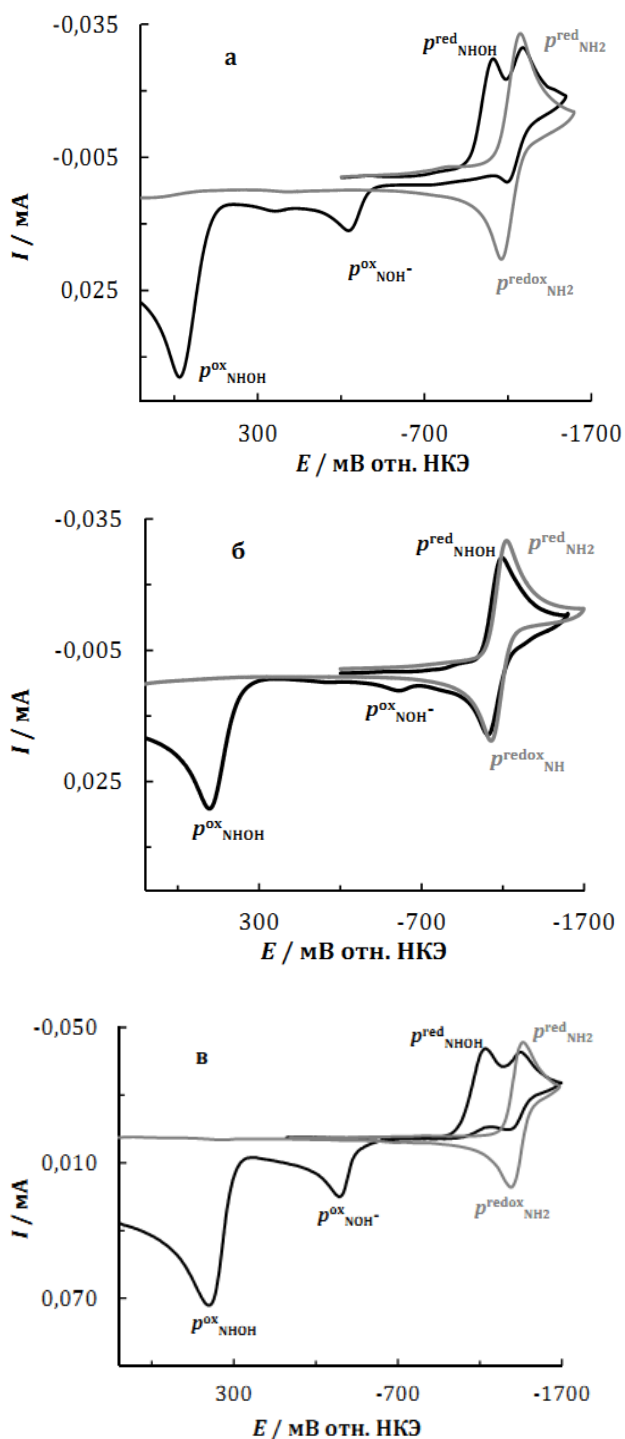


Рис. 9. ЦВА-кривые **6** (а), **7** (б) и **8** (в), их анионов и соответствующих нитроанилинов в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в ДМФА при скорости наложения потенциала $0.1 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$.

нитроанилинов. (**5** в данных условиях электрохимически неактивен.) Видно, что **6** и **8** показывают схожее электрохимическое поведение, а АР **7** относительно стабилен и, кроме того, потенциал его восстановления очень близок к потенциалу восстановления 3-нитроанилина (потенциального

сравнению с АР, сольватацией переходного состояния, могут объясняться и более высокие, по сравнению с газовой фазой, энергии активации реакции диссоциации связи N-OH в растворе. Так, например, согласно расчетам энергия активации этой реакции для АР **8** в газовой фазе равна $0.6 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$, а в растворе $5.3 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$. Исходя из того, что увеличение энергии активации в растворе может быть связано с упомянутым выше перераспределением плотности неспаренного электрона, следует ожидать, что этот эффект будет отсутствовать в случае АР **5**. Действительно, как отмечалось выше, ППЭ АР **5** носит диссоциативный характер.

На рис. 9 представлены вольтамперные кривые нитрофенилгидроксиламинов, а также соответствующих продуктов их восстановления -

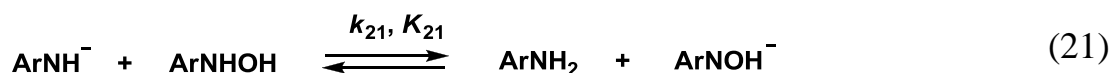
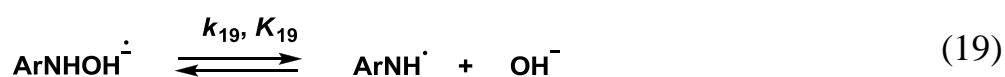
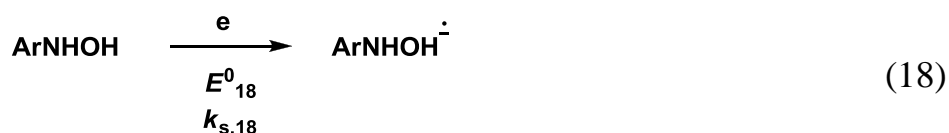
продукта ЭВ), что делает его неудобным для исследования методом ЦВА. Потенциалы восстановления и окисления изомерных нитрофенилгидроксиламинов, окисления их анионов, восстановления и окисления нитроанилинов, а также восстановления продуктов основно-катализируемой конденсации – динитроазобензолов – представлены в таблице 2.

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}	$E^{\text{red } 1}$	$E^{\text{red } 2}$
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

Как было указано выше, результаты электролиза при контролируемом потенциале, равным потенциалу предельного тока первой стадии ЭВ **6** и **8**, в апротонном растворителе показывают, что в этих условиях происходит восстановление гидроксиламиногруппы, а исходный гидроксиламин выступает в качестве донора протонов (18)-(21) [119]. В пользу этого свидетельствуют результаты квантово-химических расчетов, которые указывают на возможность протекания реакции (19).



Однако данные ЦВА и электролиза при контролируемом потенциале показали, что ЭВ **6** и **8** не может быть описано только реакциями (18)-(21) и общий механизм ЭВ изомерных нитрофенилгидроксиламинов в действительности сложнее.

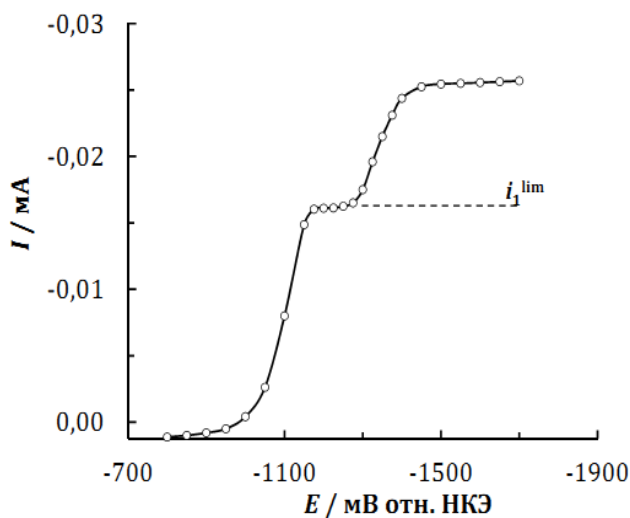


Рис. 10. Токи ХА-кривых (через 2 с после подачи импульса) 10 ммоль·л⁻¹ **8** в 0.1 М растворе Bu₄NClO₄ в ДМФА.

На рис. 9 в представлена ЦВА-кривая соединения **8**. Из рисунка видно, что на катодной ветви соединения **8** присутствуют два пика восстановления ($p_{\text{NHON}}^{\text{red}}$ и $p_{\text{NH}_2}^{\text{red}}$), которым соответствуют две катодные волны на кривой построенной по данным ХА (рис. 10). Потенциал второго пика на ЦВА-кривой **8**, как показано ранее [119], отвечает восстановлению АР

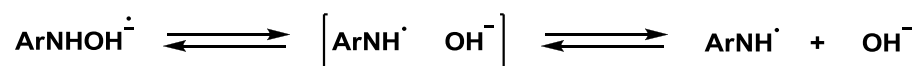
нитроанилина, образующегося по реакции (18)-(21). АР нитроанилина в данных условиях стабилен и $p_{\text{NH}_2}^{\text{ox}}$ (рис. 9 в) отвечает его окислению, $p_{\text{NOH}^-}^{\text{ox}}$ - окислению аниона **8**, а $p_{\text{NHON}}^{\text{ox}}$ - окислению самого соединения.

Число электронов расходующихся при ЭВ **6** и **8** (n_{app}), вычисленное по данным ХА из соотношения предельного тока первой волны (i_{lim}^1) к теоретической величине диффузионного тока (i_d), для интервалов времени (t) от 1 до 4 с, практически не меняется при изменении концентрации депполяризатора (c) от 5 до 50 ммоль·л⁻¹ и составляет 0.50 ± 0.03 . Величины n_{app} ниже 1 обычно наблюдаются, когда продукты электрохимической реакции реагируют с депполяризатором с образованием электрохимически неактивных частиц [120, 121]. В данном случае, принимая во внимание достаточно сильно выраженные кислотные свойства производных фенилгидроксиламина [122], можно сделать вывод, что данной реакцией является протонирование анионов (реакции 21 и 22), образующихся в ходе объемной (19) и электродной (20) реакций.



Для полного количественного описания экспериментальных данных нами была использована реакционная схема, включающая реакции (18)-(22). При моделировании параметры указанных реакций варьировались с целью наилучшего воспроизведения экспериментальных функций отклика в широком интервале операционных параметров, в первую очередь, таких как скорость наложения потенциала и концентрация деполяризатора. Значения констант скорости и равновесия, используемые в качестве исходного приближения, были выбраны исходя из следующих ниже соображений.

Согласно данным квантово-химических расчетов, реакция (19) должна протекать через нестабильную ион-радикальную пару:

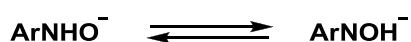


Результаты квантово-химических расчетов позволили оценить константы равновесия для реакции образования и диссоциации ион-радикальной пары, как 6.1 и $3.1 \cdot 10^3$ моль \cdot л $^{-1}$, соответственно. Таким образом, в растворе должно содержаться около 0.008% данного ассоциата и его влиянием на кинетику реакции (19) можно пренебречь. Следовательно, константа равновесия K_{19} может быть оценена как произведение двух упомянутых выше констант, т.е. $1.9 \cdot 10^4$. Данная величина имеет тот же порядок, что и полученная в результате оптимизации – $1.0 \cdot 10^4$ моль \cdot л $^{-1}$. Принимая во внимание низкую энергию активации (8-9 ккал \cdot моль $^{-1}$) скорость реакции разрыва связи k_{19} была принята 10^9 с $^{-1}$.

Было также принято, что перенос протона между изомерными НФГА и основаниями протекает с диффузионной скоростью ($k_{21} = k_{22} = 10^9$). Для оценки констант равновесия использовались известные из литературы величины pK_a в ДМСО известные из литературы. Поскольку такие данные непосредственно для нитрофенилгидроксиламинов отсутствуют, нами было сделано допущение, что различие в pK_a **5** ($pK_a = 24.2$) [122] и **8** сопоставимы с

различием в pK_a анилина ($pK_a = 30.6$) [124] и 4-нитроанилина ($pK_a = 20.9$) [123] (для 2-нитроанилина такие данные отсутствуют). В этом случае pK_a 8 равняется приблизительно 14.5 и $\lg K_{21} \approx 6.5$. Принимая во внимание, что pK_a воды в данных условиях составляет 31.4 [124], нами было получено $\lg K_{22} \approx 17$. Константы равновесия, полученные после оптимизации отличались от первоначального допущения только в случае реакции (21), $\lg K_{21} \approx 4$.

Константа равновесия реакции



была принята равной 4 на основании квантово-химических расчетов термодинамики данной реакции. Для сравнения, данная величина для **5** была определена ранее, как 2.5 [122]. Некоторое увеличение данного параметра для нитропроизводных вероятно связано с увеличением стабильности *N*-центрированного аниона при появлении электроноакцепторного заместителя в ароматическом кольце.

При использовании описанных выше параметров моделирование показывает (рис.11), что минимальная величина n_{app} для процесса, включающего стадии (18)–(22) значительно выше экспериментальной величины 0.50, полученной для 2- и 4-изомеров. Поэтому мы предположили, что на величину n_{app} наряду с реакциями (21) и (22), влияют реакции нуклеофильного замещения (23) и (24). Реакции типа (23) описаны в литературе [125, 126, 127], а протекание реакции (24) было установлено недавно [117].



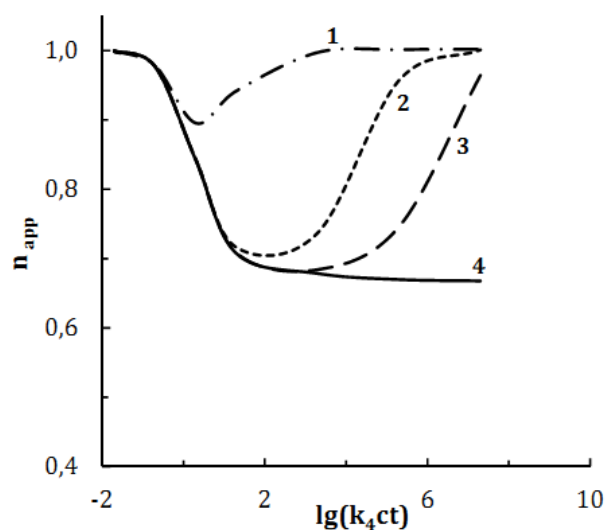


Рис. 11. Теоретические зависимости n_{app} от $\lg(k_4ct)$ для механизма, включающего реакции (18)–(22). Кривые: 1, $\lg K_{21} = 1$; 2, $\lg K_{21} = 10^2$; 3, $\lg K_{21} = 10^3$; 4, $\lg K_{21} = 10^{10}$.

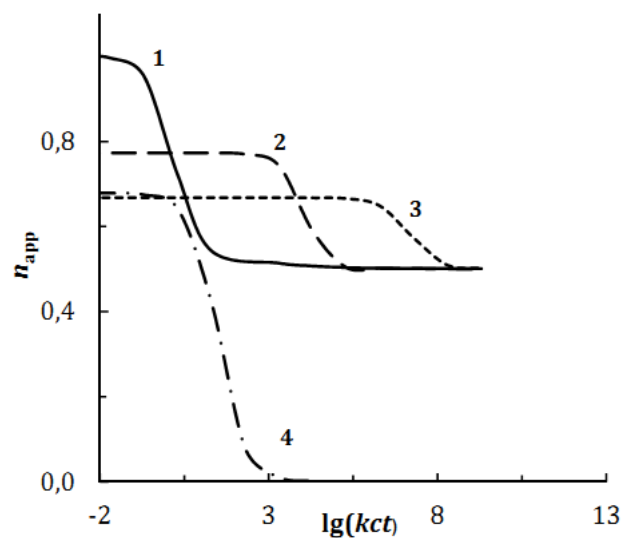


Рис. 12. Теоретические зависимости n_{app} от $\lg(kct)$ для механизма, включающего реакции (18)–(23), где $k = k_{23}$, $K_{21} = 10^{-10}$ (1), 10^4 (2), 10^{10} (3), и для механизма, включающего реакции (18)–(22) и (24), где $k = k_{24}$, $K_{21} = 10^4$ (4).

Реакция (24) протекает по циклическому механизму, так как образующийся гидроксид-анион вступает в реакцию (22) с исходным соединением, продуктом которой является анион НФГА, участвующий в реакции (24). Поэтому при увеличении скорости данной реакции n_{app} будет стремиться к нулю (рис. 12, кривая 4). Однако данная кривая не содержит участка, который соответствовал бы экспериментально наблюдаемому постоянству n_{app} при варьировании концентрации деполяризатора и времени электролиза. Такой участок наблюдается на кривых описывающих зависимость для механизма, включающего реакции (18)–(23) (рис. 12, кривые 1–3). Величина $K_{23} = 2.2 \cdot 10^2$, использованная при моделировании была получена путем квантово-химических расчетов термодинамики реакции (23). Как видно из рис. 12, величина $\lg(k_{23}ct)$, при которой n_{app} достигает экспериментально наблюдаемого значения зависит от K_{21} . Поскольку K_{21} составляет приблизительно 10^4 (см. выше), можно заключить, что $\lg(k_{23}ct) \geq 5.3$. Минимальные величины c и t , при которых $n_{app} = 0.5$, в эксперименте соответствовали $5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ и 2 с. Поэтому можно заключить, что $\lg k_{23} \geq 7.3$.

Скорость реакции (24) была определена на основании зависимости концентрации **8** в 0.1 М Bu_4NClO_4 растворе в ДМФА от времени после добавления Bu_4NOH . Добавление щелочи к растворам **8** сопровождается образованием соответствующих анионов по реакции (22) и последующим регенерированием гидроксид-аниона по реакции (24). Принимая во внимание большое различие в pK_a воды и **8** (примерно на 17 единиц; см. выше), реакция (22) должна протекать с высокой скоростью. Изменение концентрации **8** при протекании реакций (22) и (24) после добавления щелочи фиксировалось посредством периодической записи ХА-кривых при потенциале предельного тока волны его электроокисления. Предварительно было показано, что предельный ток окисления **8** в условиях эксперимента линейно зависит от концентрации. С целью исключения влияния тока окисления аниона **8** из общего тока вычиталась величина, полученная у подножья волны и соответствующая окислению аниона. Текущую концентрацию **8** рассчитывали из соотношения полученной величины и тока окисления до добавления щелочи (использовались величины тока, полученные при 2 с). Согласно стехиометрии реакций (22) и (24), исходный раствор должен содержать 0.5 молярных эквивалентов щелочи для полной конверсии **8**. Однако в данном случае, при исходной концентрации **8** 10–20 ммоль·л⁻¹ его полное исчезновение происходит приблизительно за 2 мин, что не позволяет получить достаточного количества точек для построения кинетической кривой. Поэтому, принимая во внимание, что гидроксид-анион, необходимый для протекания реакции (22), регенерируется при протекании реакции (24), в раствор добавляли относительно небольшие количества щелочи (0.05–0.2 экв.). При этом **8** в растворе полностью исчезал за 10–30 мин, что делало возможным использование данного метода для получения кинетической кривой. Константа скорости реакции (24) была определена сопоставлением экспериментальных зависимостей концентрации от времени с теоретическими кривыми, рассчитанными для различных величин k_{24} , и было найдено $\lg k_{24} = 0.0 \pm 0.3$. Таким образом, очень низкая

величина k_{24} (относительно k_{23}) объясняет отсутствие ее вклада в общий механизм восстановления в условиях ХА.

Для 2-изомера данная реакция не протекает, в частности, из-за расхода ОН-аниона при нуклеофильном замещении *орто*-нитрогруппы в продукте.

Таким образом, данные ХА по восстановлению 4-НФГА при потенциалах предельного тока могут быть описаны механизмом, включающим реакции (18)–(23), но не механизмом, включающим реакции (18)–(22) и (24).

Данные ЦВА также соответствуют предложенному механизму. Ток первого катодного пика занижен относительно диффузионной величины. Кроме того, на ЦВА-кривых присутствует анодный пик, соответствующий окислению анионов **8**, что указывает на протонирование продукта восстановления деполяризатором. Величины стандартных потенциалов для 4-нитрофенилгидроксиламина, *N,N'*-бис-(4-нитрофенил)-гидразина (продукт реакции (23)) и 4-нитроанилина, использованные в качестве исходного приближения при моделировании были оценены на основании квантово-химических расчетов сродства к электрону и уравнения корреляции полученного ранее [128]. Относительно слабое влияние второго фенильного кольца объясняется несимметричным распределением неспаренного электрона в *N,N'*-бис-(4-нитрофенил)-гидразине. Согласно квантово-химическим расчетам спиновая плотность в АР в основном локализована на одном из фенильных колец.

Наилучшее совпадение экспериментальных и теоретических кривых ЦВА достигается при $E_{18}^{\circ} = -1.40$ В, $k_{s,18} = 0.2$ см \cdot с $^{-1}$ и $\alpha = 0.5$. Первое из этих значений более отрицательно, чем полученное на основании теоретической величины сродства к электрону. Однако различие теоретической и экспериментальной величины E_{18}° не превышает среднее отклонение для использованной корреляционной зависимости [128]. Довольно низкое значение $k_{s,18}$ скорее всего связано со значительными изменениями в структуре **8** при образовании АР (см. выше). Значение $\alpha = 0.5$ согласуется со

сделанным на основании квантово-химических расчетов выводом о ступенчатом механизме диссоциативного переноса электрона, т.к. в случае синхронного механизма α принимает значения меньше 0.5 [129].

Восстановление *N,N'*-бис-(4-нитрофенил)-гидразина и 4-нитроанилина электрохимически обратимо, а величины стандартного потенциала их восстановления составляют -1.36 и -1.35 В, соответственно. Для аниона **8** был получен потенциал окисления -0.29 В, и константа скорости гетерогенного переноса электрона, равная $0.005 \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$. Низкая величина гетерогенной константы скорости характерна для систем такого типа [130], очевидно в связи с выраженным различием в структурах анионов нитрофенилгидроксиламинов и соответствующих нитроксильных радикалов. Потенциал реакции (20) был принят значительно более положительным, чем потенциал реакции (18).

Как видно из рис. 13, форма ЦВА-кривых лучше всего соответствует механизму, включающему реакции (18)-(23). Величины $\lg k_{23}$, полученные при различных операционных параметрах, представлены на рис. 14. Использование средней величины, $\lg k_{23} = 8.0 \pm 0.3$ для **8**, при моделировании позволяет точно воспроизводить ЦВА-кривые во всей области величин скорости наложения потенциала 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 .

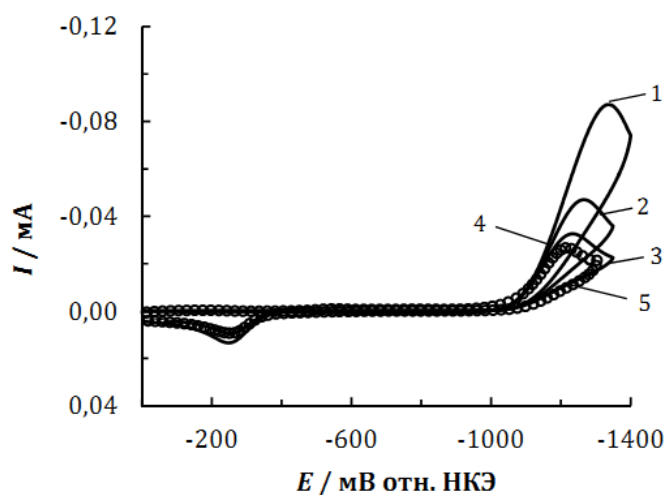


Рис. 13. Теоретические кривые: 1, учтены реакции (18)–(20); 2, реакции (18)–(21); 3, реакции (18)–(22); 4, реакции (18)–(23); 5 (кружки), экспериментальная кривая 10 ммоль·л⁻¹ **8** в 0.1 М растворе Вu₄NCIO₄ в ДМФА при скорости наложения потенциала 0.1 В·с⁻¹.

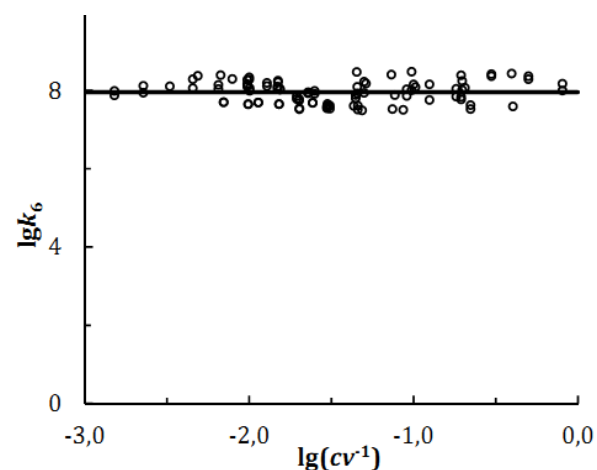


Рис. 14. Величины $\lg k_{23}$, определенные методом ЦВА, для **8** при концентрациях от 5 до 50 ммоль·л⁻¹ и скоростях наложения потенциала от 0.025 до 5 В·с⁻¹.

Необходимо отметить, что вклад реакции (24) пренебрежимо мал в интервале времени, характерном для электроаналитических методов (< 20 с). Рис. 15 демонстрирует, что при потенциале предельного тока **8** 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. 16) и в случае кулонометрии, в условиях, когда перемешивание обеспечивает принудительную конвекцию. Гетерогенное образование АР нитрофенилгидроксиламина в этом случае было смоделировано как гомогенная реакция первого порядка со скоростью $2 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹. Эта величина была получена из наклона экспериментальной зависимости $\ln(i) - t$ [131]. Из Рис. 16 становится понятным, почему 4,4'-динитроазобензол является основным продуктом ($> 70\%$), который удалось выделить после электролиза в работе [132].

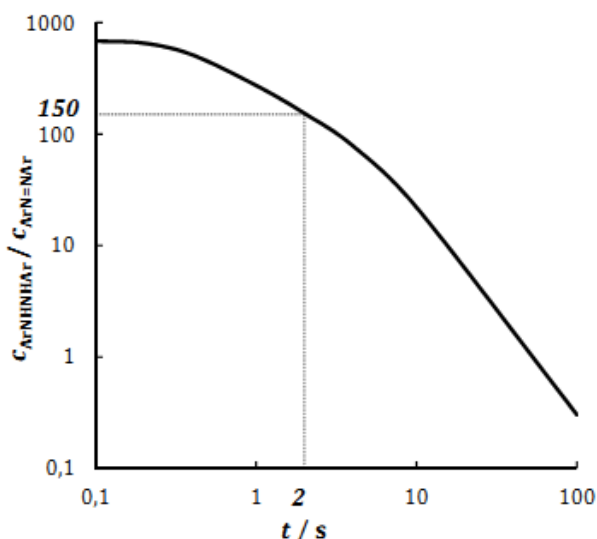


Рис. 15. Теоретическая зависимость соотношения максимальных концентраций продуктов реакций (23) и (24) в диффузионном слое при потенциале предельного тока **8** при различных временах. Механизм включает реакции (18-24). Концентрация **8** 10 ммоль·л⁻¹. Пунктирная линия показывает соотношение при 2 с.

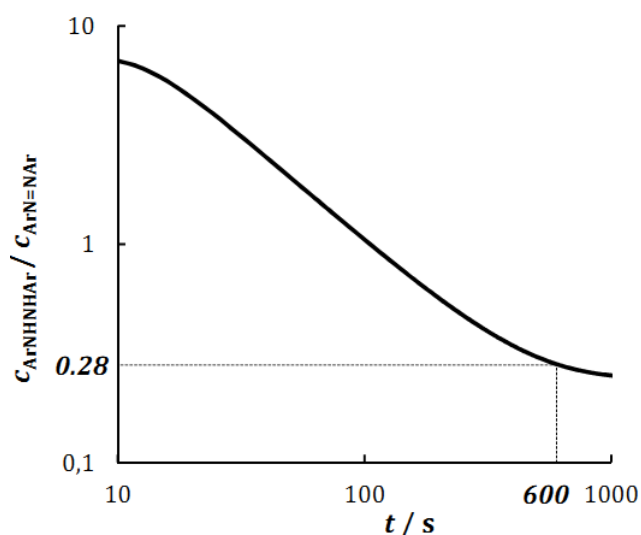


Рис. 16. Теоретическая зависимость соотношения максимальных концентраций продуктов реакций (23) и (24) при кулонометрии. Механизм включает реакции (18-24). Изначальная концентрация **8** 10 ммоль·л⁻¹. Пунктирная линия соответствует теоретическому соотношению для времени 10 мин.

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

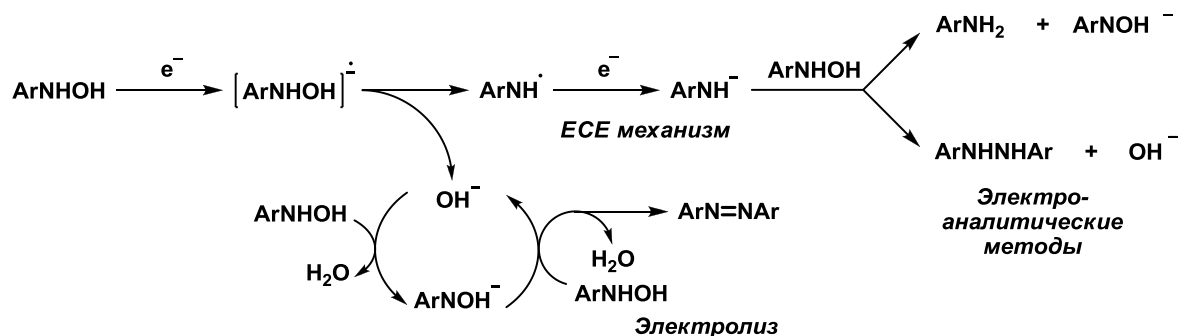
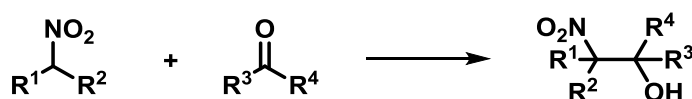


Схема 2. Основные реакции общего механизма электровосстановления нитрофенилгидроксиламинов.

2.3 ИНИЦИИРУЕМЫЕ ПЕРЕНОСОМ ЭЛЕКТРОНА РЕАКЦИИ РАЗРЫВА СВЯЗЕЙ С-С И С-N В 1-R-2-НИТРОЭТАНОЛАХ

Реакция Анри широко известна с XIX века, является одним из наиболее удобных и эффективных методов образования С-С связи в органическом синтезе [133]. Эта реакция катализируется основанием и приводит к образованию β-нитроспиртов из нитроалканов и карбонильных соединений.



β-Нитроспирты находят широкое применение в синтезе нитроалкенов, нитрокетонов, а также β-аминоспиртов [134], являются промежуточными соединениями при получении фармацевтических препаратов, таких как пропранолол [135] и пиндолол [136]. Кроме того, β-нитроспирты используются в синтезе аминсахаров [137] и алкалоидов [138, 139]. Интерес к продуктам реакции Анри обусловлен не только их применением в органическом синтезе и фармацевтике, но и широким спектром биологической активности [140, 141].

Основание, катализирующее реакцию Анри, может генерироваться не только химически, но и электрохимически. Электрохимически инициируемая реакция Анри является весьма перспективной, потому что основание генерируется уже в процессе реакции и его дополнительного введения в реакцию не требуется. Кроме того, реакции такого типа являются селективными [142], а электрический ток не относится к числу дорогостоящих ресурсов. Недавно [143] был разработан электрохимический вариант реакции Анри, реализованный в бездиафрагменном электролизере, однако механизм образования соответствующих β-нитроспиртов не был детально изучен.

Не меньший интерес представляло бы использование электрохимических методов и для дальнейшего превращения продуктов реакции Анри. Поэтому представлялось актуальным исследовать электрохимическое поведение этого класса соединений.

2.3.1. Механизм электровосстановления 1-фенил-2-нитроэтанола

Электровосстановление продукта реакции Анри – 1-фенил-2-нитроэтанола (**9**) – в 0.1 М Bu_4NClO_4 растворе в MeCN было исследовано с помощью ряда экспериментальных (циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия и электролиз при контролируемом потенциале) и теоретических методов (численное моделирование и квантово-химические расчеты).

Первая стадия ЭВ, как известно, состоит из переноса электрона на нейтральную молекулу и образования АР. Наличие электрона на разрыхляющей молекулярной орбитали в АР, обладающим большей основностью, чем исходная нейтральная молекула, дестабилизирует связь и приводит к ее диссоциации. В обзоре литературы описаны примеры диссоциации С-N, С-С и С-О связей. Так как в молекуле **9** содержатся все перечисленные типы связей, то диссоциация может протекать по трем направлениям (схема 3).

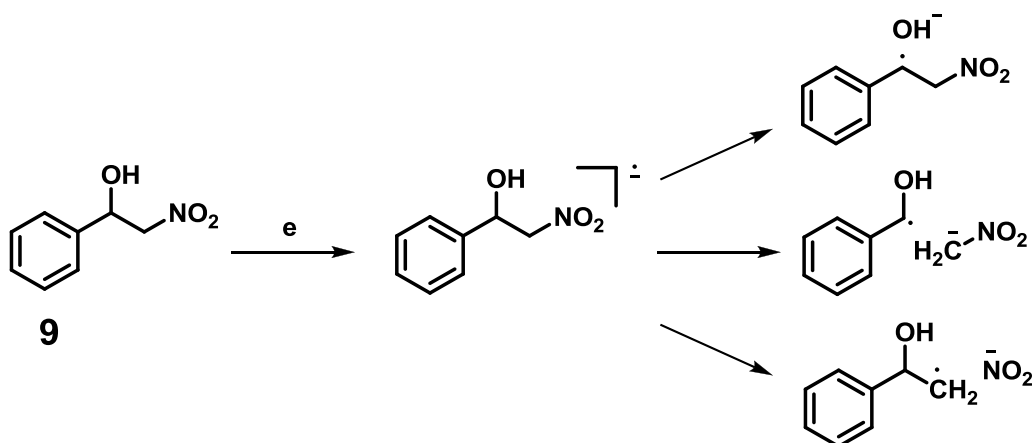


Схема 3. Возможные направления фрагментации связи в анион-радикале 1-фенил-2-нитроэтанола.

На мгновенных полярограммах (рис. 17) 1-фенил-2-нитроэтанола наблюдаются три катодных волны, которым соответствуют пики (p^r_1 , p^r_2 и p^r_3) на ЦВА-кривых (рис. 18). Потенциалы второй и третьей волн на мгновенных полярограммах и потенциалы пиков p^r_2 и p^r_3 на ЦВА-кривых соответствуют потенциалам электровосстановления нитрометана (10) и бензальдегида (11). Это позволяет предположить, что происходит разрыв С-С связи по реакции (26) в АР 8, образующемся при потенциале первой волны (рис. 18). На возможность протекания реакции (26) указывают как структура ВЗМО АР 1-фенил-2-нитроэтанола (в соответствии с квантово-химическими расчетами, эта орбиталь имеет узловую плоскость, проходящую через данную связь), так и тот факт, что согласно расчетам, реакция 26 термодинамически выгодна ($\Delta G \approx -2$ ккал·моль⁻¹).

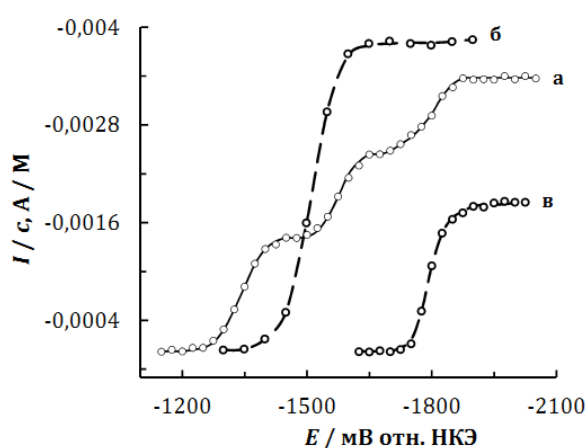


Рис. 17. Токи ХА-кривых (через 2 с после подачи импульса) 1-фенил-2-нитроэтанола (а), нитрометана (б) и бензальдегида (в) в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в MeCN .

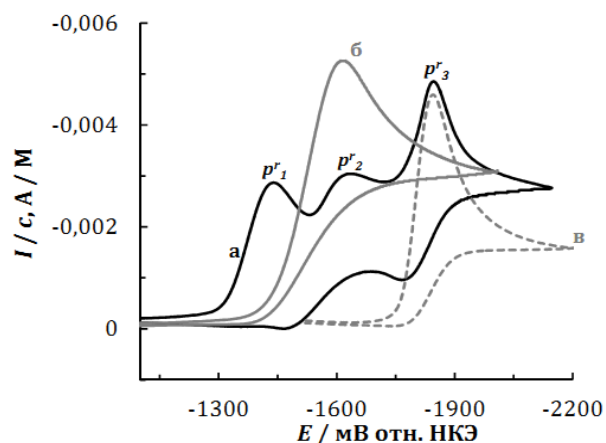
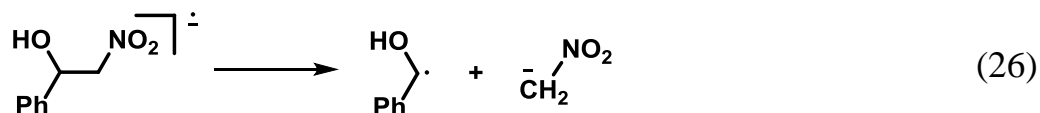
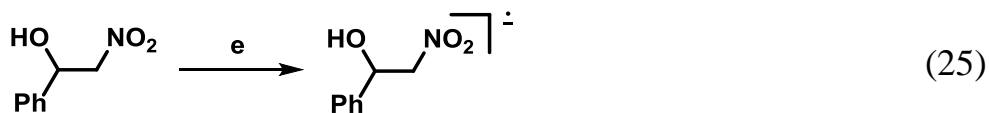


Рис. 18. ЦВА-кривые 1-фенил-2-нитроэтанола (а), нитрометана (б) и бензальдегида (в) в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в MeCN при скорости наложения потенциала $0.05 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

Однако в отличие от других случаев разрыва связи в катодно генерируемых АР, суммарный процесс ЭВ 9 не может быть описан схемой ЕСЕ, так как значение числа электронов (n_{app}), рассчитанное из соотношения предельного тока первой волны 9 в мгновенной полярограмме и теоретического значения диффузионного тока должно увеличиваться от 1 до 2 с увеличением константы скорости реакции (26) и времени. Однако

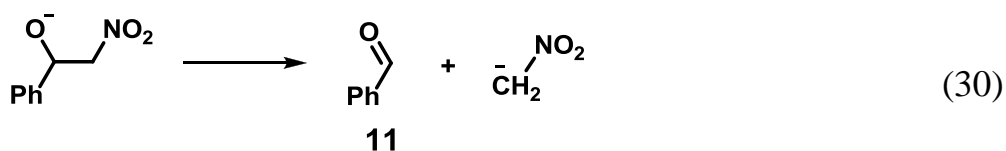
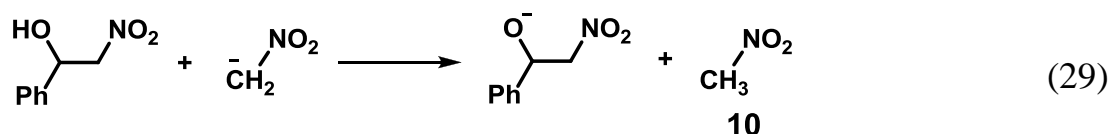
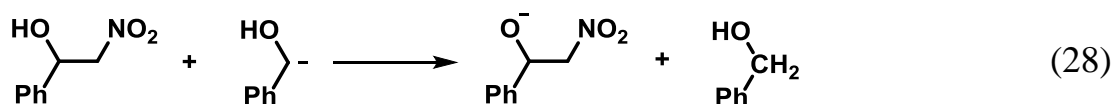
экспериментально наблюдаемая величина n_{app} при $t=4$ сек уменьшается от 1 до 0.72.



Результаты кулонометрии также показывают, что количество электричества необходимое для исчерпывающего ЭВ **9** значительно меньше, чем $1 \text{ Ф}\cdot\text{моль}^{-1}$. Низкое число электронов при ЭВ, по нашему мнению, обусловлено протеканием электрохимически инициируемой циклической гомогенной реакции, аналогичной упоминавшейся в разделе 2.2.

Для определения структуры продуктов был проведен электролиз при контролируемом потенциале, отвечающему предельному току первой стадии ЭВ. После прохождения $0.25 \text{ Ф}\cdot\text{моль}^{-1}$ электричества через 0.120 М раствор 1-фенил-2-нитроэтанола и упаривания электролита, спектры ЯМР ^1H полученной смеси, снятые в $d_6\text{-DMSO}$, содержали характеристичные сигналы протонов нитрометана (4.42 ppm) и протона формильной группы бензальдегида (10.02 ppm), в то время как сигналы исходного соединения полностью отсутствовали. В контрольном опыте, где были полностью воспроизведены условия, но ток не был пропущен через раствор, сигналы протонов нитрометана и бензальдегида на спектрах ЯМР ^1H отсутствуют. Таким образом, оказывается, что полное исчерпывание деполяризатора достигается уже при пропускании $0.25 \text{ Ф}\cdot\text{моль}^{-1}$ подтверждает предположение, что АР ФНЭ инициирует циклическую реакцию.

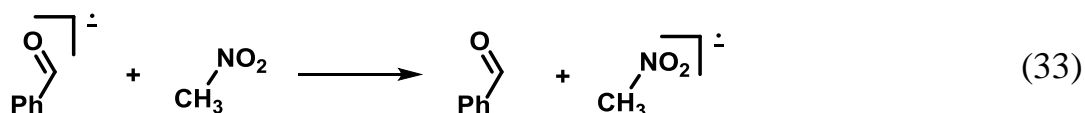
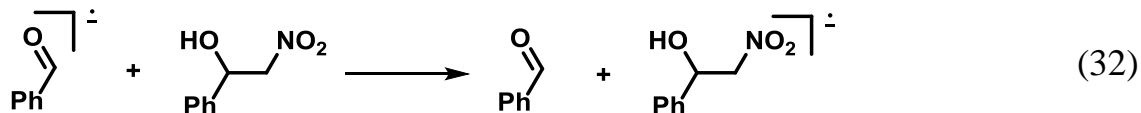
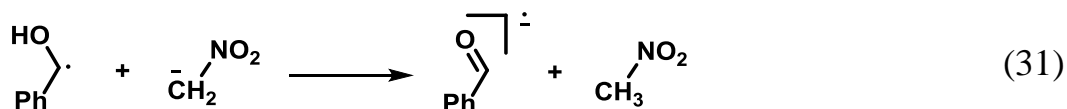
Следует отметить, что нитрометан (**10**) и бензальдегид (**11**) могут образовываться не только по реакциям (26) и (27). Аналогично фенилгидроксиламинам ЭВ **9** может осложняться протонированием анионов исходным соединением (реакции 28, 29). Поскольку известно [144], что реакция Анри обратима, то можно ожидать, что анион **9** будет диссоциировать с образованием бензальдегида и аниона нитрометана (28).



Возможность образования аниона **9** по реакции (29) нужно исключить, т.к. *pKa* спирта (например, *pKa* метанола в DMSO 29 [145]) на 10 порядков выше, чем *pKa* нитрометана (17.2) [146]. Более вероятно, что анион **9** образуется при взаимодействии с карбанионом по реакции (28). Однако в этом случае n_{app} не может быть меньше 1. Образование эквимольных количеств **10** и **11** в этом случае нельзя ожидать, так как бензиловый спирт должен образовываться с 25% выходом (реакция 28), наряду с **10** и **11**.

Перенос протона (31) между продуктами разрыва связи (26) представляется более вероятным в связи с высокой кислотностью образующегося радикала (согласно квантово-химическим расчетам равновесие (31) должно быть значительно сдвинуто вправо – $\Delta G < -10$ ккал·моль⁻¹). Необходимо заметить, 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 **11** значительно отрицательнее потенциала восстановления **9**, следует ожидать перенос электрона от АР бензальдегида

на 1-фенил-2-нитроэтанол и инициирование циклического процесса (26), (31), (32).



В этом случае n_{app} должно быть менее 1. Механизм, включающий стадии (25)–(27) и (31)–(32), как можно увидеть из рис. 20, хорошо описывается временной зависимостью предельного тока первой стадии ЭВ. Экспериментальные и теоретические величины предельного тока второй стадии также близки (табл. 3).

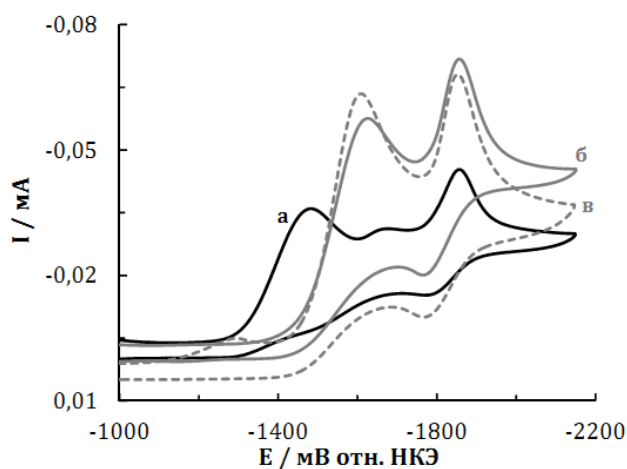


Рис. 19. ЦВА-кривые 5 ммоль·л⁻¹ раствора **9** до (**а**) и после (**б**) пропускания 0.25 Ф·моль⁻¹ электричества через раствор при потенциале первой волны и смеси 5+5 ммоль·л⁻¹ нитрометана и бензальдегида (**в**) в 0.1 М растворе Bu₄NClO₄ в MeCN при скорости наложения потенциала 0.1 В·с⁻¹.

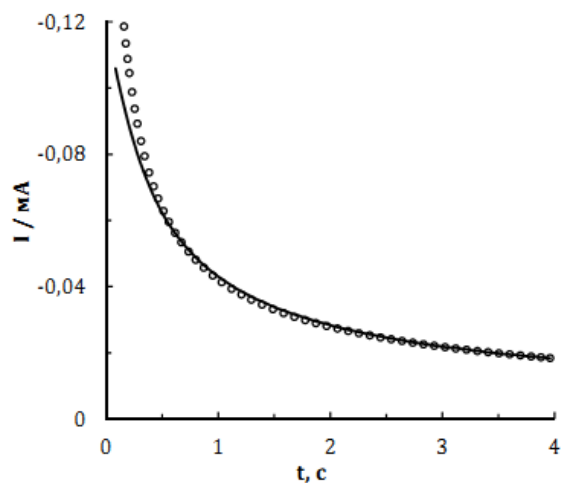


Рис. 20. *i-t*-кривая 12 ммоль·л⁻¹ **9** в 0.1 М растворе Bu₄NClO₄ в MeCN при потенциале предельного тока первой волны (-1500 мВ). Кружками показана соответствующая теоретическая кривая.

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 **10** и **11**.

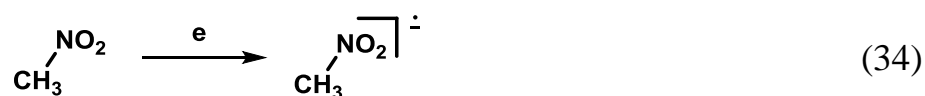
Таблица 3. Соотношение экспериментальных и теоретических величин предельных токов для различных реакционных схем ($t = 2$ с)

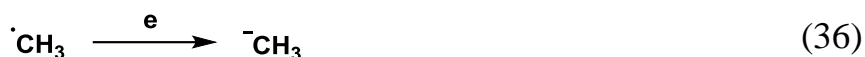
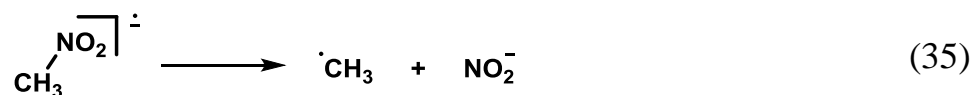
$E, В$ <i>отн.</i> НКЭ	механизм		
	(25)-(27), (31)-(32), (36)-(39)	(25)-(27), (31)-(40)	(25)-(27), (31)- (41)
-1.50 (1-я волна)	1.01*	0.97	0.97
-1.70 (2-я волна)	0.99	0.98	0.98
-2.00 (3-я волна)	0.77	0.77	1.02

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

Необходимо отметить, что нитрометан, образующийся по реакции (31) может восстанавливаться как на катоде, так и в объеме раствора при переносе электрона от АР бензальдегида (33). АР алифатических нитросоединений нестабильны и в отсутствие сильного донора протонов диссоциируют с разрывом связи С-Н (см. раздел 2.3.2). Механизм соответствует схеме ЕСЕ. Исследование механизма ЭВ нитрометана показало, что хотя связь С-Н разрывается достаточно быстро (35), но наблюдаемая зависимость тока пика от скорости сканирования потенциала не может быть описана только этой реакцией и реакцией восстановления образовавшегося радикала до аниона (36). Поэтому мы предположили, что причиной этого является высокая протондонорная способность нитрометана.

Сопоставлением экспериментальных данных ЦВА с результатами численного моделирования было показано, что механизм ЭВ нитрометана может быть описан реакциями (34)–(38).





Как можно убедиться из рис. 21, этот механизм позволяет корректно воспроизвести форму экспериментальных кривых ЦВА. Соотношение токов экспериментального и теоретического пиков практически не зависит от скорости наложения потенциалов и составляет 1.02 ± 0.04 .

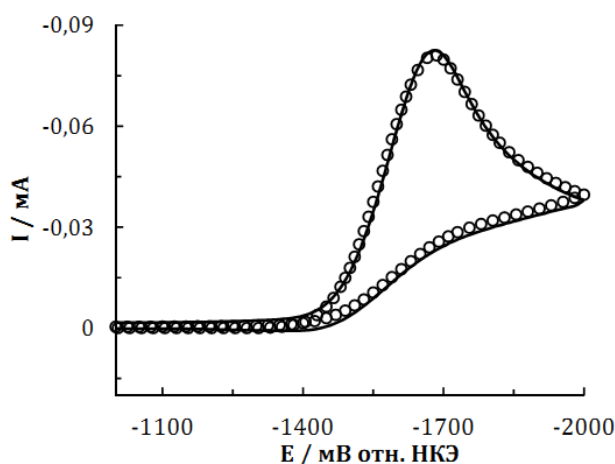


Рис. 21. ЦВА-кривая $5.5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ нитрометана в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в MeCN при скорости наложения потенциала $0.4 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ в сопоставлении с теоретической кривой (\circ).

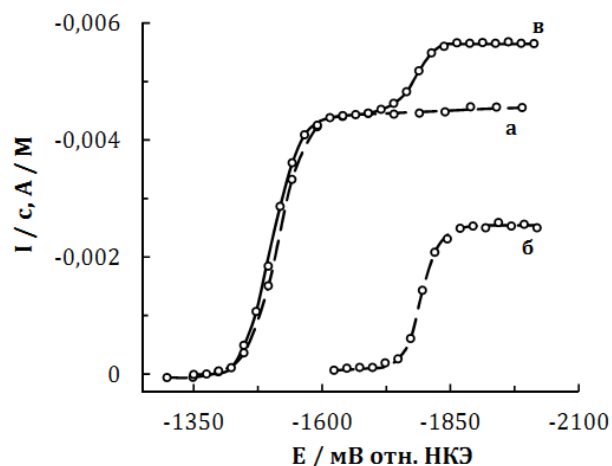
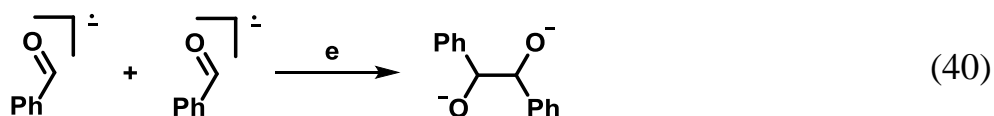


Рис. 22. Токи ХА-кривых (через 4 с после подачи импульса) $5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ нитрометана (**а**), $5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ бензальдегида (**б**) и смеси $5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ нитрометана и $5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ бензальдегида (**в**) в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в MeCN .

Экспериментальные и теоретические величины предельного тока, найденные с учетом реакций (34)-(38) для первой и второй волны, близки (табл. 3). Реакция 33 влияет на механизм процесса незначительно, так как с ней конкурирует реакция 32, термодинамически более выгодная из-за разницы стандартных потенциалов **9** и **10**.

Как видно из таблицы 3, расхождение между экспериментальными и теоретическими значениями предельного тока для третьей волны существенно выше, чем для двух других волн. Поскольку обсуждаемый механизм предполагает образование эквимольных количеств нитрометана и бензальдегида, представлялось важным выявить причины переоценки (рис. 22 и 23) предельного тока третьей волны при моделировании.

АР карбонильных ароматических соединений вступают в реакцию димеризации (40), константа скорости находится в пределах от 10^4 до 10^5 л·моль·с⁻¹. Исходя из этого, предельный ток третьей волны должен соответствовать одноэлектронному процессу (39), или, в случае протонирования АР, должен быть выше 1. В случае растворов, содержащих только **11**, величина предельного тока мгновенной полярограммы и тока пика ЦВА соответствовала одноэлектронному процессу. На основании этого можно было предположить, что аномальная величина тока восстановления бензальдегида на вольтамперограммах **9** обусловлена реакциями с участием **9**, **11** и/или продуктов их восстановления. Поэтому мы исследовали смесь нитрометана и бензальдегида, содержащую приблизительно эквимольные количества этих веществ.



Как видно из рис. 23, добавление **11** к раствору **10** практически не влияет на его предельный ток, тогда как предельный ток **11** в этой смеси на 50 % ниже, чем в растворе, не содержащем **10**. Схожая ситуация наблюдается для токов соответствующих ЦВА-пигов (рис. 23).

Изменение тока пика бензальдегида в смеси с нитрометаном происходит из-за уменьшения концентрации нитрометана в приэлектродной области, т.к. нитрометан способен реагировать с АР и димерным дианионом

бензальдегида. Учитывая, что скорость димеризации AP бензальдегида высока ($9.5 \cdot 10^4$ л·моль·с⁻¹) [147], а основность π -AP ниже, чем σ -анионов, можно предположить, что протонирование димерного дианиона (реакция 41) является главной реакцией, приводящей к уменьшению концентрации нитрометана при потенциалах восстановления бензальдегида. Следует считать, что восстановление смеси **10** и **11** описывается реакциями (35)-(41).

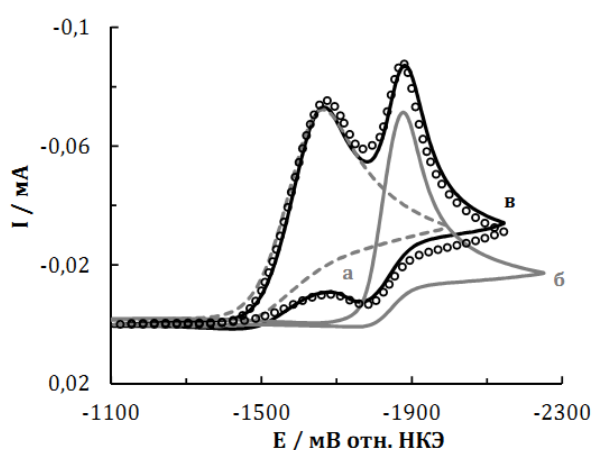


Рис. 23. ЦВА-кривые 5 ммоль·л⁻¹ нитрометана (а), 5 ммоль·л⁻¹ бензальдегида (б) и смеси 5 ммоль·л⁻¹ нитрометана и 5 ммоль·л⁻¹ бензальдегида (в) в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в MeCN при скорости наложения потенциала 0.4 В·с⁻¹ в сопоставлении с теоретической кривой (○).

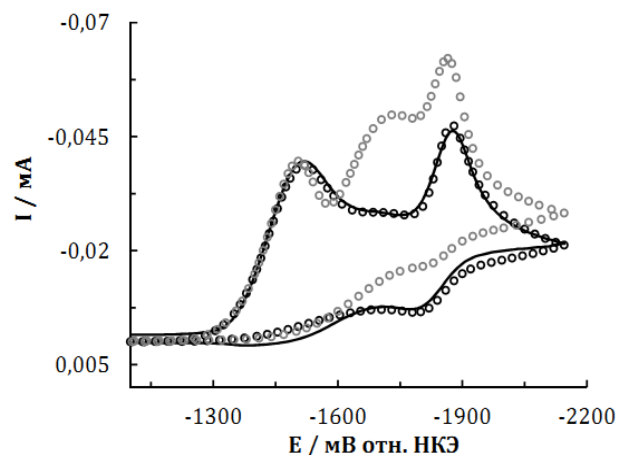
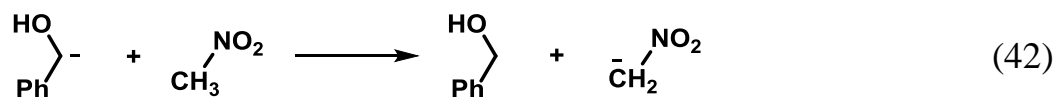
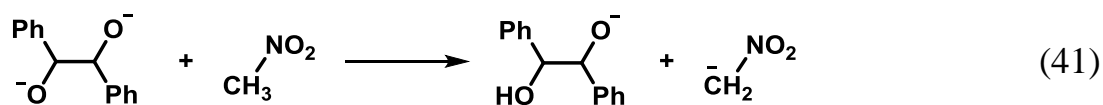
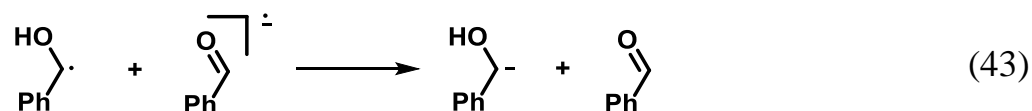


Рис. 24. ЦВА-кривая 5 ммоль·л⁻¹ **9** в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в MeCN при скорости наложения потенциала 0.4 В·с⁻¹. Серые кружки показывают соответствующую теоретическую кривую для механизма, который включает стадии (25)-(27), (31)-(33), (35) и (37)-(41), черные кружки – те же стадии и стадии (42)-(43).

Соотношение предельного тока первой волны и токов двух других волн на мгновенной полярограмме смеси нитрометана и бензальдегида (рис. 22) аналогично теоретическим значениям 1.00 и 1.01, соответственно. Как видно из рис. 24, также наблюдается удовлетворительное соответствие между экспериментальными и теоретическими величинами для токов пиков ЦВА.





Таким образом, механизм, включающий реакции (25)-(27) и (31)-(41) удовлетворительно описывает ЭВ **9** в условиях хроноамперометрии при потенциале предельного тока восстановления **9**.

В отличие от мгновенных полярограмм на ЦВА-кривых токи пика нитрометана значительно ниже, чем можно было бы ожидать, исходя из описанного выше механизма (рис. 24). Более того, в отличие от ЦВА растворов нитрометана, для которых наблюдается увеличение значения n_{app} с увеличением скорости сканирования потенциала, пик нитрометана на ЦВА кривых **9** проявляет обратную тенденцию и практически полностью отсутствует при скорости сканировании 0.4 В с^{-1} и выше. Это обусловлено протонированием аниона бензилового спирта нитрометаном (реакция 42). Анион бензилового спирта в свою очередь образуется при восстановлении соответствующего радикала на катоде (27) и в растворе (43). Концентрация нитрометана в растворе в условиях ЦВА уменьшается также за счет реакции (42). Реакции (42), наряду с реакцией (37) является фактором, понижающим концентрацию нитрометана в растворе в условиях ЦВА. При учете этой реакции достигается хорошее соответствие экспериментальных и теоретических данных (рис. 25) во всем интервале скоростей наложения потенциалов и концентрации **9**.

В целом, исследование механизма ЭВ 1-фенил-2-нитроэтанола методами электролиза при контролируемом потенциале, хроноамперометрии и циклической вольтамперометрии в сочетании с численным моделированием результатов и квантово-химическими расчетами показало:

- возникающий на первой стадии электровосстановления анион-радикал 1-фенил-2-нитроэтанола претерпевает разрыв C–C связи с образованием свободного радикала бензилового спирта и аниона нитрометана и
- перенос протона между этими частицами приводит к образованию нитрометана и

анион-радикала бензальдегида, перенос электрона с которого на молекулу 1-фенил-2-нитроэтанола инициирует циклическую реакцию (схема 4).

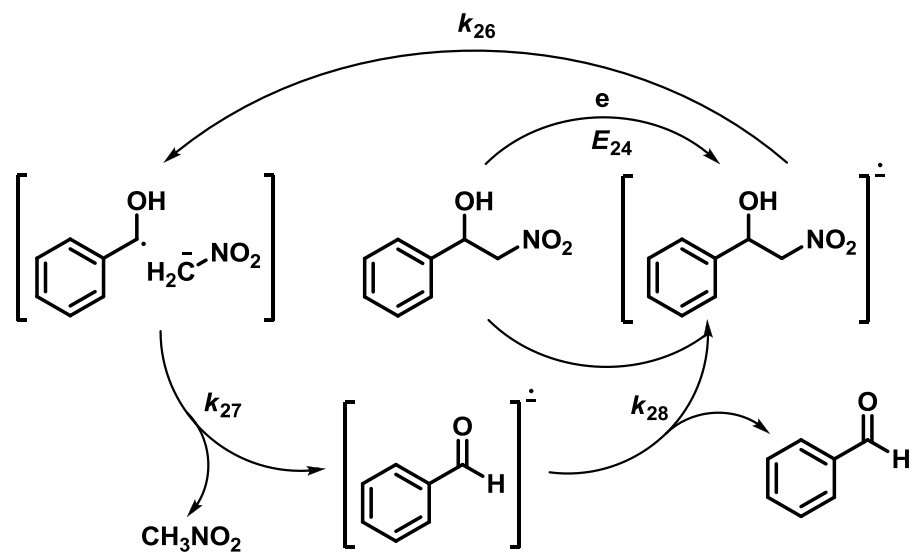


Схема 4. Основные реакции общего механизма электровосстановления 1-фенил-2-нитроэтанола.

Возможность протекания данной реакции необходимо учитывать как при создании и развитии электрохимических версий синтеза Анри, так и при исследовании механизма ЭВ β -нитроспиртов до аминспиртов.

2.3.2. Электрохимическое поведение метилпроизводных 2-нитроэтанола

Согласно результатам квантово-химических расчетов однократно занятая орбиталь в 2-нитроэтаноле (**12**), в отличие от 1-фенил-2-нитроэтанола, имеет узел не на С-С, а на С-N связи. Как следствие, присутствие электрона на разрыхляющей орбитали в АР **12** практически не сказывается на длине связи С-С. В то же время, при образовании этого АР наблюдается удлинение связей С-О и С-N соответственно на 0,009Å и 0,012Å (таблица 4). Несмотря на то, что обе указанные связи дестабилизируются при переходе к АР, термодинамически выгодной, как видно из таблицы 4, является только реакция диссоциации связи С-N.

Таблица 4. Изменение длин связей (Å) при образовании АР 2-нитроэтанола и свободной энергии его диссоциации (трансoidная конформация).

Связь	НЭ	АР _{НЭ}	ΔG, ккал/моль
С-О	1.432	1.441	23.8
С-N	1.512	1.524	-3.9
С-С	1.522	1.524	19.9

В литературе имеются лишь немногочисленные примеры диссоциации связи С-N в АР алифатических нитропроизводных [148-152]. Что касается алифатических нитроспиртов, то хотя в работе [153] при потенциалах предельного тока -1.7 В в ацетонитриле был получен ЭПР спектр соответствующего АР, его дальнейшие реакции не изучались. Поэтому представляло интерес исследовать реакции АР этого класса соединений электроаналитическими методами.

На ЦВА-кривой раствора **12** наблюдается один катодный пик при потенциале -1.65 В (рис. 25). Этому пику на вольтамперограмме построенной по данным хроноамперометрии (рис. 26), соответствует волна с потенциалом полуволны -1.56 В.

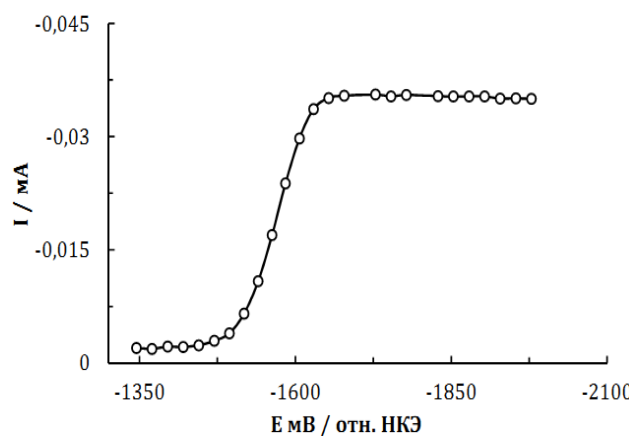
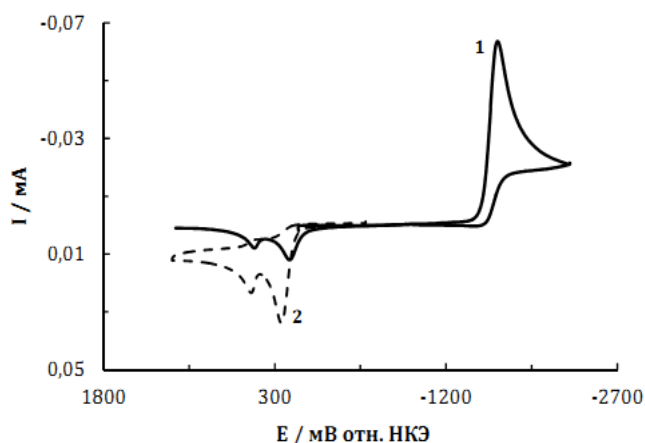
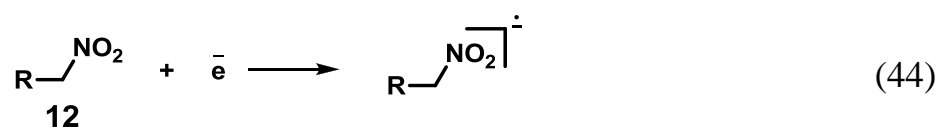
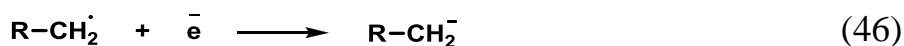
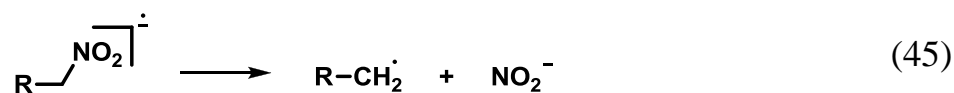


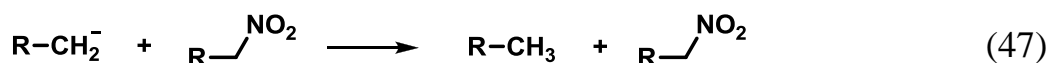
Рис. 25. ЦВА-кривые 8 ммоль·л⁻¹ нитроэтанола в отсутствии (1) и в присутствии 4 ммоль·л⁻¹ ТБАГ (2) в 0.1 М растворе Вu₄NCIO₄ в MeCN при скорости наложения потенциала 0.1 В·с⁻¹. **Рис. 26.** Токи ХА-кривых (через 2 с после подачи импульса) 7 ммоль·л⁻¹ нитроэтанола в 0.1 М растворе Вu₄NCIO₄ в MeCN.

Отношение величин экспериментального предельного тока волны **11** и теоретических значений предельного тока диффузионного одноэлектронного процесса практически не зависит от времени в интервале от 0.5 до 4.0 с (рис. 27) 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 практически не зависит от скорости наложения потенциала. Однако процесс ЭВ нитроэтанола не может быть описан только реакцией образования его AP (44), так как высота анодного пика, отвечающего окислению AP, падает с уменьшением скорости наложения потенциала, и при $\nu < 0,4 \text{ Вс}^{-1}$ этот пик на кривых ЦВА отсутствует. Как уже отмечалось выше, литературные данные и результаты квантово-химических расчетов позволяют предположить, что AP **12** будет диссоциировать с образованием свободного радикала и нитрит-аниона (45). Однако учитывая, что образующийся свободный радикал должен восстанавливаться до аниона (реакция 46), то в этом случае следовало бы ожидать реализацию механизма ECE (44)-(46) с $n_{app}=2$.





Поэтому, можно было предположить, что низкие экспериментальные значения n_{app} , обусловлены реакцией **12** с продуктами его ЭВ. Учитывая сравнительно высокую протонодонорную способность **12**, можно ожидать, что он с высокой скоростью будет протонировать образующийся по реакции (46) анион (47).



В пользу этого говорит тот факт, что на анодной ветви кривой ЦВА при низкой скорости развертки потенциала наблюдаются два анодных пика при потенциалах 0.17 В и 0.48 В. Как видно из рисунка 26, потенциалы этих пиков и их соотношение совпадают с наблюдающимися на кривых ЦВА растворов, содержащих смесь нитроэтанола и гидроксида тетрабутиламмония (ТБАГ). В то же время, на анодной ветви кривых ЦВА 2-нитро-2-метил-1-пропанола пик в области 0.5 В отсутствует. Это позволяет предположить, что указанный пик отвечает окислению аниона нитроэтанола, образующегося по реакции (47).

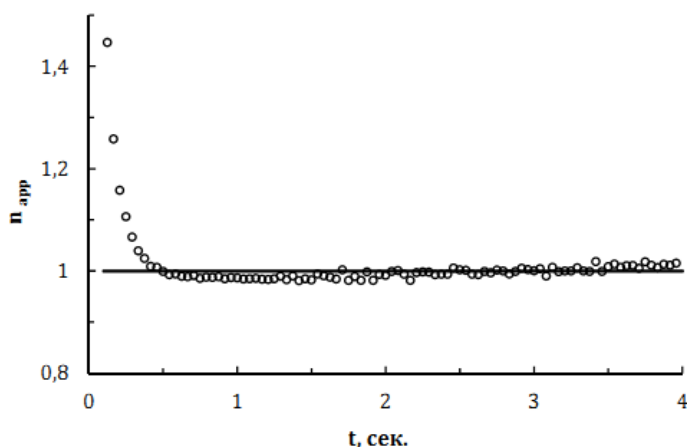


Рис. 27. Зависимость n_{app} от времени при потенциалах предельного тока нитроэтанола в растворе Bu_4NClO_4 в MeCN .

В случае, если ЭВ **11** протекает по механизму (44)-(47), n_{app} должно зависеть от соотношения констант реакций (45) и (47) k_{47}/k_{45} (рис. 30). Как видно из рисунка, n_{app} уменьшается с увеличением соотношения k_{47}/k_{45} и при значении кинетического параметра $\lambda = \lg[(k_{47}C)/k_{45}]$ около

нуля 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 очень велико, около 40 единиц [154] (например, pK_a для метана и нитрометана равны соответственно 56 и 17.2), то есть основания полагать, что реакция (47) будет протекать с диффузионной скоростью. Исходя из этого и учитывая интервал использованных концентраций ($1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3}$ М), можно сделать вывод, что значения $k_{45} < 1 \cdot 10^6$ с $^{-1}$.

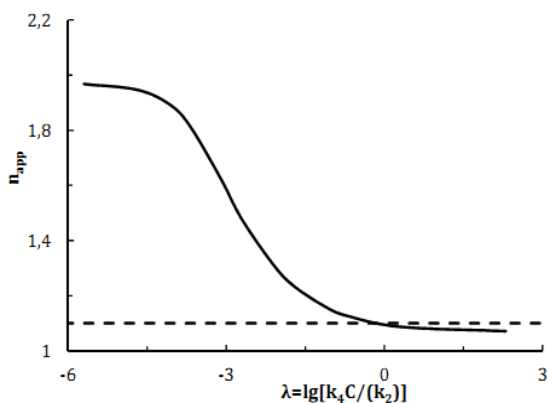


Рис. 28. Теоретическая зависимость n_{app} в методе ЦВА от соотношения констант скорости реакций (45) и (47). Пунктирной линией показано значение $n_{app}=1.1$

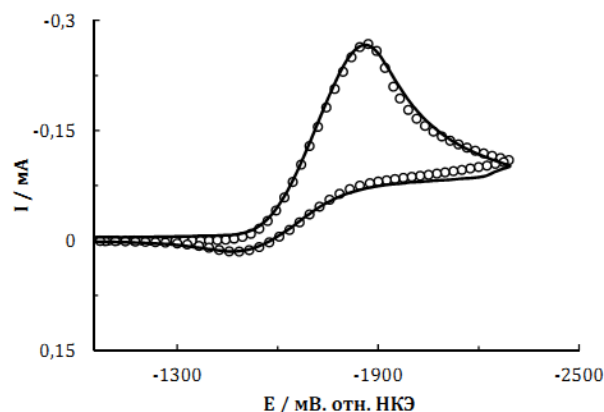


Рис. 29. ЦВА-кривые 13.5 ммоль·л $^{-1}$ нитроэтанола в 0.1 М растворе Vu_4NCIO_4 в MeCN при скорости наложения потенциала 1 В·с $^{-1}$ в сопоставлении с теоретической кривой (o).

Сопоставление экспериментальных данных и результатов численного моделирования, показало, что механизм, включающий реакции (44)-(47) хорошо описывает форму экспериментальных ЦВА-кривых (рис. 29). Используя процедуру, описанную в экспериментальной части, нами были определены константы скорости гетерогенной (реакция 43), k_{s44} , и объемной (реакция 44) k_{45} , стадий процесса. Полученные значения составляли соответственно $k_{s44} = 2 \cdot 10^{-3}$ см с $^{-1}$ и $k_{45} = 2$ с $^{-1}$. Средняя величина соотношения экспериментальных и теоретических, вычисленных с использованием этих констант, токов катодного пика при различных скоростях развертки потенциала равна 1.00 ± 0.04 (рис. 30).

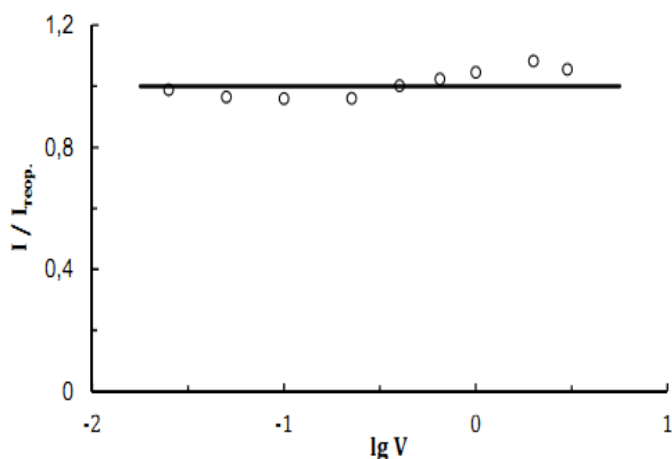


Рис. 30. Соотношение экспериментальных и теоретических значений токов катодного пика ЭВ нитроэтанола при различных скоростях развертки потенциала.

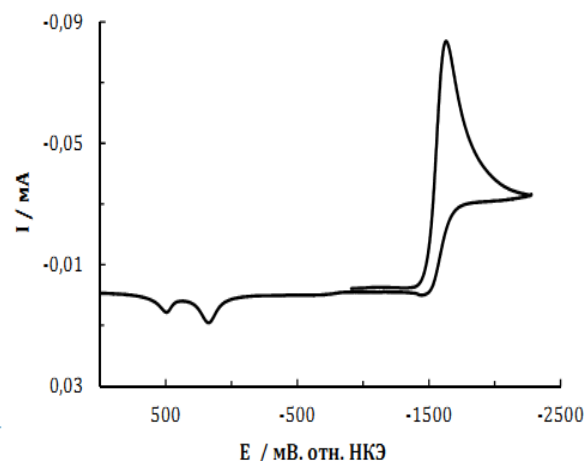


Рис. 31. ЦВА-кривые 10 ммоль·л⁻¹ нитроэтана в 0.1 М растворе Bu₄NCIO₄ в MeCN при скорости наложения потенциала 0.1 В·с⁻¹.

Следует отметить, что данное значение k_{s44} совпадает с полученным нами для 1-фенил-2-нитроэтанола. Низкое значение константы скорости гетерогенного переноса электрона может быть обусловлено, по-видимому, не только значительным изменением структуры молекулы при образовании AP, 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 близкого к нитроэтанола по структуре нитроэтана (**13**) величина этой константы скорости в несколько раз больше ($k_{s44} = 0.01$ см с⁻¹). В остальном электрохимическое поведение **13** аналогичное описанному выше для **12**. В частности, на анодной ветви ЦВА-кривой нитроэтана также наблюдается два пика окисления при потенциалах 0.17 и 0.48 В (рис. 31), величина n_{app} , не зависит от скорости наложения потенциала и равна 1.00 ± 0.04 , а k_{45} значение имеет ту же величину, равную 2 с⁻¹.

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

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 АППАРАТУРА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ХА- и ЦВА-кривые регистрировали на управляемом компьютером потенциостате РС-Pro производства фирмы «Эконикс», позволяющем использовать скорости наложения потенциалов до $95 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ при погрешности скорости развертки 1.0 % и погрешности задатчика потенциала 0.25 мВ. Выходное напряжение потенциостата составляет до $\pm 30 \text{ В}$. Для управления потенциостатом с помощью компьютера использовали программное обеспечение, входящее в комплект прибора.

Исследования проводили в 5-горлой стеклянной конической электрохимической ячейке (горла шлифованные) объемом 10 мл с водяной рубашкой для термостатирования. Поляризационные кривые регистрировали с использованием трехэлектродной схемы. Рабочим электродом служил дисковый стеклоуглеродный электрод ($S = 0.0227 \text{ см}^2$, $d = 1.7 \text{ мм}$), получивший в последние годы широкое распространение в электроаналитических исследованиях.

Выбор стеклоуглерода в качестве рабочего электрода был обусловлен следующим. Этот углеродный материал, отличается высокой прочностью и инертностью, обладает почти бездефектной внешней поверхностью, чем напоминает неорганическое стекло. Структура стеклоуглерода аналогична фуллеренам и представляет собой клубок беспорядочно переплетенных углеродных лент, состоящих из микрокристаллитов, сшитых углеродными связями различной кратности. Благодаря этому он химически нейтрален и устойчив к коррозии при воздействии кислот, щелочей и растворителей. Невысокое значение удельного сопротивления $[(40-50) \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{ м}]$, отсутствие газопроницаемости и устойчивость к окислению кислородом воздуха позволяет использовать стеклоуглерод в качестве электрода в электроаналитических исследованиях.

Вспомогательным электродом служила платиновая проволока. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный водный каломельный электрод (НКЭ), который соединялся с исследуемым раствором через мостик с пористой керамической диафрагмой, заполненный фоновым электролитом (0.1 М раствором Bu_4NClO_4 в ДМФА).

При анализе ХА- и ЦВА-кривых проводили коррекцию величин токов в присутствии субстрата на ток фонового электролита при данном потенциале.

Нескомпенсированное сопротивление в ячейке определяли по ЦВА-кривым электроокисления ферроцена в том же фоновом электролите, варьируя его концентрацию и скорость наложения потенциала. Как известно, электроокисление ферроцена протекает обратимо, благодаря чему он может быть использован в качестве стандарта в такого рода измерениях [155]. С ростом токов пиков при увеличении концентрации и скорости наложения потенциала происходит смещение анодных пиков в область положительных потенциалов, а катодных – в область отрицательных. Это смещение имеет линейный характер, по наклону линейной зависимости определяется нескомпенсированное сопротивление в растворе. В качестве примера на рис. 1 представлены зависимости потенциалов пиков от их токов при электроокислении ферроцена на стеклоуглеродном рабочем электроде в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в ДМФА. В таких условиях нескомпенсированное сопротивление составило 850 Ом. В случае MeCN сопротивление составило 450 Ом. Добавление в рабочий раствор неэлектролитов – например, спиртов – сопровождается изменением сопротивления, в связи с чем, в этих случаях необходимо было проводить определение этой величины для каждого конкретного раствора.

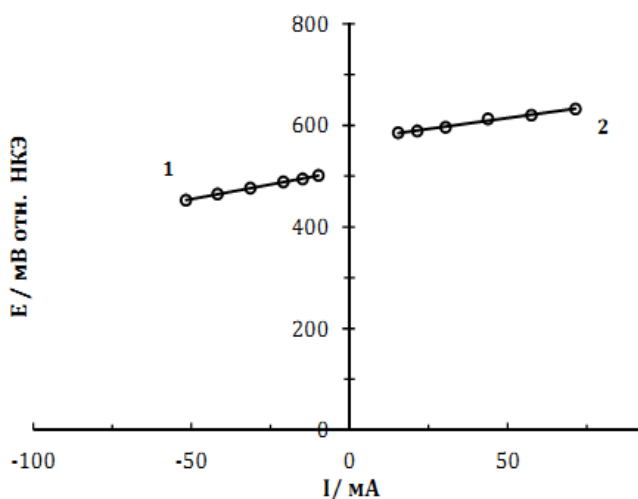


Рис. 1. Зависимость потенциалов катодного (1) и анодного (2) пиков ЦВА-кривых электроокисления ферроцена от токов на стеклоглеродном рабочем электроде в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в ДМФА при варьировании скорости наложения потенциала и концентрации.

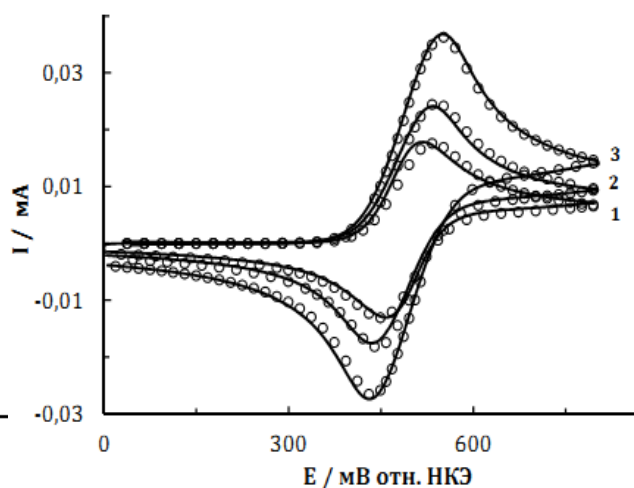


Рис. 2. ЦВА-кривые электроокисления 5 ммоль·л⁻¹ ферроцена в 0.1 М растворе Bu_4NClO_4 в ДМФА (—) в сопоставлении с теоретическими кривыми обратимого переноса электрона (○) при скорости наложения потенциала 0.05 В·с⁻¹ (1), 0.1 В·с⁻¹ (2) и 0.225 В·с⁻¹ (3) на стеклоглеродном электроде.

Площадь рабочих электродов определяли путем сопоставления ЦВА-кривых электроокисления ферроцена и теоретических кривых, полученных методом численного моделирования, используя литературное значение [156] коэффициента диффузии ферроцена в ДМФА ($D = 0.95 \pm 0.02 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$). В качестве примера на рис. 2 представлены ЦВА-кривые ферроцена при различных скоростях наложения потенциала, снятые на стеклоглеродном рабочем электроде, и их сопоставление с теоретическими кривыми.

Температура исследуемых растворов во всех случаях поддерживалась на уровне $25 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. Термостатирование ячейки осуществлялось водой, подаваемой в рубашку ячейки ультратермостатом. Деаэрацию растворов проводили, пропуская аргон. Для того, чтобы исключить возможность контакта поверхности исследуемых растворов с атмосферой во время эксперимента, в свободное пространство ячейки над поверхностью раствора постоянно подавали аргон. В типовом эксперименте использовалось 5 мл

раствора. В каждом случае раствор готовился отдельно, ХА- и ЦВА-кривые воспроизводились несколько раз.

Электролиз растворов исследованных соединений во всех случаях проводили в потенциостатическом режиме. Катодом служил графитовый стержень, анодом – платиновая проволока. Катодное и анодное пространства ячейки были разделены керамической мембраной. Потенциалы рабочего электрода измеряли относительно насыщенного каломельного электрода, соединенного с раствором через солевой мостик, наполненный раствором фонового электролита. Перемешивание католита в ходе электролиза обеспечивали, пропуская через него аргон. Перед началом электролиза снимали поляризационные кривые раствора фонового электролита до и после введения деполяризатора. В качестве фонового электролита использовали 0.1 М раствор Bu_4NClO_4 в ДМФА или в MeCN. Количество электричества, прошедшее через раствор определяли по площади графика зависимости тока от времени электролиза. Изменение концентрации деполяризатора в ходе электролиза контролировали с помощью метода ЦВА. Электролиз, как правило, проводили до полного исчерпывания исходного соединения.

При исследовании продуктов электролиза методом ВЭЖХ отбирали пробу католита и разбавляли подвижной фазой в мерной колбе до концентрации исследуемых веществ порядка (порядка 10^{-6} - 10^{-5} М). В качестве подвижной фазы использовали 1:1, 1:3 и 1:4 смеси ацетонитрила и 0.1 М фосфатного буфера с $\text{pH} = 3$. Хроматографирование проводили в обращенно-фазовом режиме, используя колонку с неполярным сорбентом «Диасфер-110-S16» (5 мкм, 2.0×80 мм). Использовался УФ-детектор на рабочих длинах волн 235 и 350 нм. Количественное определение продуктов электролиза производили по площади пиков хроматограмм, сопоставляя их с калибровочной кривой, построенной по площадям пиков проб стандартной концентрации. Для построения калибровочной кривой получали не менее 5 точек.

Для регистрации УФ-спектров применяли спектрофотометр «Hitachi U-900».

3.2 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕАКТИВЫ

Использовали реактивы марки «ч.д.а.». Тетрабутиламмоний перхлорат, тетрабутиламмоний гидроксид, диметилформамид, ацетонитрил производства “Acros Organics”. Использованные растворители имели категорию «extra dry».

Коммерчески доступные соединения: 9-флуоренол, 9-флуоренон, флуорен, бензальдегид, нитрометан производства фирмы “Acros Organics” использовались без дополнительной очистки.

2- и 4-нитрофенилгидроксиламины получали восстановлением соответственно 1,2- и 1,4-динитробензолов согласно [157], 3-нитрофенилгидроксиламин – электровосстановлением 1,3-динитробензола согласно [158]. Продукты многократно перекристаллизовывались, степень чистоты контролировали методами ТСХ, ВЭЖХ и спектральными методами. 1-фенил-2-нитроэтанол был синтезирован по известной методике [143]. Бензальдегид был предварительно очищен вакуумной перегонкой.

3.3 ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИВЫХ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ И ХРОНОАМПЕРОМЕТРИИ

Численное моделирование вольтамперных и хроноамперных кривых осуществляли с использованием программы DigiElch Professional, version 4.0 (Build 3.008) компании «ElchSoft»[†]. В случаях, когда это было необходимо, расчеты теоретических кривых проводились с учетом краевого эффекта (двумерная диффузия к дисковому электроду). Константы скорости, найденные из данных ХА и ЦВА, определяли, используя методику [159], варьируя концентрацию, скорость наложения потенциалов и время.

[†] <http://www.elchsoft.com/DigiElch/Default.aspx>

Концентрация деполяризатора изменялась в пределах от 2 до 25 мМ. В случае ХА значение тока, соответствующее потенциалу предельного тока волны на мгновенной вольтамперограмме во временной шкале от 0.5 до 4 секунд, служило функцией отклика. В случае ЦВА измерений функцией отклика служили токи пиков при скорости сканирования потенциалов (v) от 0.025 до 5 В с⁻¹.

Термодинамические и кинетические параметры гетерогенных реакций переноса электрона определяли путем оптимизации величин стандартного потенциала и константы скорости до значений, обеспечивающих наилучшее совпадение экспериментальных и теоретических кривых.

Изменение концентрации продукта в течение электролиза моделировали с помощью программы Kinetika 2012 [160].

3.3.1. 9-флуоренол и 9-флуоренон

Теоретические кривые рассчитывали, исходя из предположения, что общий механизм процесса электровосстановления отвечает схеме (1)-(5), (8), (9), (14), (15). Как указано в 2.1.1, при моделировании использовались константы равновесия, полученные на основании квантово-химических расчетов. Процессы переноса протона полагались быстрыми. Значения параметров электродных процессов оптимизировали стандартными средствами программы DigiElch Professional до наилучшего совпадения теоретических и экспериментальных кривых, полученных при скорости наложения потенциала 0.100, 0.225, 0.400, 0.650, 1.000, 3.000 и 5.000 В·с⁻¹ и концентрациях от 2.5 до 50 ммоль·л⁻¹. Найденные значения потенциалов: $E_1^\circ = -2.55$, $E_9^\circ = -1.23$; $E_{10}^\circ = -1.87$, В. Значение E° для свободных радикалов считалось положительным. Константы гетерогенного переноса электрона (k^s) для реакции восстановления (3) и (10) были электрохимически обратимыми, а для реакций (1) и (11) - квазиобратимыми ($k_{1-}^s = 0.008$ и $k_{11}^s = 0.1$). Значение

коэффициента диффузии для всех соединений принималось равным $1 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$, а коэффициента переноса (α) 0.5.

3.3.2. Нитрофенилгидроксиламины

Коэффициент диффузии D для изомерных 2,3,4-нитрофенилгидроксиаминов был принят равным $1 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$. Данная величина обусловлена найденными ранее значениями коэффициента диффузии для структурно подобных соединений: 1,4-динитробензола [161] ($D = 10^{-5}$ $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$) и 4-нитроанилина [162] ($D = 0.96 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$). Значение коэффициента диффузии, найденное по уравнению Стокса-Эйнштейна для динитроазобензола и N,N' -бис(4-нитрофенил)гидразина составляет $0.8 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$. Было показано, что изменение D в пределах от $0.5 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$ не влияет на форму моделированных пиков r_1^r и r_2^o , которые использовали для определения константы скорости. Коэффициент переноса (α) был принят равным 0.5. Стандартные потенциалы и константы гетерогенного переноса электрона (k^s) определяли путем оптимизации, используя методику DigiElch Professional, сопоставляя экспериментальные и теоретические данные при скорости сканирования потенциала: 0.025, 0.05, 0.1, 0.225, 0.4, 0.65, 1, 2, 3 и 5 Вс^{-1} , и концентрациях: 5, 10, 15, 20, 25, 35 и 50 $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$.

3.3.3. 1-фенил-2-нитроэтанол

Наилучшее совпадение с экспериментальными данными было получено при использовании следующего набора констант скоростей: $k_{26} = 1 \cdot 10^3$; $k_{31} = 2 \cdot 10^5$; $k_{32} = 2 \cdot 10^6$; $k_{33} = 1 \cdot 10^3$; $k_{35} = 1 \cdot 10^2$; $k_{38} = 7 \cdot 10^4$; $k_{40} = 5 \cdot 10^5$; $k_{41} = 1 \cdot 10^6$; $k_{42} = 4 \cdot 10^5$; $k_{43} = 2 \cdot 10^7$.

Константы равновесия окислительно-восстановительных реакций рассчитывали на основе разницы стандартных потенциалов. Все реакции было принято считать необратимыми. Значение коэффициента диффузии для всех соединений принималось равным $1 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$, а коэффициента

переноса (α) 0.5. Стандартные потенциалы и константы гетерогенного переноса электрона (k^s) определяли путем оптимизации, используя методику DigiElch Professional, сопоставляя экспериментальные и теоретические данные в указанной выше области скорости сканирования потенциалов и концентраций. Найденные значения потенциалов: $E^\circ_{25} = -1.43$; $E^\circ_{34} = -1.58$; $E^\circ_{39} = -1.87$ В. Значение E° для всех свободных радикалов считалось положительным. Однако в случае бензальдегида реакции восстановления (25) и (34) были электрохимически квазиобратимыми (k^s_{25} и $k^s_{34} = 0.002$), что обусловлено значительными изменениями структуры этих соединений при переносе электрона.

3.4 КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ[§]

Квантово-химические расчеты проводили в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием обменного-корреляционного функционала B3LYP [163-165]. Как недавно было показано [166], рассчитанные значения сродства к электрону для различных молекул-доноров без π -связей меняются незначительно при расширении базиса. Так, при переходе от базисного набора 6-31+G(d,p) к 6-311++G(d,p) их изменения не превышали 0.05 эВ. Однако для молекул, содержащих π -связи, величины сродства к электрону оказались весьма чувствительны к наличию в базисном наборе диффузных функций на атомах водорода, причем их изменения при переходе к базису 6-311++G(d,p) достигали 1.0 эВ. Поэтому в данной работе все расчеты проводили с использованием базисного набора 6-311++G(d,p). Влияние сольватации учитывалось в рамках континуальной теории реактивного поля PCM [167-169] и CSC-PCM [170] с использованием параметров для ДМСО, близким к параметрам ДМФА и MeCN, используемого в эксперименте.

[§] Автор выражает глубокую признательность к.х.н. **М.Н. Михайлову** за выполнение квантово-химических расчетов.

Все квантово-химические расчеты проводили с использованием программных пакетов Gaussian-03 [171] и GAUSSIAN-09 [172]. Анализ натуральных заселенностей выполнен с использованием программного комплекса NBO [173].

Для всех объектов проводили оптимизацию геометрии. Характер найденных стационарных точек (минимум или седловая точка на ППЭ) определяли вычислением собственных значений матрицы вторых производных энергии по координатам ядер.

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 его анион-радикале, продуктом 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, 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.

5. На примере 1-фенил-2-нитроэтанола впервые показано, что арилнитроэтанола могут подвергаться иницируемому 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 иницируемой переносом электрона реакции разрыва С-N связи в их анион-радикалах. Механизм является общим как для алифатических нитроспиртов, так и для нитроалканов, не содержащих гидроксильной группы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. “Структура и реакционная способность органических анион-радикалов” (Русаков, А.И.; Мендкович, А.С.; Гультяй, В.П.; Орлов, В.Ю.). // М.: Мир; **2005**.
2. “Electrochemical reactions and mechanisms in organic chemistry” (Ed.: Grimshaw, J.). // Elsevier; New York; **2000**.
3. “Electron transfer reactions in organic chemistry” (Ed. Balzani, V.; Nelsen, S.F.). // Wiley-VCH; New York; **2001**.
4. Encyclopedia of electrochemistry, volume 8. Wiley-VCH; Weinheim; **2004**.
5. “Electroorganic Reduction Synthesis” (Ed. Torii, S.). // Wiley-VCH; Weinheim; **2006**.
6. Houmam, A. “Electron transfer reactions: bond formation and bond dissociation”. // *Chem. Rev.*; **2008**; 108; 2180-2237.
7. Costenin, C; Hapiot, P; Medebielle, M; Saveant, J.-M. “Investigation of dissociative electron transfer and reactivity patterns through kinetic amplification by a chain process”. // *J. Am. Chem. Soc.*; **2000**; 122; 5623-5635.
8. Saveant, J.-M. “Dissociative electron transfer and the principle microscopic reversibility”. // *J. Electroanal. Chem.*; **2000**; 485; 86-88.
9. Maletin, Yu.A; Cannon, R.D. “Dissociative electron transfer reactions”. // *Theoretical and experimental chemistry*; **1998**; 2; 57-68.
10. “Halogenated organic compounds” (Ed. Lund, H.; Hammerich, O.). // Marcel Dekker; New York; **2001**.
11. Antonello, S.; Maran, F. “Intramolecular dissociative electron transfer”. // *Chem. Soc. Rev.*; **2005**; 34; 418-428.
12. “Electrochemical reactions” (Ed. Bernasconi, C.F.). // Wiley; New York; **1986**.
13. “Electrode reactions: principles and methodology” (Eds. Bamford, C.H.; Compton, R.G.). // Elsevier; Amsterdam; **1986**.

14. "Electrochemical methods: fundamentals and applications" (Eds. Bard, A.J.; Faulkner, L.R.). // Wiley; New York; **2001**.
15. "Elements of molecular and biomolecular electrochemistry. An electrochemical approach to electron transfer". (Ed. Saveant, J.-M.). // Wiley & Sons; Inc.: Hoboken; New Jersey; **2006**.
16. Nadjo, L.; Saveant, J.-M. "Linear sweep voltammetry: kinetic control by charge transfer and/or secondary chemical reactions: I. Formal kinetics". // *Electroanal. Chem.*; **1973**; 48; 113-145.
17. Parker, V.D. "Alternating current and pulse methods". // *Compr. Chem. Kinet.*; **1986**; 26; 145-202.
18. Heinze, J. "Ultramicroelectrodes in electrochemistry". // *Angew. Chem. Int. Ed.*; **1993**; 32; 1268-1288.
19. Heinze, J. "Cyclic voltammetry-electrochemical spectroscopy". // *Angew. Chem. Int. Ed.*; **1984**; 23; 831-847.
20. "Electrochemical methods: fundamentals and applications" (Ed. Bard, A.J.; Faulkner, R.F.). // Wiley; New York; **1980**.
21. "Electrochemistry" (Ed. Rieger, P.H.). // Chapman & Hall; New York; **1994**.
22. "Electrochemistry: principles, methods and applications" (Ed. Brett, C.M.A.; Brett, A.M.O.). // Oxford University press; Oxford; **1993**.
23. "Cyclic voltammetry and the frontiers of electrochemistry" (Ed. Noel, M.; Vasu, K.I.). // Aspect Publications; London; **1990**.
24. "Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms" (Ed. Grosser, D.K.). // VCH, New York; **1993**.
25. Andrieux, C.P.; Garreau, D.; Hapiot, P.; Saveant, J.-M. "Fast sweep cyclic voltammetry at ultra-microelectrodes: evolution of the method for fast electron-transfer kinetic measurements". // *J. Electroanal. Chem.*; **1988**; 243; 321-335.
26. Garreau, D.; Hapiot, P.; Saveant, J.-M. "Instrumentation for fast voltammetry at ultramicroelectrodes: stability and bandpass limitations". // *J. Electroanal. Chem.*; **1989**; 272; 1-16.

27. Howell, J.O.; Kuhr, W.G.; Ensmann, R.E.; Wingtmann, R.M.J. "Background subtraction for rapid scan voltammetry". // *J. Electroanal. Chem.*; **1986**; 209; 77-90.
28. Wipf, D.O.; Wingtmann, R.M. "Submicrosecond measurements with cyclic voltammetry". // *J. Anal. Chem.*; **1988**; 60; 2460-2464.
29. Amatore, C.; Saveant, J.-M. "Electrochemical hydrogenation of aromatic hydrocarbons: discrimination between ECE and disproportionation mechanisms by double potential step chronoamperometry". // *J. Electroanal. Chem.*; **1980**; 107; 353-364.
30. Ahlberg, E.; Parker, V.D. "Electrode mechanism analysis by linear sweep voltammetry. II. Application of derivative cyclic voltammetry". // *Acta Chem. Scand. B*; **1981**; B 35; 117-121.
31. Marcus, R.A.; Sutin, N. "Electron transfers in chemistry and biology". // *Biochim. Biophys. Acta*, **1985**; 811; 265-322.
32. Maletin, Yu.A. "Classification of redox reactions involving complex compounds". // *Ukr. Khim. Zh.*; **1993**; 59; 519-526.
33. "Quantum mechanics. Nonrelativistic theory" (Eds. Landau, L.D.; Lifshitz, E.M.). // Gos. Izdat. Fiz.-Mat. Lit.; Moscow; **1963**.
34. Saveant, J.-M. "A simple model for the kinetics of dissociative electron transfer in polar solvents. Applications to the homogeneous and heterogeneous reduction of alkyl halides". // *J. Am. Chem. Soc.*; **1987**; 109; 6788-6795.
35. "Electron transfer: from isolated molecules to biomolecules" (Eds. Jortner, J.; Bixon, M.). // Wiley; New York; **1999**.
36. Costentin, C.; Robert, M.; Saveant, J.-M. "Electron transfer and bond breaking: recent advances". // *J. Chem. Phys.*; **2006**; 32; 40-56.
37. Hush, N.S. "Electrode reactions of the methyl halides". // *Electrochem.*; **1957**; 61; 734-738.

38. Ebersson, L. "Intramolecular hydrogen bonding as a factor in determining the k_1/k_2 ratios of dicarboxylic acids". // *Acta Chem. Scand.*; **1963**; 17; 1552-1562.
39. Von Stackelberg, M.; Stracke, W.Z. "The polarographic behavior of unsaturated and halogenated hydrocarbons". // *Electrochem. Angew. Phys. Chem.*; **1949**; 53; 118-125.
40. "Electron transfer reactions in organic chemistry" (Ed. Ebersson, L.). // Springer-Verlag; New York; **1987**.
41. Severin, M.G.; Farnia, G.; Vianello, E.; Arevalo, M.C. "Competition between a concerted and a sequential electron transfer-bond breaking path in triphenylmethylphenyl sulfide reduction". *J. Electroanal. Chem.*; **1988**; 251; 369-382.
42. Saveant, J.-M.; Costenin, C.; Robert, M. "Stepwise and concerted electron transfer bond/breaking reactions. Solvent control of the unstable π ion radicals and of the activations barriers of their heterolytic cleavage". // *J. Am. Chem. Soc.*; **2004**; 126; 16834-16840.
43. Saveant, J.-M. "Bond breaking and bond formation". // *Advances in physical organic chemistry*; **2000**; 35; 117-192.
44. Pause, L.; Robert, M.; Saveant, J.-M. "Stepwise and concerted pathways in photoinduced and thermal electron-transfer/bond-breaking reactions. Experimental illustration of similarities and contrasts". // *J. Am. Chem. Soc.*; **2001**; 123; 4886-4895.
45. Andrieux, C.P.; Robert, M.; Saeva, F.D.; Saveant, J.-M. "Passage from concerted to stepwise DET as a function of the molecular structure and of the energy of the incoming electron. Electrochemical reduction of aryldialkyl sulfonium cations". // *J. Am. Chem. Soc.*; **1994**; 116; 7864-7871.
46. Costenin, C.; Donati, L.; Robert, M. "Passage from stepwise to concerted dissociative electron transfer through modulation of electronic states coupling". // *Chem. Eur. J.*; **2009**; 15; 785-792.

47. Saveant, J.-M. "Electron transfer, bond breaking and bond formation". // *Acc. Chem. Res.*; **1993**; 26; 455-461.
48. Hush, N.S. "Adiabatic rate processes at electrodes. I. Energy-charge relation". // *J. Chem. Phys.*; **1958**; 28; 962-972.
49. Marcus, R.A. "On the theory of electron-transfer reactions. VI. Unified treatment for homogeneous and electrode reactions". // *J. Chem. Phys.*; **1965**; 43; 679-701.
50. Saveant, J.-M. "Dissociative electron transfer. New tests of the theory in the electrochemical and homogeneous reduction of alkyl halides". // *J. Am. Chem. Soc.*; **1992**; 114; 10595-10602.
51. Houmam, A.; Hamed, E.M. "Application of the dissociative electron transfer theory and its extension of the case of in-cage interactions in the electrochemical reduction of arene sulfonyl chlorides". // *Phys. Chem. Chem. Phys.*; **2012**; 14; 113-124.
52. Andrieux, C.P.; Hapiot, P.; Saveant, J.-M. "Fast chemical steps coupled with outer-sphere electron transfers: application of fast voltammetry at ultramicroelectrodes to the cleavage of aromatic halide anion radicals in the microsecond lifetime range". // *J. Phys. Chem.*; **1988**; 92; 5987-5992.
53. Antonello, S.; Benassi, R.; Gavioli, G.; Taddei, F.; 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. Am. Chem. Soc.*; **2002**; 124; 7529-7538.
54. Antonello, S.; Daasbjerg, K.; Jensen, H.; Taddei, F.; Maran, F. "Formation and cleavage of aromatic disulfide radical anions". // *J. Am. Chem. Soc.*; **2003**; 125; 14905-14916.
55. Houmam, A.; Hamed, E.M.; Still, E.J. "A unique autocatalytic process and evidence for a concerted-stepwise mechanism transition in the dissociative electron-transfer reduction of aryl thiocyanates". // *J. Am. Chem. Soc.*; **2003**; 125; 7258-7265.

56. Antonllo, S.; Maran, F. "The role and relevance of the transfer coefficient alpha in the study of dissociative electron transfers: concepts and examples from the reduction of perbenzoates". // *J. Am. Chem. Soc.*; **1999**; *121*; 9668-9676.
57. Maran, F.; Wayner, D.D.M.; 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**; *36*; 85-166.
58. Bertan, J.; Gallardo, I; Moreno, M; 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. Am. Chem. Soc.*; **1992**; *114*; 9576-9583.
59. Symons, M.C.R. "Electron-loss and electron capture processes in irradiated systems". // *Pure Appl. Chem.*; **1981**; *53*; 223-238.
60. Hamed, E.M.; Doai, H.; McLaughlin, C.K.; Houmam, A. "Regioselective bond cleavage in yhe dissociative electron transfer to benzyl thiocyanates: the role of radical/ion pair formation". // *J. Am. Chem. Soc.*; **2006**; *128*; 6595-6604.
61. Cardinale, A.; Isse, A.A.; Gennaro, A.; Robert, M.; Saveant, J.-M. "Dissociative electron transfer to haloacetonitrilies. An example of the dependency of in-cage ion-radical interactions upon the leaving group". // *J. Am. Chem. Soc.*; **2002**; *124*; 13533-13539.
62. Pause, L.; Robert, M; Saveant, J.-M. "Reductive cleavage of carbon tetrachloride in polar solvent. An example of dissociative electron transfer with significant attractive interaction between the caged product fragments". // *J. Am. Chem. Soc.*; **2000**; *122*; 9829-9835.
63. Isse, A. A.; Gennaro, A. "Homogeneous reduction of haloacetonitriles by electrogenerated aromatic radical anions: Determination of the reduction potential of $\cdot\text{CH}_2\text{CN}$ ". // *J. Phys. Chem.*; **2004**, *108*, 4180-4186.

64. Ahmida, Ji, C.; Chahma, M.; Houmam, M. "Radical/ion pair formation in the electrochemical reduction of arene sulfenyl chlorides". // *J. Am. Chem. Soc.*; **2006**; *128*; 15423-15431.
65. Costentin, C.; Louault, C.; Robert, M.; Teillout, A. "Sticky dissociative electron transfer to polychloroacetamides. In-cage ion-dipole interaction control through the dipole moment and intramolecular hydrogen bond". // *J. Phys. Chem.*; **2005**; *109*; 2984-2990.
66. Meneses, A.B.; Antonello, S.; Arevalo, M.C.; Maran, F. "Electron transfer to sulfides: heterogeneous kinetics, C-S bond cleavage and self-protonation". // *Electrochim. Acta*; **2005**; *50*; 1207-1215.
67. Hoffman, M. Z; Hayon, E. "One electron reduction of the disulfide linkage in aqueous solution. Formation, protonation, and decay kinetics of the RSSR-radical". // *J. Am. Chem. Soc.*; **1972**; *94*; 7950-7957.
68. Tung, T.-L.; Stone, J. "Flash photolysis of aqueous solution of cysteine". // *A. J. Phys. Chem.*; **1974**; *78*; 1130-1133.
69. Gobl, M.; Bonifacic, M.; Asmus, K.-D. "Substituent effect on the stability of three-electron-bonded radical ions from organic sulfur compounds". // *J. Am. Chem. Soc.*; **1984**; *106*; 5984-5988
70. Tanko, J. M.; Li, X.; Chahma, M.; Jackson, W. F.; Spencer, J.N. "Cyclopropyl conjugation and ketyl anions: when do things begin to fall apart?". // *J. Am. Chem. Soc.*; **2007**; *129*; 4181-4192.
71. Andrieux, C. P.; Gonzalez, F.; Saveant, J.-M. "Homolytic and heterolytic radical cleavage in the Kolbe reaction: electrochemical oxidation of arylmethyl carboxylates ions". // *J. Electroanal. Chem.*; **2001**; *498*; 171-180.
72. Maslak, P.; Vallombroso, T. M.; Chapman, W.H.; Narvaez, J. N. "Free-energy relationship for mesolytic cleavage of C-C bonds". // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*; **1994**; *33*; 73-75.
73. Gonzalez-Blanco, R.; Bourdelande, J. L.; Marquet, J. "Effect of topologically controlled coulombic interactions on the dynamic behavior of photoexcited

- nitrophenyl alkyl ethers in the presence of tertiary amines with limited motion freedom". // *J. Org. Chem.*; **1997**; 62; 6903-6910.
74. Zheng, Z.-R.; Evans, D. H.; Soazara Chang-Shing, E.; Lessard, J. "Cleavage reactions of radical anions that range from homolytic to heterolytic within the same family of compounds". // *J. Am. Chem. Soc.*; **1999**; 121; 9429-9434.
75. Страдынь, Я.; Тутане, И.; Нейланд, О.; Ваняг, О. "Электрохимический разрыв ординарной связи С-С в бис-2-фенилиндандионах-1,3". // *Доклады академии наук СССР*; **1966**; 166; 631-634.
76. Maslak, P.; Narvaez, J. N. "Unimolecular cleavage of C-C bonds in radical anions of nitroaromatic derivatives". // *J. Chem. Soc. Chem. Commun*; **1989**; 2; 138-139.
77. Maslak, P.; Kula, J.; Narvaez, J. N. "Carbon-carbon bond cleavage by dianion mechanism. Small kinetic advantage over the radical anion cleavage". // *J. Org. Chem.*; **1990**; 55; 2277-2279.
78. Maslak, P.; Narvaez, J. N.; Vallombroso, T. M. "Carbon-carbon bond cleavage in radical anions of strained diphenylethane derivatives". // *J. Am. Chem. Soc.*; **1995**; 117; 12373-12379.
79. White, D. A.; Wagenknecht, J. H. "Cathodic cleavage of ethanetetracarboxylate esters". // *J. Electrochem. Soc.*; **1981**; 128; 1470-1472.
80. Horner, M.; Hunig, S. "Reductive cycloreversions of tetra (hetero) arylcyclobutanes". // *Liebigs. Ann.*; **1982**; 8; 1409-1422.
81. Lund, H. "Electroorganic preparations. 13. Reduction of isonicotinic amide and related compounds". // *Acta Chem. Scand.*; **1963**; 17; 2325-2340.
82. Koppang, M. D.; Woolsey, N. F.; Bartak, D. E. "Carbon-oxygen bond cleavage reactions by electron transfer. 1. Electrochemical studies on the formation and subsequent reaction pathways of cyanoanisole radical anions". // *J. Am. Chem. Soc.*; **1984**; 106; 2799-2805.

83. Shono, T.; Matsumura, Y.; Tsubata, K.; Sugihara, Y. "Electroreductive elimination of phenolic hydroxyl groups and a new synthesis of olivetol". // *J. Org. Chem.*; **1979**; *44*; 4508-4511.
84. Santiago, E.; Simonet, J. "Cathodic cleavage of carbon-oxygen bond-II electroreduction of ethers in weakly acidic organic solvents". // *Electrochimica Acta*; **1975**; *20*; 853-856.
85. Nuntnarumit, C.; Hawley, M. D. "The effect of kinetic vs. thermodynamic acidity on the redox behavior of several 9-hydroxy-and 9-methoxyfluorenes". // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*; **1982**; *133*; 57-72.
86. Le Guyader, M; Peltier, D. "Electrochemical reduction at controlled voltage of N-substituted o-nitroanilines in acid medium". // *Bull. Soc. Chim. Fr.*; 1966; 2695-2698.
87. Andrieux, P.; Farriol, M.; Gallardo, I.; Marquet, J. "Thermodynamics and kinetics of hemolytic cleavage of carbon-oxygen bonds in radical anions obtained by electrochemical reduction of alkyl aryl esters". // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*; **2002**; *2*; 985-990.
88. Pisano, L.; Farriol, M.; Asensio, X.; Gallardo, I.; Gonzalez-Lafont, A.; Lluch, J. M.; Marquet, J. "Thermodynamics, kinetics, and dynamics of the two alternative animesolytic fragmentations of C-O bonds: an electrochemical and theoretical study". // *J. Am. Chem. Soc.*; **2002**; *124*; 4708-4715.
89. Thoruton, T. A.; Ross, G. A.; Patil, D.; Mukaida, K.; Warwick, J. O.; Woolsey, N. F.; Burtak, D.E. "Carbon-oxygen bond cleavage reactions by electron transfer. 4. Electrochemical and alkali-metal reductions of phenoxynaphtalenes". // *J. Am. Chem. Soc.*; **1989**; *14*; 2434-244.
90. Hou, Z.; Yamazaki, H.; Fujiwara, Y.; Taniguchi, H. "Stepwise and reversible cleavage of the C-O double bond of diaryl ketones by lanthanide metals". // *Organometallics*; **1992**; *11*; 2711-2714.

91. Wagenknecht, J. H.; Goodin, R. D.; Kinelin, P. J.; Woodard, F. E. "Decomposition of benzoate ester radical anions". // *J. Electrochem. Soc.*; **1984**; *131*; 1559-1565.
92. Lund, H. "Electroorganic preparations. VI. Reduction of compounds containing the azomethine group". // *Acta Chemica Scandinavica*; **1959**; *13*; 249-267.
93. Lund, H. "Electroorganic preparations. XVI. Polarography and reduction of quinazoline". // *Acta Chemica Scandinavica*; **1964**; *18*; 1984-1995.
94. Damle, M. V.; Tiwari, M.; Malphe, P. T.; Kaushai, R. "Polarographic behaviour of aldoximes in tetraalkyl halides". // *Bulletin des Societes Chimiques Belges*; **1980**; *89*; 1015-1021.
95. Soucaze-Guillos, B.; Lund, H. "Electrochemical reduction of oximes in aprotic media". // *Acta Chemica Scandinavica*; **1998**; *52*; 417-424.
96. "Organic electrochemistry". (Ed. Lund, H.; Hammerich, O.). // Marcel Dekker; New York; 1991.
97. Keck, G. E.; Wager, T. T.; McHardy, S. F. "reductive cleavage of N-O bonds in hydroxylamines and hydroxamic acid derivatives using samarium diiodide". // *Tetrahedron*; **1999**; *55*; 11755-11772.
98. Lorance, E. D.; Kramer, W. H.; Gould, I. R. "Kinetics of reductive N-O bond fragmentation: the role of a conical intersection". // *J. Am. Chem. Soc.*; **2002**; *124*; 15225-15238.
99. Kornblum, N.; Michel, R. E.; Kerber, R. C. "Chain reactions in substitution processes which proceed *via* radical-anion intermediates" // *J. Am. Chem. Soc.*; **1966**; *88*; 5662-5663.
100. Costenin, C.; Robert, M.; Saveant, J.-M. "Fragmentation of aryl-halide π anion radicals. Bending of the cleaving bond and activation vs driving force relationships". // *J. Am. Chem. Soc.*; **2004**; *126*; 16051-16057.
101. Beratan, D. N.; Onuchic, J. N.; Winkler, I. R.; Gray, H. B. "Electron-tunneling pathways in proteins". // *Science*; **1992**; *258*; 1740-1741.

102. “Электрохимические реакции в неводных системах” (Манн, Ч.; Барнес, К.) // М; *Химия*; **1974**.
103. Lund, H.; Doupeux, H.; Michel, M. A.; Mousset, G. A.; Simonet, J. “Couple cathodique de liaisons carbone-oxygene - I. Reduction electrochimique d'alcools insatures application a la reduction tetraelectronique de certaines cetones en carbures”. // *Electrochim. Acta*; **1974**; 19; 629-637.
104. “Carbanion chemistry: structures and mechanisms” (Eds.: Buncl, E.; Dust, M.) // Washington DC; American Chemical Society; **2003**.
105. Bordwell, F. G. “Equilibrium acidities in dimethyl sulfoxide solution”. // *Acc. Chem. Res.*; **1988**; 21; 456-463.
106. Zhang, X. M. “From equilibrium acidities to radical stabilization energies”. // *Acc. Chem. Res.*; **1993**; 26; 510-517.
107. Facchetti, A.; Streitwieser, A. “Ion pair first and second acidities of some β -diketones and aggregation of their lithium and cesium enolates in THF”. // *J. Org. Chem.*, **2004**; 69; 8345-8355.
108. Streitwieser, A. “Ion pair aggregates and reactions; experiment and theory”. // *J. Mol. Model.*; **2006**, 12, 673-680.
109. Thompson, C. M. “*Dianion chemistry in organic synthesis*”. // Boca Raton: CRC Press; **1994**.
110. René, A.; Evans, D. H. “Electrochemical reduction of some *o*-quinone anion radicals: why is the current intensity so small?”. // *J. Phys. Chem. C*; **2012**, 116, 14454–14460.
111. Zuman, P.; Szafranski, W. “Ultraviolet spectra of hydroxide, alkoxide, and hydrogen sulfide anions”. // *Anal. Chem.*; **1976**; 48; 2162-2163.
112. Evans, A. G.; Evans, J. C.; Emes, P. J.; Haider, S. I. “Reactions of radical anions. Part XI. Radical anions of substituted fluorenones”. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*; **1974**; 1121-1125.
113. Stratakis, M.; Streitwieser, A. “Carbon acidity. 85. Ion pair acidities of 9,9'-bifluorenyl in THF: pK₂ is lower than pK₁”. // *J. Org. Chem.*; **1993**; 58; 1989-1990.

114. Ebersson, L.; Blum, Z.; Helgée, B.; Nyberg, K. “Radical ion reactivity – I. Application of dewar-zimmerman rules to certain reactions of radical anions and cations”. // *Tetrahedron*; **1978**; 34; 731-739.
115. “Cathodic reduction of nitro and related compounds”(Ed. Lund, H.; Hammerich, O.). // Marcel Dekker, New York, **2001**.
116. Heyrovsky, M.; Vavicka, S.; Holleck, L.; Kastening, B. “Einflüsse der protonierung und der selbstinhibition im elektrochemischen verhalten von phenylhydroxylamin”. // *J. Electroanal. Chem.*; **1970**; 26; 399–408.
117. Syroeshkin, M.A.; Mendkovich, A.S.; Mikhailchenko, L.V.; Rusakov, A.I.; Gulytai, V.P. “Self-protonation upon the electroreduction of 2- and 4-nitrophenylhydroxylamines in aprotic media”. // *Mendeleev Commun.*; **2009**; 19; 258–259.
118. Mendkovich, A. S.; Syroeshkin, M. A.; Mikhailchenko, L. V.; Mikhailov, M. N.; Rusakov, A. I. ; Gul'tyai, V. P. “Integrated study of the dinitrobenzene electroreduction mechanism by electroanalytical and computational methods”. // *Internat. J. Electrochem.*; **2011**, 2011; Article ID 34604.
119. Syroeshkin, M.A.; Mendkovich, A.S.; Mikhailchenko, L.V.; Rusakov, A.I.; Gulytai, V.P. “Self-protonation upon the electroreduction of 2- and 4-nitrophenylhydroxylamines in aprotic media”. // *Mendeleev Commun.*; **2009**;19; 258–259.
120. Amatore, C.; Capobianco, G; Farnia, G.; Sandona, G.; Saveant, J.-M.; Severin, M. G.; Vianello, E. “Kinetics and mechanism of self-protonation reactions in organic electrochemical processes”. // *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**; 107; 1815-1824.
121. Mendkovich, A. S.; Hammerich, O.; Rubinskaya, T. Ya.; Gulytai, V. P. “Self-protonation reaction of simple aromatic carboxylic acids during voltammetric reduction in dimethyl sulfoxide”. // *Acta Chem. Scand.*; **1991**; 45; 644-651.
122. Bordwell, F. G.; Liu, W.-Z. “Solvent effects on homolytic bond dissociation energies of hydroxylic acids”. // *J. Am. Chem. Soc.*; **1996**; 118; 8777-8781.

123. Bordwell, F. G.; Zhang, X.-M.; Cheng, J.-P. "Bond dissociation energies of the nitrogen-hydrogen bonds in anilines and in the corresponding radical anions. Equilibrium acidities of aniline radical cations". // *J. Org. Chem.*; **1993**; 58; 6410-6416.
124. Olmstead, W. N.; Margolin, Z.; Bordwell, F. G. "Acidities of water and simple alcohols in dimethyl sulfoxide solution". // *J. Org. Chem.*; **1980**; 45; 3295-3299.
125. Boche, G.; Meier, C.; Kleemiss, W. "Hydrazines and azo compounds from O diphenylphosphinoyl arylhydroxylamines". // *Tetrahedron Lett.*; **1988**; 29; 1777-1779.
126. Boche, G.; Sommerlade, R. H.; Bosold, F. "N-Aryl-O-(diphenylphosphinoyl)hydroxylamine: elektrophile aminierung von aminen zu hydrazinen; zur cancerogenität aromatischer amine". // *Angew. Chem.*; **1986**; 98; 563-564.
127. Boche, G.; Bosold, F.; Schroder, S. "N-Aryl-O-acylhydroxylamine: herstellung durch O-acylierung oder N O-umacylierung und umsetzung mit aminen; modellreaktionen für schlüsselschritte im zusammenhang mit der carcinogenität aromatischer amine". // *Angew. Chem.*; **1988**; 100; 965-966.
128. Syroeshkin, M.A.; Mikhailov, M. N.; Mendkovich, A.S.; Rusakov, A.I. "On the multiplicity of cathodically generated dianions of dinitrobenzenes". // *Russ. Chem. Bull.Int. Ed.*; **2009**; 1; 41-46.
129. Isse, A.A.; Berzi, G.; Falciola, L.; Rossi, M.; Mussini, P. R.; Gennaro, A. "Electrocatalysis and electron transfer mechanisms in the reduction of organic halides at Ag". // *J. Appl. Electrochem.*; **2009**; 39; 2217-2225.
130. Janiszewska, A. M.; Grzeszczuk, M. "Mechanistic – kinetic scheme of oxidation/reduction of TEMPO involving hydrogen bonded dimer. RDE probe for availability of protons in reaction environment". // *Electroanalysis*; **2004**; 16; 1673-1681.
131. "Electrochemical methods: fundamentals and applications" (Eds. Bard, A.J.; Faulkner, L.R.). // Wiley; New York; **1980**.

132. Syroeshkin, M. A.; Mikhalchenko, L. V.; Leonova, M. Yu.; Mendkovich, A.S.; Rusakov, A. I.; Gul'tyai, V. P. "Electrochemically initiated transformation of 4-nitrophenylhydroxylamine into 4,4'-dinitroazobenzene". // *Mendeleev Commun.*; **2011**; 21; 26-28.
133. Luzzio, F. A. "The Henry reaction: recent examples". // *Tetrahedron*; **2001**; 57; 915-945.
134. Ono, N. "The nitro group in organic synthesis", Wiley-VCH: New York, **2001**.
135. Sasai, H.; Itoh, N.; Suzuki, T.; Shibasaki, M. "Catalytic asymmetric nitroaldol reaction: An efficient synthesis of (S)-propranolol using the lanthanum binaphthol complex". // *Tetrahedron Lett.*; **1993**; 34; 855-858.
136. Sasai, H.; Yamada, Y.M.A; Suzuki, T.; Shibasaki, M. "Syntheses of (S)-(-)-pindolol and [3'-¹³C]-(R)-(-)-pindolol utilizing a lanthanum-lithium-(R)-BINOL ((R)-LLB) catalyzed nitroaldol reaction". // *Tetrahedron*; **1994**; 50; 12313-12318.
137. Hanessian, S.; Kloss, J. "Total synthesis of biologically important amino sugars via the nitroaldol reaction". // *Tetrahedron Lett.*; **1985**; 26; 1261-1264.
138. Rizzacasa, M.A.; Sargent M.V. "Synthetic approaches to the alkaloids of the ancistrocladaceae: (-)-O-methylancistrocladine and (+)-O-methylhamatine". // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*; **1990**; 12; 894-896.
139. Heffner, R.J.; Jiang, J.; Jouillie, M.M. "Total synthesis of (-)-nummularine F". // *J. Am. Chem. Soc.*; **1992**; 114; 10181-10189.
140. Yuruev, R.; Purkarthofer, T.; Gruber, M.; Griengl, H.; Liese, A. "Kinetic studies of the asymmetric Henry reaction catalyzed by hydroxynitrile lyase from *Hevea brasiliensis*". // *Biocatal. Biotransform.*; **2010**; 28; 348-356.
141. Langermann, J.; Nedrud, D.M.; Kazlauskas, R.J. "Increasing the reaction rate of hydroxynitrile lyase from *Hevea brasiliensis* toward Mandelonitrile by copying active sites residues from an esterase that accepts aromatic esters". // *Chem. Bio. Chem.*; **2014**; 15; 1931-1938.

142. Saraswat, A.; Sharma, L. K.; Singh, S.; Siddiqui, I. R.; Singh, R. K. P. "Chemoselective Henry reaction catalyzed by electro-generated base". // *Res. Chem. Intermed.*; **2013**; 39; 1393-1399.
143. Elinson, M. N.; Ilovaisky, A. I.; Merkulova, V. M.; Barba, F.; Batanero, B. "Electrochemically induced Henry reaction of nitromethane and carbonyl compounds". // *Tetrahedron*; **2008**; 64; 5915-5919.
144. Palomo, C.; Oiarbide, M.; Laso, A. "Recent advances in the catalytic asymmetric nitroaldol (Henry) reaction". // *Eur. J. Org. Chem.*; **2007**; 2007; 2561-2574.
145. Olmstead, W. N.; Margolin, Z.; Bordwell, F. G. "Acidities of water and simple alcohols in dimethyl sulfoxide solution". // *J. Org. Chem.*; **1980**; 45; 3295-3299.
146. Bordwell, F. G.; Branca, J. C.; Hughes, D. L.; Olmstead, W. N. "Equilibriums involving organic anions in dimethyl sulfoxide and N-methylpyrrolidin-2-one: acidities, ion pairing, and hydrogen bonding". // *J. Org. Chem.*; **1980**; 45; 3305-3313.
147. Fawcett, W. R.; Lasia, A. "The electroreduction of aromatic aldehydes in aprotic solvents". // *Can. J. Chem.*; **1981**; 59; 3256-3260.
148. Лейбзон, В. Н.; Мендкович, А. С.; Климова, Т. А.; Краюшкин, М. М.; Майрановский, С. Г.; Новиков, С. С.; Севостьянова, В. В. "Электрохимический синтез и механизм полярографического восстановления 3,7-динитроадамантиана". // Тезисы докладов V Всесоюзного совещания по химии нитросоединений; Москва: Наука; **1974**; 51.
149. Лейбзон, В. Н.; Мендкович, А. С.; Майрановский, С. Г.; Климова, Т. А. "Эффект больших заполнений и аномальный механизм электровосстановления нитропроизводных адамантана и нитроадамантиана". // Тезисы докладов VI Всесоюзного совещания по полярографии "Новости полярографии"; Рига: Зинатне; **1975**; 21-22.

150. Leibzon, V.; Mendkovich, A.; Klimova, T.; Krayuskin, M.; Mairanovskii, S.; Novikov, S.; Sevastyanova, V. "electrochemical cyclization of 3,7-dibromo-3,7-dinitrobicyclo [3, 3, 1] nonane". // *Soviet Electrochemistry*; **1975**; 11(2); 330-330.
151. Hoffmann, A. K.; Feldman, A. M.; Gelblum, E.; Hodgson, W. G. "Mechanism of the formation of di-t-butylnitroxide from t-nitrobutane and sodium metal". // *J. Am. Chem. Soc.*; **1968**; 86; 639-646.
152. Sayo, H.; Tsukitani, Y.; Masui, M. "Controlled potential electrolysis –XIII. Polarographic behavior and controlled potential electrolyses in acetonitrile of several aliphatic tertiary nitro compounds". // *Tetrahedron*; **1968**; 24; 1717-1726.
153. Sayo, M.; Masui, M. "Controlled potential electrolysis –XIV*. Electron spin resonance spectra of free radicals generated electrochemically from several aliphatic tertiary nitro compounds". // *Tetrahedron*; **1968**; 24; 5075-5079.
154. Bordwell, F. G. "Equilibrium acidities in dimethyl sulfoxide solution". // *Acc. Chem. Res.*; **1988**; 21; 456-463.
155. Macias-Ruvalcaba, N. A.; Evans, D. H. "Study of the effects of ion pairing and activity coefficients on the separation in standard potentials for two-step reduction of dinitroaromatics". // *J. Phys. Chem. B.*; **2005**; 109; 14642-14647.
156. Tsierekzos, N. G. "Cyclic voltammetric studies of ferrocene in nonaqueous solvents in the temperature range from 248.15 to 298.15 K". // *J. Solution. Chem.*; **2007**; 36; 289-302.
157. Kuhn, R.; Weygand, F. "p- und o-Nitro-phenylhydroxylamin". // *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*; **1936**; 69; 1969-1974.
158. Brand, K. "Die partielle reduction aromatischer dinitro- und polynitroverbindungen auf electrochemischem wege. I. Mittheilung". // *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*; **1905**; 4; 4006-4015.
159. Mendkovich, A. S.; Syroeshkin, M. A.; Mikhilchenko, L. V.; Mikhailov, M. N.; Rusakov, A. I. ; Gul'tyai, V. P. "Integrated study of the dinitrobenzene

- electroreduction mechanism by electroanalytical and computational methods”. // *Internat. J. Electrochem.*; **2011**, 2011; Article ID 346043.
160. Sokolov, A.V.; Popov, S.V.; Pliss, E.M.; Loshadkin, D.V.; *Kinetika* **2012**, RF State registration number 2013612187.
161. Syroeshkin, M.A.; Mendkovich, A.S.; Mikhal'chenko, L.V.; 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**; 58; 1688-1693.
162. Peover, M.E.; Powell, J.S. “Dependence of electrode kinetics on molecular structure nitro-compounds in dimethylformamide”. // *J. Electroanal. Chem.*; **1969**; 20; 427–433.
163. Becke, A. D. “Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange”. // *J. Chem. Phys.*; **1993**; 98; 5648-5652.
164. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density”. // *Phys. Rev.*; **1988**; 37; 785–789.
165. Vosko, S.H.; Wilk, L.; Nusair, M. “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis”. // *Can. J. Phys.*; **1980**; 58; 1200–1211.
166. Михайлов, М. Н.; Чувылкин, Н. Д.; Мишин, И. В.; Кустов, Л. М. “О возможности отрыва атомарного водорода при захвате электрона брэнстедовским центром в цеолитах” // *Журн. физ. Химии*; **2009**; 83; 868-872.
167. Tomassi, J.; Persico, M. “Molecular interactions in solution: an overview of methods based on continuous distributions of the solvent” // *Chem. Rev.*; **1994**; 94; 2027-2094.
168. Cancès, E.; Mennucci, B.; Tomassi, J. “A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics”. // *J. Chem. Phys.*; **1997**; 107; 3032-3041.

169. Barone, V.; Cossi, M. "Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model". // *J. Phys. Chem. A.*; **1998**; *102*; 1995-2001.
170. Scalmani, G.; Frisch, M. "Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. I. General formalism". // *J. Chem. Phys.*; **2010**; *132*; 110-114.
171. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, Jr. T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. GAUSSIAN 03; Revision B.03; Gaussian, Inc.; Pittsburgh (PA); **2003**.
172. Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H.P.; Izmaylov, A.F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J.L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J.A.; Peralta, Jr. J.E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J.J.; Brothers, E.; Kudin, K.N.; Staroverov, V.N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A; Burant, J.C.; Iyengar, S.S.;

Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J.M.; Klene, M.; Knox, J.E.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Martin, R.L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V.G.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Farkas, O.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.; Cioslowski, D.J. Fox. GAUSSIAN 09 ; Revision A.02 ; Gaussian Inc.; Wallingford CT; **2009**.

173. Glendending, E.D.; Reed, A.E.; Carpenter, J.E. et al.; GAUSSIAN NBO; Version 3.1; Gaussian Inc.; Pittsburgh (PA); **2003**.