

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Секция электрохимии Научного совета по физической химии РАН

Учреждение Российской академии наук  
«Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского»

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тамбовский государственный технический университет»

Российский фонд фундаментальных исследований

# **НОВОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ 2010**

**XVII СОВЕЩАНИЕ  
ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ**

Тезисы докладов



---

Тамбов  
Издательство ГОУ ВПО ТГТУ  
2010

УДК 541.13  
ББК Г57  
Н761

Редакционная коллегия:

Доктор химических наук, профессор В. П. Гулять  
Доктор химических наук, профессор А. Б. Килимник  
Доктор физико-математических наук А. Г. Кривенко

Н761      Новости электрохимии органических соединений 2010.  
XVII Всероссийское совещание по электрохимии органических  
соединений с международным участием : тез. докл. / ред. кол.  
В. П. Гулять, А. Б. Килимник, А. Г. Кривенко. – Тамбов :  
Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. – 172 с. – 150 экз.  
ISBN 978-5-8265-0928-9

Представлены тезисы докладов по следующим проблемам  
электрохимии: механизмы электродных реакций органических,  
элементарноорганических и металлокомплексных соединений;  
электрохимический синтез; электрохимия полимеров и наноразмерных  
систем; экологические и прикладные аспекты электрохимии  
органических соединений.

Предназначены для ученых, инженеров, аспирантов,  
магистрантов и студентов, специализирующихся в области  
электрохимии органических соединений.

УДК 541.13

ББК Г57

ISBN 978-5-8265-0928-9

*Сборник подготовлен по материалам, представленным  
в электронном варианте, и сохраняет авторскую редакцию*

© Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тамбовский государственный технический  
университет» (ГОУ ВПО ТГТУ), 2010

Научное издание

НОВОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИИ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
2010

XVII СОВЕЩАНИЕ  
ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ

Тезисы докладов

Редактор З.Г. Чернова  
Инженер по компьютерному макетированию Т.Ю. Зотова

Подписано в печать 21.06.2010  
Формат 60 × 84/16. 10,0 усл. печ. л. Тираж 150 экз. Заказ № 354

Издательско-полиграфический центр ГОУ ВПО ТГТУ  
392000, Тамбов, ул. Советская, 106, к. 14

# ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

УДК 001:311

## К 50-ЛЕТИЮ СОВЕЩАНИЙ ЭХОС

А. П. Томилов, В. П. Гулятьев\*

ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт  
органической химии и технологии»,  
Россия, г. Москва, [v402t@post.ru](mailto:v402t@post.ru)

\*Учреждение Российской академии наук  
«Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского»,  
Россия, г. Москва, [guvp@ioc.ac.ru](mailto:guvp@ioc.ac.ru)

Первое организационное совещание ЭХОС состоялось в Институте электрохимии АН СССР (Москва) по инициативе академика А. Н. Фрумкина 27 июня 1958 года, где обсуждалась перспектива проведения исследовательских работ в области электрохимии органических соединений (эхос) и было решено проводить подобные встречи регулярно. Если первые совещания проводились ежегодно, то впоследствии стали проводиться раз в 4–5 лет. По мере того, как круг участников расширялся, они стали проводиться в других городах, в которых возникли самостоятельные научные центры, работающие в этой области. С момента первого совещания прошло более 50 лет. За прошедшее время состоялись 16 совещаний. В связи с быстрым ростом объема обсуждаемой научной информации, начиная с VII совещания, состоявшегося в Казани, начали выпускаться сборники научных докладов серии «Прогресс электрохимии органических соединений». Впоследствии материалы ЭХОС стали публиковаться в специальных выпусках журнала «Электрохимия».

На VII совещании было высказано пожелание, для пропаганды данной области знаний, в период между совещаниями ЭХОС проводить *школы* по отдельным разделам органической электрохимии. На базе Новочеркасского политехнического института по инициативе В. А. Смирнова в 1972 году была проведена первая школа под Майкопом. Школа прошла успешно, что послужило основанием в дальнейшем проводить такие школы регулярно. Достаточно длительный период времени они пользовались не меньшим успехом, чем совещания ЭХОС. До 1993 г. было проведено шесть школ.

Вплоть до последнего десятилетия прошлого столетия были проведены значимые исследования, имеющие как теоретическое, так и практическое значение, а интерес к органической электрохимии неуклонно возрастал. Однако к концу 90-х годов по известным причинам научным исследованиям и в этой области был нанесен непоправимый ущерб. Существенно снизилось и количество участников совещания ЭХОС. Положение стало выправляться только с 2006 г. (XVI-е совещание в г. Новочеркасске).

### Совещания ЭХОС, проведенные в период 1958 – 2010 гг.

| Номер | Год  | Город        | Количество тезисов | Количество авторов |
|-------|------|--------------|--------------------|--------------------|
| I     | 1958 | Москва       | –                  | –                  |
| II    | 1959 | Москва       | 25                 | 53                 |
| III   | 1960 | Москва       | 23                 | 42                 |
| IV    | 1962 | Москва       | 43                 | 70                 |
| V     | 1965 | Москва       | 65                 | 89                 |
| VI    | 1968 | Москва       | 68                 | 163                |
| VII   | 1970 | Казань       | 158                | 47                 |
| VIII  | 1973 | Рига         | 132                | 36                 |
| IX    | 1976 | Тула         | 94                 | 203                |
| X     | 1980 | Новочеркасск | 226                | 426                |
| XI    | 1986 | Львов        | 320                | 605                |
| XII   | 1990 | Караганда    | 249                | 511                |
| XIII  | 1994 | Тамбов       | 160                | 480                |
| XIV   | 1998 | Новочеркасск | 123                | 288                |
| XV    | 2002 | Астрахань    | 98                 | 228                |
| XVI   | 2006 | Новочеркасск | 130                | 390                |
| XVII  | 2010 | Тамбов       | 108                | 204                |

## Публикации по материалам ЭХОС

Сборники серии «Прогресс электрохимии органических соединений»:

1. Прогресс электрохимии органических соединений / отв. ред. А. Н. Фрумкин, А. Б. Эршлер. – М. : Наука, 1969. – 383 с.
2. Электросинтез и механизм органических реакций / отв. ред. А. Н. Фрумкин, Л. Г. Феокистов. – М. : Наука, 1973. – 289 с.
3. Электросинтез и биоэлектрохимия / отв. ред. А. Н. Фрумкин, Я. П. Страдынь, Л. Г. Феокистов. – М. : Наука, 1975. – 340 с.
4. Электрохимия мономеров / отв. ред. Л. Г. Феокистов. – М. : Наука, 1980. – 326 с.
5. Ион-радикалы в электродных процессах / отв. ред. А. П. Томилов. – М. : Наука, 1983. – 334 с.
6. Электросинтез. Электродные реакции с участием органических соединений / отв. ред. А. П. Томилов. – М. : Наука, 1990. – 246 с.

Спецвыпуски и тематические выпуски журналов:

7. Проблемы электрохимии органических соединений, Итоги науки и техники, Серия Электрохимия. – М. : ВИНТИ, 1993. – Т. 39. – 224 с.
8. Электрохимия. – 1996. – Т. 32. – № 1; 2000. – Т. 36. – № 2; 2003. – Т. 39. – № 11; 2007. – Т. 43. – № 10–11; Российский химический журнал. – 2005. – Т. 49. – № 5.
9. Электрохимия органических соединений в начале XXI века / ред. В. П. Гулять, А. Г. Кривенко, А. П. Томилов. – М. : Спутник, 2008. – 578 с.

УДК 699+546

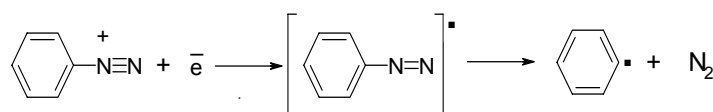
## СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ПОЛИАНИЛИНА

Е. П. Ковальчук, А. П. Томилов, Я. С. Ковалышин

Львовский национальный университет им. И. Франко  
Украина, г. Львов, [kovalch@franko.lviv.ua](mailto:kovalch@franko.lviv.ua)

Интерес к нанотехнологиям обусловлен уникальными свойствами наночастиц углерода: фуллеренов и углеродных нанотрубок (УНТ). Другой класс наноструктурированных веществ охватывает полимеры с собственной электронной проводимостью. Сочетание этих двух компонентов в одном композите позволяет создавать наноструктуры, обладающие комплексом полезных физико-химических свойств. Нанодизайн структур УНТ-электропроводящий полимер представляет фундаментальную проблему, определяющую развитие хемо- и биосенсорики, электрохимических актуаторов, устройств накопления электрической энергии, квантовых проводников, оптоэлектроники. Принципиальным в стратегии формирования композитов является совместимость компонентов. Взаимодействие между частицами благоприятствует равномерному распределению частиц наполнителя в полимерной матрице и предотвращает расслоение.

Цель настоящего сообщения – электрохимический синтез композитов, в которых полимерным связующим является полианилин (ПАН), а наполнителем – многостенные УНТ. Электрохимический синтез ПАН происходит за счет окисления анилина в области потенциалов 0,8...1,2 В (отн. нас. AgCl/Ag электрода) и последующего удлинения – роста полимерной цепи. Активными центрами при этом являются электрохимически образованные катион-радикалы анилина. На основании анализа данных атомно-силовой микроскопии по морфологии покрытий был выбран потенциодинамический режим электролиза. Полианилиновые слои, сформированные на платиновом электроде в потенциодинамическом режиме, наиболее структурно однородны. Более того, потенциодинамическим сканированием потенциала можно контролировать толщину покрытия и окислительно-восстановительную активность ПАН. По изменению величины токов окисления/восстановления можно достоверно судить о совместимости компонентов композиции. Эффект УНТ в композите можно существенно повысить путем химической прививки функциональных групп к боковым стенкам УНТ. В качестве модификатора нами выбран фенилдиазоний тетрафторборат. Фенилдиазониевый катион легко восстанавливается по месту диазогруппы согласно схеме



Первично образованные диазениевые радикалы затем диспропорционируют с отщеплением молекулы азота. Высокореакционные фенильные радикалы взаимодействуют с активными центрами на внешней поверхности УНТ с

образованием фениленового поверхностного слоя.

В гетероструктуре поверхностного слоя полианилин + УНТ последние играют роль электронного переносчика между редокс-центрами полианилина и электродом. В присутствии наполнителя полианилиновые цепи становятся менее скрученными и число контактов редокс-центров ПАН с УНТ увеличивается, вследствие чего увеличиваются токи окисления-восстановления в ~30 раз по сравнению с ненаполненным ПАН и в ~10 раз с наполненным немодифицированными УНТ (1 цикл сканирования потенциала). В такое же число раз увеличивается чувствительность амперометрического pH сенсора на соответствующих платформах. Эффект модификации УНТ также изменяет химический состав композитного покрытия и его термическую устойчивость, что следует из данных термостимулированной десорбции. Наименьшая стабильность наблюдается для полианилинового покрытия, поскольку ему соответствует наибольшая интенсивность пиков десорбции фрагментов с массовыми числами 22 и 38. Продукты десорбции с массовыми числами 42 и 57 появляются лишь для композитов ПАН + УНТ и ПАН + мод. УНТ, соответственно.

Таким образом, введение в полианилиновую матрицу УНТ увеличивает на порядок токи окисления-восстановления ПАН, повышает термическую устойчивость и изменяет химический состав композиционного покрытия.

УДК 544.651.13

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА

А. Г. Кривенко

Институт проблем химической физики РАН  
Россия, г. Черноголовка, krivenko@icp.ac.ru

Проведен анализ большого массива литературных данных по исследованию электрохимического поведения электродов, состоящих из наноструктур углерода (одно- и многостенных нанотрубок, нанобумаги, нановолокон и т.д.), либо традиционных или наноструктурированных металлических электродов, модифицированных такими структурами. Сделан вывод, что использование в качестве электродов углеродных и металлических наноструктур изменяет не только количественные характеристики электродных процессов вследствие их аномально высокой удельной поверхности, но и качественные характеристики, такие как перенапряжение электровосстановления и окисления деполяризаторов или потенциалы редокс-реакций. Предполагается, что эти эффекты обусловлены либо наличием на поверхности использованных углеродных электродов участков большой кривизны (краевые и плоскостные дефекты, открытые концы нанотрубок и т.д.), либо наличием на поверхности электрода наноразмерных металлических кластеров. Последнее фактически означает наличие зависимости величины константы скорости электронного переноса от кривизны поверхности электрода на границе с электролитом. Существование этого размерного эффекта имеет принципиальное значение для развития теоретических представлений о переносе электрона – элементарном акте любой электродной реакции. В то же время, независимо от физической природы эффекта облегчения электронного переноса на элементах поверхности высокой кривизны, такой путь проведения электродных реакций открывает широкие возможности по управлению ходом электродного процесса путем изменения морфологии электрода, что имеет несомненный практический интерес, так как позволяет обойти потенциалопределяющую гетерогенную реакцию переноса первого электрона путем прямого (восстановление) либо обратного (окисление) подбарьерного переноса электронов между реакционным центром и наноструктурированным электродом различной природы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-03-00598).*

УДК 541.138

## ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ В КАТАЛИЗЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗЕ – ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Т. В. Магдесиева

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,

Химический факультет

Россия, г. Москва, tvn@org.che.msu.ru

Требования, предъявляемые к современным катализаторам, становятся все более жесткими. Они должны обладать высокой активностью и стереоселективностью, быть способны к рециклизации, соответствовать требованиям «зеленой химии» и др. Основой для создания таких каталитических систем могут служить различные типы полимеров. Полимеры менее дороги и в целом более технологичны, чем неорганические кристаллические материалы, и предоставляют уникальную возможность сочетать в одном материале высокие термомеханические и каталитические свойства. Варьирование строения полимерной цепи

позволяет осуществлять «тонкую настройку» необходимых параметров и свойств, создавая предпосылки для получения материалов с заданными свойствами. Для использования в электрокатализе полимер должен обладать достаточной проводимостью. Это может быть электронная проводимость, свойственная электропроводящим полимерам, или прыжковая редокс-проводимость, которой обладают редокс-полимеры. Полимеры могут служить также в качестве стабилизаторов наночастиц металла, предотвращая их агломерацию и делая активными в катализе.

В докладе будут обсуждены вопросы направленного создания эффективных каталитических систем на основе металлополимеров, что требует изучения их редокс-свойств и областей редокс-активности. Будут рассмотрены примеры использования электропроводящих полимеров и редокс-полимеров для иммобилизации ионов металлов и металл-содержащих групп, активных в катализе и электрокатализе. Особое внимание будет уделено новым Cu, Pd, Ni-содержащим полимерным системам (в том числе и наноразмерным), обладающим высокой каталитической активностью в реакциях окислительного характера и процессах создания C–C связи. Использование воды вместо традиционных органических растворителей делает их особенно привлекательными для «зеленой химии».

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 08-03-00142).*

УДК 541.138;541

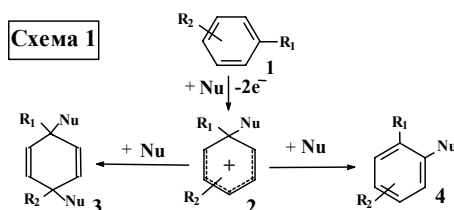
## РЕАКЦИИ АНОДНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

В. А. Петросян

Учреждение Российской академии наук  
«Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского»,  
Россия, г. Москва, [petros@ioc.ac.ru](mailto:petros@ioc.ac.ru)

Реакции анодного замещения являются основным методом функционализации аренов и представляют важную область органического электросинтеза. Использование различных нуклеофилов привело к разнообразным процессам функционализации. Исследования, проведенные в нашей лаборатории<sup>1–7</sup>, добавили к их числу электрохимическое полинитроалкилирование, тиоцианирование и азолирование аренов.

Несмотря на большой объем исследований в области реакций анодного замещения аренов, отсутствовал подход, позволяющий описать их закономерности с позиций единого механизма. До сих пор этот процесс описывали механизмом (схема 1), протекающим через стадии **1**→**2**→**4**, либо через стадии **1**→**2**→**3** в зависимости от природы образующихся продуктов, причем факт промежуточного образования катиона аренония **2** в основном постулировался. Проведенный нами комплекс исследований по анодной функционализации позволил решить эту задачу. Установлен ряд фактов, ранее ускользнувших от внимания исследователей.



<sup>1</sup> Петросян В. А., Бурасов А. В., Вахотина Т. С. // Известия АН. Сер. Химия. 2005. С. 1166.

<sup>2</sup> Петросян В. А., Вахотина Т. С., Бурасов А. В. // Известия АН. Сер. Химия. 2005. С. 1534.

<sup>3</sup> Петросян В. А., Бурасов А. В. // Известия АН. Сер. Химия. 2007. С. 2101.

<sup>4</sup> Петросян В. А., Бурасов А. В. // Известия АН. Сер. Химия. 2008. С. 285.

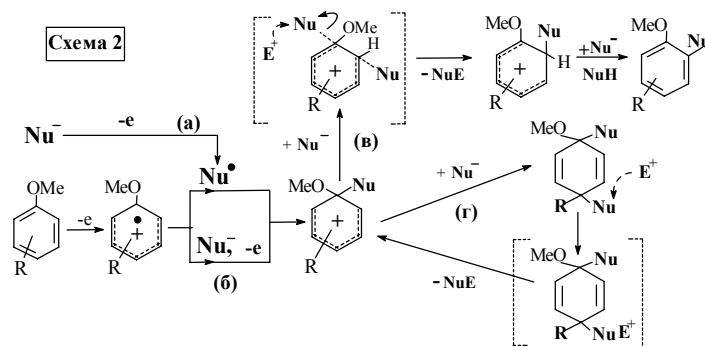
<sup>5</sup> Alexandr V. Burasov, Vladimir A. Petrosyan. // Mendeleev Commun. 2008. № 5. P. 196.

<sup>6</sup> Бурасов А. В., Петросян В. А. // Известия АН. Сер. Химия. 2008. С. 1296.

<sup>7</sup> Бурасов А. В. «Катионы аренония – ключевые интермедиаты анодной функционализации аренов азолами и другими нуклеофилами: автореф. ... дис. канд. хим. наук. М.: ИОХ РАН, 2008.

Так, хотя единичные случаи образования продуктов типа **3** (например, при метоксилировании 1,4-диметоксибензола) были отмечены, однако до сих пор не обращалось внимания на конкурентный характер превращений **2**→**4** и **2**→**3**; на способность электрофильных компонентов среды содействовать отщеплению нуклеофильной функции продукта **3**, делая превращение **2** в **3** обратимым, а также на способность **3**, под действием этих компонентов, превращаться в **4** по ходу электролиза. Совокупность полученных результатов исследований позволила заключить, что схема 1 представляет стадии единого механизма.

Анализ литературных и полученных нами данных позволил сделать еще один шаг в развитии представлений о механизме замещения, выделив 2 группы реакций. К одной отнесена функционализация нуклеофилами, окисляющимися легче аренов (такой процесс обычно реализуется в случае, когда потенциал электролиза выше или равен потенциалу окисления арена), к другой – функционализацию нуклеофилами окисляющимися труднее арена (в этом случае анодное замещение можно реализовать не контролируя потенциал анода).



В результате предложен общий механизм реакций анодного замещения (схема 2). Согласно этой схеме, образующийся при окислении арена катион-радикал взаимодействует либо с радикалом  $\text{Nu}^\bullet$  (маршрут а), образующимся из легкоокисляемого нуклеофила, превращаясь в катион аренония *ipso*-типа, либо (маршрут б) взаимодействует непосредственно с трудноокисляемым нуклеофилом, образуя радикал-аддукт, окисление которого приводит к тому же катиону аренония.

Следует подчеркнуть, что по строению катион аренония эквивалентен комплексу Уэлланда. Отсюда вытекает необычность рассматриваемого процесса, а именно: **анодное ароматическое замещение в присутствии нуклеофилов** протекает через **ключевой интермедиат электрофильного ароматического замещения**. В связи с этим проведено сопоставление данных по анодному замещению аренов с данными по нуклеофильному и электрофильному ароматическому замещению.

УДК 541.138:547.1'13

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ $\pi$ -КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МЕДИ

В. Л. Широкий, Д. А. Рудаков, Н. Н. Костюк, В. И. Поткин

Институт физико-органической химии НАН Беларуси  
Беларусь, г. Минск, [shirokii@ifoch.bas-net.by](mailto:shirokii@ifoch.bas-net.by)

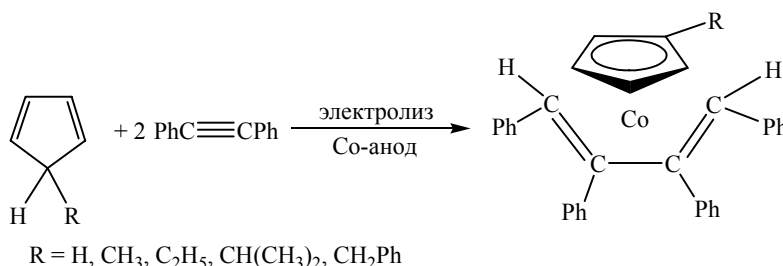
Металлоорганические соединения, в частности,  $\pi$ -комплексы переходных металлов находят все более широкое применение в различных областях народного хозяйства: в гомогенном катализе, для получения металлических и оксидометаллических покрытий, в качестве регуляторов горения топлив, добавок к полимерным материалам, для медицинских целей, и т.д. Поэтому важной задачей является разработка удобных, технологичных способов их получения. Перспективным и экологически чистым является электрохимический способ получения  $\pi$ -комплексов переходных металлов, заключающийся в электролизе СН-кислот с использованием соответствующих анодов.

Электролизом цикlopentadiена, алкил-, бензилциклопентадиенов и инденов с использованием анодов из железа и кобальта нами получены с высоким выходом бисциклопентадиенильные и бисинденильные производные этих металлов.

При электролизе дифенилфульвена на железном и кобальтовом анодах с практически количественным выходом получены дибензгидрициклопентадиенильные производные железа и кобальта.

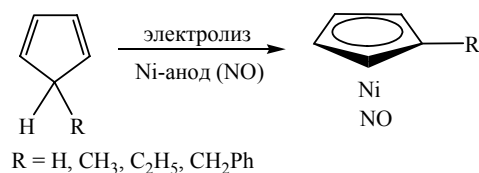
Совместным электролизом инденов и цикlopentadiенов на железном аноде удалось получить смешанные инденилциклопентадиенильные производные железа.

Электролиз смеси цикlopentadiенов и толана в мольном соотношении 1:2 на кобальтовом аноде приводил к образованию цикlopentadiенилтетрафенилбутadiеновых комплексов кобальта. Те же целевые продукты получают при использовании вместо толана дибромстильбена.

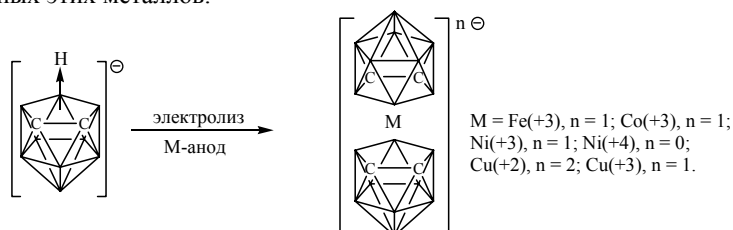




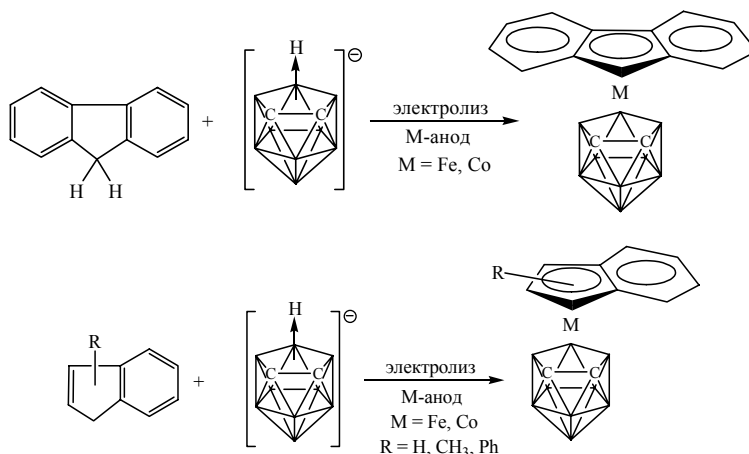
При электролизе производных цикlopentadiена на никелевом аноде в атмосфере окиси азота происходит образование соответствующих комплексов  $\pi$ -циклопентадиенилнитрозилникеля.



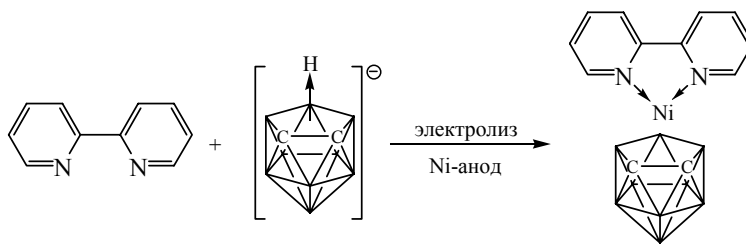
Проведение электролиза 7,8-дикарбадодекагидроундекабората калия в растворе диметилсульфоксида в присутствии бромида натрия с использованием анодов из железа, кобальта, никеля и меди приводит к образованию с высоким выходом бисдикарболлильных производных этих металлов.



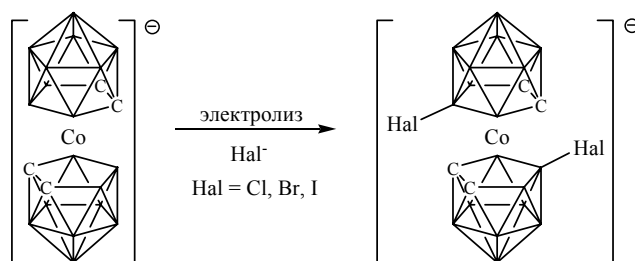
Совместный электролиз 7,8-дикарбадодекагидроундекабората калия, индена, его производных и флуорена в растворе диметилсульфоксида в присутствии бромида натрия на железном и кобальтовом анодах привел к соответствующим смешанным комплексам инденил-, флуоренилдикарболлид железа и кобальта.



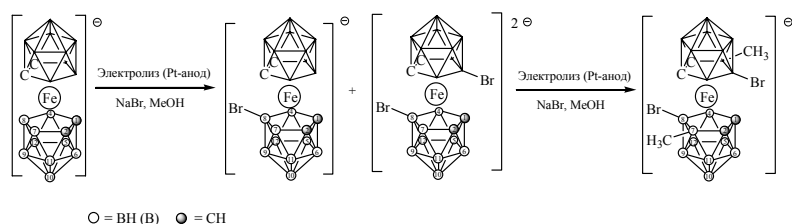
При электролизе в тех же условиях 7,8-дикарбадодекагидроундекабората калия на никелевом аноде в присутствии 2,2'-бипиридила образуется никелакарборан.



С целью расширения возможностей использования бисдикарболлильных производных железа и кобальта мы разработали электрохимический способ их галогенирования. Показано, что бисдикарболлилкобальт хлорируется, бромится и иодируется до 8,8'-дигалоген-производных.



Бисдикарболлилжелезо ведет себя несколько по-другому. В аналогичных условиях образуется смесь моно и дибромпроизводных железа в степени окисления +2 и +3, а при длительном электролизе в тех же условиях протекает метилирование дибромированного соединения с образованием дибромдиметильного производного



УДК 541.138

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАШИНЫ С ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ДВИГАТЕЛЕМ

В. В. Янилкин

Учреждение РАН ИОФХ им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН  
Россия, г. Казань, yanilkin@iopc.ru

Супрамолекулярные системы на основе макроциклических соединений, имеющие в своем составе электрохимически активные строительные блоки, способные к обратимым редокс-переходам в близкой области потенциалов, привлекают особое внимание исследователей с точки зрения создания наноразмерных молекулярных устройств и машин, наноразмерных систем с электропереключаемыми (редокс-переключаемыми) свойствами, в частности, цвета и люминесценции. Известны молекулярные машины катананового и ротаксанового типа, в которых сами системообразующие молекулы содержат электрохимически активные группы. Функционирование таких молекулярных механизмов базируется на обратимом редокс-переключаемом связывании компонентов супрамолекулярной системы. При этом обратимый электронный перенос с донорной группы или на акцепторный фрагмент индуцирует обратимое движение компонентов системы относительно друг друга вследствие кардинального изменения донорно-акцепторных свойств соединений при электронном переносе. Имеется ряд примеров комплексов типа гость-хозяин с редокс-активными хозяевами (макроциклами), для которых наблюдается редокс-переключаемое связывание гостей: неорганических катионов, анионов или и тех, и других ионов. Для комплексов включения с электрохимически инертными макроциклами, такими как циклодекстрины и кукурбитурилы, редокс-переключаемое связывание основано, как правило, на восстановлении или окислении гостя (производные виологена, ионы переходных металлов, иодид ион). В данном сообщении рассмотрены электрохимические свойства некоторых макроциклов и сформированных на их основе супрамолекулярных систем, в которых происходит редокс-переключаемое (электропереключаемое) связывание разнообразных субстратов и электрохимически индуцированное молекулярное движение в наноразмерных молекулярных устройствах, моторах, машинах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-03-00207).*

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

**В. Е. Титов, А. М. Мишура, В. Г. Кошечко**

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
Украина, г. Киев, [titov@inphyschem-nas.kiev.ua](mailto:titov@inphyschem-nas.kiev.ua)

В последние годы низкотемпературные ионные жидкости (ИЖ) привлекают внимание многих исследователей, в частности, работающих в области электрохимии, как альтернативная среда для проведения процессов получения разнообразных органических соединений. Использование ИЖ позволяет сделать такие реакции экологически более привлекательными, влияя на пути их протекания.

В настоящем сообщении представлены результаты авторов по исследованию процессов электрохимической активации и дегалогенирования ряда фреонов /CF<sub>3</sub>Br (F13B1), CF<sub>2</sub>ClCFCl<sub>2</sub> (F113), CF<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> (F113a), CF<sub>2</sub>BrCF<sub>2</sub>Br (F114B2) и CFCIBrCF<sub>2</sub>Br (F113B2)/ в различных ИЖ (соли имидазолия, пирролидиния и тригексилтетрадецилфосфония). Изучено влияние на такие процессы природы среды, электронного строения фреонов, материала электродов. Обнаружено, в частности, каталитическое действие серебряного катода в таких реакциях, что объяснено образованием комплексов фреонов с атомами Ag. Проведено сравнение параметров таких процессов в ИЖ и в диметилформамиде.

Проанализированы данные по другим электрохимическим процессам органических субстратов в ИЖ, в частности: катодному дегалогенированию и кросс-сочетанию ароматических соединений; карбоксилированию иминов, эпоксидов, олефинов, аминов; анодного окисления ароматических углеводородов и окси-соединений, полимеризации с получением токопроводящих полимеров и др.

Обсуждаются перспективы развития и интенсификации электрохимических органических процессов в ИЖ.

## 1. МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ, ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### 1.1. КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

УДК 541.138.3

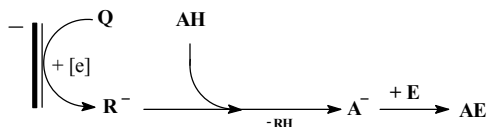
#### КАТОДНОЕ ДЕПРОТОНИРОВАНИЕ В ПРОСТЫХ СИСТЕМАХ И НОВЫЕ ПРИМЕРЫ ТАКИХ РЕАКЦИЙ

**В. А. Петросян**

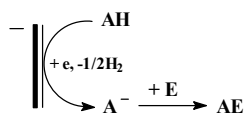
Учреждение Российской академии наук  
«Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского»  
Россия, г. Москва, [petros@ioc.ac.ru](mailto:petros@ioc.ac.ru)

Карб- и гетероанионы являются фундаментальными частицами в органической химии и широко используются в электроорганическом синтезе. По этой причине развитие новых подходов к генерации таких частиц привлекает активное внимание исследователей.

С начала 70-х годов XX столетия интенсивное развитие получил метод «электрогенерированных оснований» (непрямое катодное депротонирование), реализуемый по следующей схеме:



Десятью годами позже стал развиваться метод «прямого катодного депротонирования» органических кислот при их восстановлении в неводных средах на катодах из переходных металлов. Совокупность данных целого ряда таких процессов, проведенных в условиях электролиза при контролируемом потенциале, показала, что их реализация действительно отвечает схеме



Оба этих метода получили широкую известность и прочно вошли в практику электросинтеза. Представляло интерес сопоставить сравнительные результаты использования этих методов на примере реализации электрохимических версий реакций Виттига, Перкина, а также реакций цианоалкилирования и цепных реакций, катализируемых основаниями.

Вместе с тем практика использования метода прямого катодного депротонирования привела к интересным выводам.

Оказалось, что в типичных для его проведения условиях можно депротонировать органические кислоты, восстановление которых имеет место при потенциалах разряда фона и даже более отрицательных потенциалах. Вопрос о механизме таких процессов остается открытым, хотя здесь наиболее вероятно (особенно в условиях гальваностатического электролиза) не прямое депротонирование под действием продуктов восстановления электролита фона.

В качестве одного из примеров можно привести данные<sup>1, 2</sup>, согласно которым раствор тетраалкиламмониевых солей в ДМФ или АН, очищенный по стандартным методикам и подвергнутый электролизу на Pt-катоде при потенциале  $\geq 2,0$  V (отн. нас. к. э.) является эффективным дегидрогалогенирующим агентом по отношению к поливинилхлориду при его добавлении в подвергнутый предварительному электролизу раствор.

В целом синтетическая привлекательность этого и подобных процессов несомненна, а их достаточно общий характер позволяет, не касаясь деталей механизма, выделить такие процессы в группу «Катодное депротонирование в простых системах» (КДПС)<sup>3</sup>, обладающую тремя характерными признаками:

- электрогенерация анионов в потенцио- или гальваностатических условиях реализуется в простых системах: органическая кислота/электролит фона;

- в отличие от процессов с использованием метода «электрогенерированных оснований», КДПС процессы не требуют специальных добавок «предоснования» и его последующей утилизации;

- КДПС процессы обладают универсальным характером и позволяют депротонировать различные типы органических кислот с рК ? 30.

Таким образом, в основу предлагаемой классификации положен не механизм процесса, а условия проведения катодного депротонирования. С этих позиций «прямое катодное депротонирование» является частным случаем реализации КДПС процессов.

В заключение рассматриваются новые примеры КДПС процессов, в том числе примеры их эффективного использования при реализации raised электросинтеза.

<sup>1</sup> Шаповал Г. С., Консур Ю. Б., Бухтияров А. В., Кузнецов А. Б., Томилов А. П. // Электрохимия. 1994. Т. 30. С. 668.

<sup>2</sup> Шаповал Г. С., Консур Ю. Б., Томилов А. П. // Электрохимия. 1996. Т. 32. С. 138.

<sup>3</sup> Petrosyan V. A. «Some Aspects of Development in Direct Cathodic Deprotonation» in «Novel Trends in Electroorganic Synthesis». Ed. S. Torii. Springer-Verlag. Tokyo. 1998. P. 417

УДК 547.81.241+543.422.4

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АДДУКТОВ КАТИОНОВ ПИРИЛИЯ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ С ТРИЭТИЛФОСФИТОМ

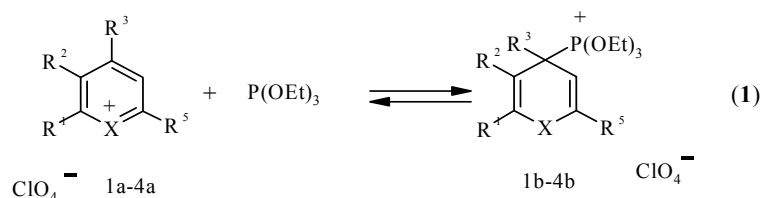
А. А. Бумбер, Е. Ю. Андрюхина\*

Южный научный центр Российской академии наук  
Россия, г. Ростов-на-Дону

\*НИИ физической и органической химии ЮФУ  
Россия, г. Ростов-на-Дону, e-mail – boom@ipoc.rsu.ru

Физико-химические свойства  $\sigma$ -аддуктов ароматических гетерокатионов представляют интерес, поскольку здесь возможно исследование обратимого разрыва и образования  $\sigma$ -связи элемент-углерод.

Методами циклической вольтамперометрии на платиновом и стек-логграфитовом электродах, а также УФ, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  спектроскопии в ацетонитриле исследовалась реакция пирилиевая – триэтилфосфит (1).



- 1: X=O, R=H, R<sup>1</sup>=Ph, R<sup>2</sup>=H; 2: X=S, R=H, R<sup>1</sup>=Ph, R<sup>2</sup>=H;  
 3: X=S, R=CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=Ph, R<sup>2</sup>=H; 4: X=O, R=H, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>=-CH=CH-CH=CH-

Введение нуклеофильного реагента понижает максимальный ток восстановления катионов **1a-4a**. При этом появляется новый сигнал восстановления при более отрицательных потенциалах, очевидно соответствующий восстановлению триэтоксифосфониевых катионов **1b-4b**, образующихся по реакции (1). При двукратном избытке реагента P(OEt)<sub>3</sub> сигнал восстановления исходной соли (потенциалы пиков восстановления -(0,2 – 0,5) В) отсутствует.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (грант РНП.2.1.1.2371).

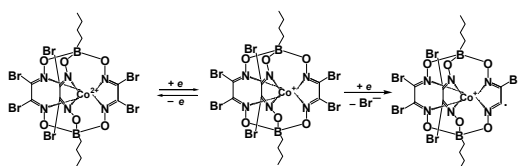
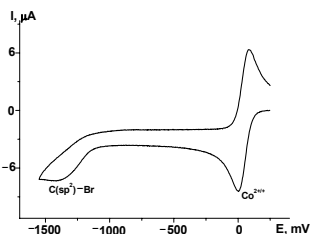
УДК-541.135+541.138+541.64

## НОВЫЙ ПОДХОД К СТАБИЛИЗАЦИИ РАДИКАЛА У АТОМА УГЛЕРОДА АЗОМЕТИНОВОЙ ГРУППЫ

А. В. Долганов, А. Ю. Лебедев, Я. З. Волошин

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН  
 Россия, г. Москва, [dolganov\\_sasha@mail.ru](mailto:dolganov_sasha@mail.ru)

Электрохимическое восстановление органических соединений, содержащих связь C(sp<sup>2</sup>) – Br, обычно протекает в одну двухэлектронную стадию: образующийся после переноса электрона анион-радикал [C(sp<sup>2</sup>) – Br]<sup>•-</sup> быстро распадается с образованием иона-галогена и радикальной частицы [C(sp<sup>2</sup>)]<sup>•</sup>. Последняя в момент образования восстанавливается до аниона [C(sp<sup>2</sup>)]<sup>-</sup>. Стабилизация образующейся промежуточно радикальной частицы, для контроля за последующими реакциями этой частицы, представляет несомненный практический, так и теоретический интерес. В качестве исходных галогенсодержащих соединений нами были выбраны полибром трис-диоксиматные клатрохелаты кобальта(II) и железа(II).



### ЦВА комплекса Co(Br<sub>2</sub>Gm)<sub>3</sub>(Bn-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>

ЦВА всех изученных комплексов содержат в катодной области две одноэлектронные волны, первая из которых обратима и была отнесена к металл-центрированному редокс-процессу M<sup>2+/+</sup>, в то время как вторая является необратимой и относится к восстановлению связи C(sp<sup>2</sup>) – Br. Образующаяся на второй стадии электрохимического восстановления радикальная частица не претерпевает дальнейшего восстановления, о чем свидетельствует одноэлектронный характер этого редокс-процесса. Таким образом, электрон-избыточный высоко π-сопряженный клатрохелатный остов стабилизирует генерированную электрохимически радикальную частицу, приводя к смещению потенциала ее восстановления в катодную область.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 10-03-00613, 10-03-00837, 10-03-00688) УДК 544.653.1

## ФОТОЭМИССИОННАЯ ГЕНЕРАЦИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИНТЕРМЕДИАТОВ СТАБИЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

В. А. Курмаз, А. Г. Кривенко, А. С. Коткин, Г. В. Симбирцева\*

Институт проблем химической физики РАН  
Россия, г. Черноголовка, [kurmaz@icp.ac.ru](mailto:kurmaz@icp.ac.ru)

\*Филиал института энергетических проблем химической физики РАН  
Россия, г. Черноголовка

Методами лазерной фотоэмиссии исследовано электрохимическое поведение ряда адсорбированных на Hg-электроде органических радикалов ( $R_{ads}$ ), образовавшихся в результате захвата гидратированного электрона или фотоэмиссионно генерированного ОН-радикала акцептором. В качестве акцепторов были изучены стабильные органические растворители, широко используемые в электрохимических исследованиях, а также в качестве рабочих сред для электросинтеза и источников тока – нитрилы (ацетонитрил, пропинитрил), сульфоксиды (диметилсульфоксид), амиды (диметилформамид), простые алифатические спир-ты (метанол, этанол), линейные и циклические эфиры (диэтиловый эфир, ТГФ и др.), их хлорпроизводные.

Получены количественные характеристики электродных реакций фотоэмиссионно генерируемых интермедиатов ДМСО и ацетонитрила (радикалов, ион-радикалов) на Hg-электроде. Обнаружено, что скорость электровосстановления (ЭВ) и окисления интермедиатов ДМСО не зависит от pH в широком диапазоне, что свидетельствует о прямом электронном переносе на/с  $R_{ads}$ . Общая схема ЭВ интермедиатов ацетонитрила является достаточно сложной и соответствует суммарному четырехэлектронному переносу, который сопровождается химическими стадиями стабилизации образующихся интермедиатов (протонирование, распад). Сделан вывод, что конечным продуктом ЭВ таких нитрилов являются, по всей видимости, соответствующие амины.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-03-00598).*

УДК 541.138.3+547.546

## ФАКТОРЫ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЕ СЕЛЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИНИТРОБЕНЗОЛОВ

А. С. Мендкович, М. А. Сыроешкин, А. И. Русаков\*

Учреждение Российской академии наук  
«Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского»  
Россия, г. Москва, [guvp@ioc.ac.ru](mailto:guvp@ioc.ac.ru)

\*ГОУ ВПО «Ярославский государственный университет»  
Россия, г. Ярославль

Селективное превращение одной из функциональных групп в полифункциональных соединениях является важной задачей органического синтеза. Примером может служить электровосстановление (ЭВ) одной из нитрогрупп в полинитроароматических соединениях, механизм которого изучен недостаточно. Удобной моделью для исследования данного механизма могут служить простейшие представители данного класса соединений – изомерные динитробензолы (ДНБ).

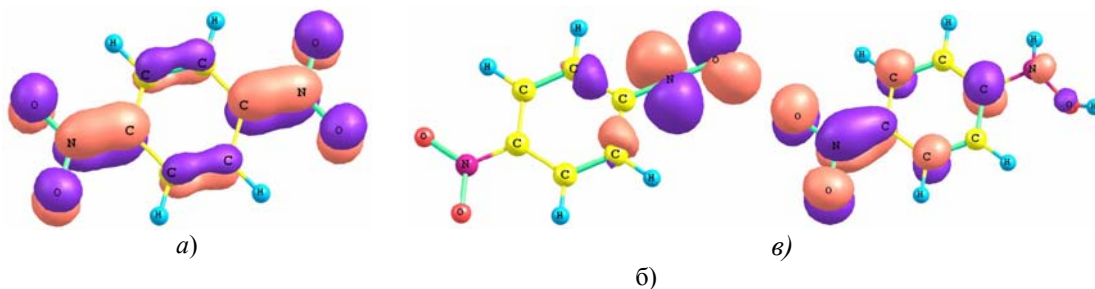
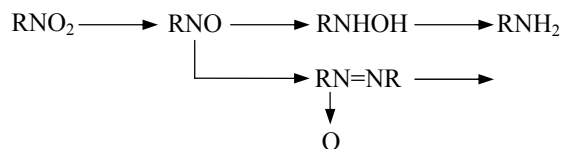


Рис. 1. Распределение спиновой плотности в анион-радикалах 1,4-динитробензола (а), 4-нитрозонитробензола (б), 4-нитрофенилгидроксиламина (в) (DFT B3LYP, PCM)

С помощью комплекса экспериментальных (электролиз при контролируемом потенциале, циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия) и теоретических методов (численное моделирование вольтамперных кривых, неэмпирические квантовохимические расчеты) нами был исследован механизм селективного ЭВ 1,2-, 1,3- и 1,4-ДНБ в апротонных условиях и в присутствии контролируемого количества доноров протонов.

Установлено, что протонирование анион-радикалов (АР) и дианионов (ДА) ДНБ является орбитально контролируемой реакцией и приводит к образованию нитрозонитросоединений, дальнейшее восстановление которых приводит к динитроазоксибензолам, нитрофенилгидроксиламинам и нитроанилинам:



(R = NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-).

Результаты квантовохимических расчетов показали, что спиновая плотность в АР нитрозонитробензолов практически полностью локализована на нитрогруппе (рис. 1, б). Именно этим объясняется тот факт, что орбитально контролируемые реакции с участием таких АР – протонирование и конкурирующая с ним димеризация АР нитрозосоединения – протекают по нитрогруппе и приводят к образованию, соответственно, нитрофенилгидроксиламинов или динитроазоксибензолов. В отличие от АР нитрозонитробензолов в АР нитрофенилгидроксиламинов плотность неспаренного электрона локализована на нитрогруппе и практически отсутствует на гидроксиламиногруппе (рис. 1, в). Однако и на этой стадии ЭВ изначально незатронутая нитрогруппа сохраняется, а продуктом восстановления является соответствующий нитроанилин. Причиной этого, как показали результаты квантовохимических расчетов, является протекание быстрой реакции элиминирования гидроксид-аниона из АР нитрофенилгидроксиламина.

Таким образом, селективность ЭВ ДНБ в присутствии доноров протонов определяется особенностями электронной структуры электрохимически генерируемых АР нитрозонитробензолов и нитрофенилгидроксиламинов.

# КОНКУРЕНТНАЯ АДСОРБЦИЯ АДАМАНТАНОЛА-1 И КИСЛОРОДА НА СЕРЕБРЯНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Р. А. Манжос, А. Г. Кривенко, В. А. Сафонов\*, М. А. Чоба\*,  
Е. В. Стенина\*, Л. Н. Свиридова\*

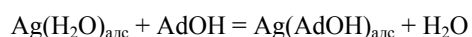
Институт проблем химической физики РАН  
Россия, г. Черноголовка, [manzhos@icp.ac.ru](mailto:manzhos@icp.ac.ru)

\*Московский государственный университет им. Ломоносова  
Химический факультет  
Россия, г. Москва

Ранее было обнаружено, что на Ag электроде в слабо подкисленных растворах в области потенциалов от  $-0,7$  В до  $-0,2$  В после обновления поверхности наблюдаются заметные снижения измеряемой емкости. Было предположено, что этот эффект связан с медленной хемосорбцией атомарного кислорода на Ag (необратимым процессом начального окисления его поверхности при  $E > -0,7$  В).

В представленной работе с помощью сопоставления результатов, полученных при импедансметрическом измерении ёмкости электрода и методом наведенного лазерным излучением температурного скачка потенциала (ТС), было изучено адсорбционное поведение адмантаноло-1 на серебряном электроде в интервале потенциалов  $E = -(1,4...0,2)$  В. Измерения ТС проводили при заданном значении потенциала после предварительной катодной поляризации электрода при  $-1,4$  В в течение 10 мин. При  $E < -0,7$  В наблюдалось незначительное изменение величины ТС во времени после переключения потенциала с  $-1,4$  В. При более анодных потенциалах в диапазоне времен наблюдения 1...80 мин менялась как величина ТС, так знак и форма кривых.

Установлено, что адсорбция AdOH происходит в области потенциалов идеальной поляризуемости  $-(1,4...0,7)$  В и формально описывается в рамках механизма квази-химической реакции



на энергетически однородной поверхности металла. В области потенциалов начального окисления Ag в растворах, содержащих AdOH, адсорбция кислорода так же, как и в случае поверхностно неактивного электролита, способствует перезарядке поверхности электрода. Этот эффект приводит к тому, что при определенном заполнении кислородом возникают условия для адсорбции адмантаноло, а при дальнейшем увеличении количества адсорбированного кислорода приводит к десорбции AdOH, о чем свидетельствует одинаковая величина емкости электрода при  $\tau > 60$  мин в растворах, содержащих и не содержащих адмантанол.

# РОЛЬ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА И ЕГО АКТИВНЫХ ФОРМ В ГЕНЕРИРОВАНИИ ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

А. В. Решетняк

Львовский национальный университет имени Ивана Франко

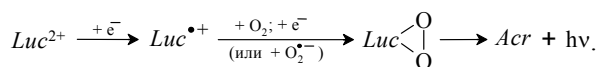
Украина, г. Львов, [reshetniak@franko.lviv.ua](mailto:reshetniak@franko.lviv.ua)

Электрохемилюминесценция (или электрохимически генерированная люминесценция, ЭХЛ) – явление превращения электрической энергии в электромагнитное излучение видимого или ультрафиолетового диапазона. Источником излучения является излучательная дезактивация частиц в возбужденном электронном состоянии, которые образуются на электродах или в приэлектродном пространстве в результате электрохимически инициированных реакций.

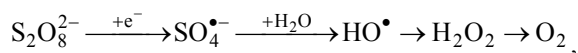
Важная роль в этих процессах принадлежит кислороду и его активным формам. В большинстве случаев она сводится к более глубокому окислению интермедиатов электрохимического окисления исходного люминогена, как это имеет место при ЭХЛ сложных эфиров 9-метилакридана или люминола в щелочных водных растворах. Так, в последнем случае образование эмиттера излучения (3-аминофталата) происходит вследствие химического окисления молекулярным кислородом азасемихинона – продукта предварительного одноэлектронного окисления люминола. В то же время при использовании электродов, модифицированных самоорганизованными слоями металлических наночастиц, была обнаружена так называемая многоканальная ЭХЛ люминола, когда наблюдается несколько волн излучения. Такой характер ЭХЛ связан с электрохимической активностью молекулярного кислорода. Поэтому при катодной поляризации возможно генерирование в растворе его различных, в зависимости от приложенного потенциала и природы электрода, активных форм ( $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{HO}_2^-$ ), которые далее окисляют исходный люминоген с образованием эмиттера излучения.



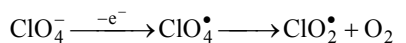
Примером катодно генерированной люминесценции является ЭХЛ люцигенина ( $Luc^{2+}$ )<sup>1</sup>. В этом случае продукт двухэлектронного восстановления исходного люминогена может окисляться молекулярным кис-лородом до эмиттера излучения – N-метилякридона ( $Acr$ ) через промежуточное образование соединения типа диоксэтана ( $LucO_2$ ). При этом одноэлектронное восстановление кислорода до  $O_2^{\bullet-}$ -радикала происходит в той же области потенциалов, что и восстановления люцигенина. Поэтому более вероятной является альтернативная схема генерирования ЭХЛ, а именно:



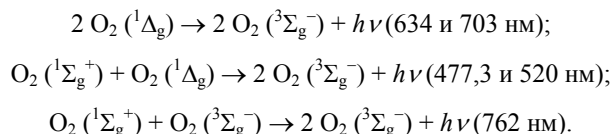
В некоторых случаях генерирование возможно и без предварительного насыщения раствора кислородом<sup>3, 4</sup>, поскольку он может накапливаться в системе электрохимическим путем. В частности, в водных растворах пероксодисульфатов это происходит в результате последовательности превращений



тогда как в апротонной среде источником кислорода могут быть ионы фонового электролита, например перхлорат-анионы:



Следует также принимать во внимание вторичные превращения активных форм кислорода. Так, продуктами рекомбинации гидропероксидных радикалов  $HO_2^{\bullet}$  (протонированной формы супероксидного радикала  $O_2^{\bullet-}$ ) являются такие сильные окислители, как озон или синглетный кислород (возбужденные электронные состояния  $^1\Delta_g$  или  $^1\Sigma_g^+$ ). Более того, излучательная дезактивация синглетного кислорода может быть дополнительным, а в некоторых случаях, например, при электрохимическом восстановлении пероксодисульфатов в нейтральных или слабощелочных водных растворах, и основным источником генерированного излучения<sup>3, 5</sup>. Прямая конверсия возбужденного синглетного состояния в основное триплетное  $^3\Sigma_g^-$  запрещена по спину, значит, маловероятна, поэтому излучение в данном случае возникает в результате так называемых кооперативных переходов синглетного кислорода<sup>6</sup>:



<sup>3</sup> Reshetnyak O. V., Koval'chuk E. P. // Electrochim. Acta. 1998. V. 43. P. 465.

<sup>4</sup> Решетняк А., Ковальчук Е., Ильчина Р., Ковалышин Л. // Вест. Львов. у-та. Сер. Химия 2002. Вып. 41. С. 262.

<sup>5</sup> Reshetnyak O. V., Koval'chuk E. P., Skurski P. et all // Lumin. 2003. V. 105. P. 27.

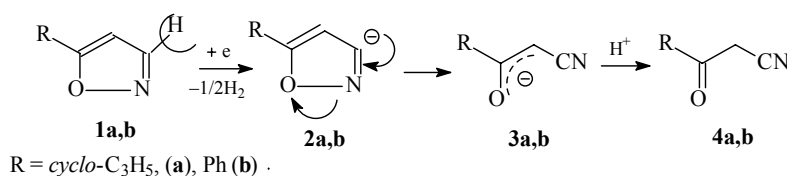
<sup>6</sup> Khan A. U., Kasha M. // Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 1574.

# КАТОДНОЕ ДЕПРОТОНИРОВАНИЕ 5-ЗАМЕЩЕННЫХ ИЗОКСАЗОЛОВ. ПРИМЕРЫ РЕАКЦИЙ ОБРАЗУЮЩИХСЯ АНИОНОВ

В. Л. Сигачева, С. В. Неверов, В. А. Петросян

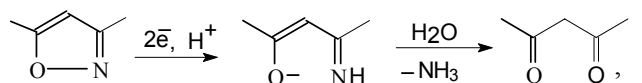
Учреждение Российской академии наук  
«Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского»  
Россия, г. Москва, [siga@server.ioc.ac.ru](mailto:siga@server.ioc.ac.ru)

Впервые изучены закономерности электровосстановления (Pt, MeCN) 5-замещенных изоксазолов на примере их циклопропил- и фенилпроизводных. Установлено, что этот процесс протекает по механизму катодного депротонирования и сопровождается удалением протона из 3-го положения изоксазольного цикла, причем образующийся карбанион легко изомеризуется в енолят-анион цианкетона открытого типа:



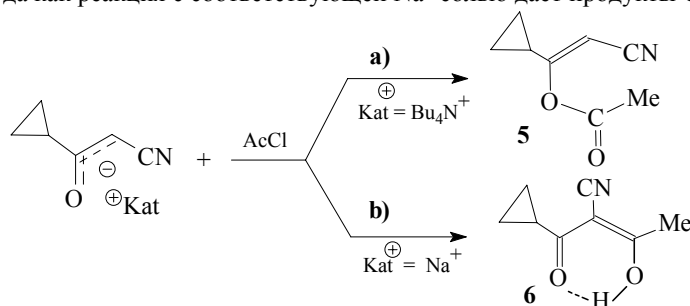
Показана возможность генерации аниона цианкетона – непрямым методом, с использованием в качестве электрогенерированных оснований анион-радикалов карбонильных соединений, метилат и трет-бутилат анионов.

Депротонирование реализуется на катодах как с низким, так и с высоким перенапряжением по водороду, хотя можно было ожидать, что в последнем случае процесс будет протекать с разрывом связи N–O, приводя к дикетонам, как это имеет место при восстановлении ранее изученных 3,5 замещенных изоксазолов:



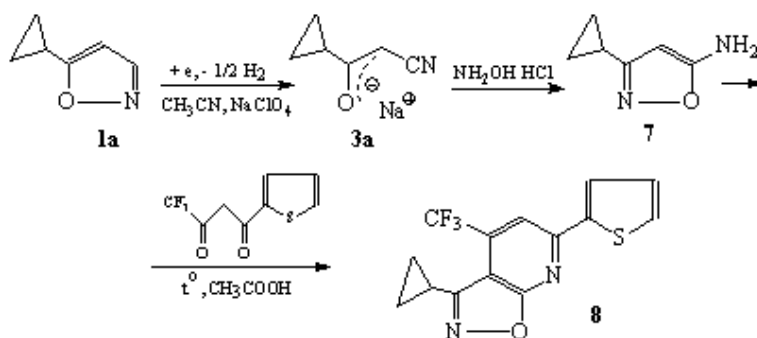
С одной стороны это вызвано тем, что электровосстановление 5-замещенных изоксазолов с разрывом связи C–N протекает при более низких потенциалах, чем с разрывом связи N–O вне зависимости от материала катода; и с другой – тем, что в условиях гальваностатического электролиза восстановление исходных изоксазолов при потенциалах разряда фона может протекать по непрямому механизму.

Анионы цианкетонов проявляют двойственную реакционную способность, зависящую от природы противоиона. Так, взаимодействие ацетилхлорида с электрогенерированной  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  солью 3-оксо-3-циклопропилпропионитрила приводит к продуктам O-ацилирования **5**, тогда как реакция с соответствующей  $\text{Na}^+$  солью дает продукты C-ацилирования **6**.



Электрогенерированные анионы цианкетонов являются удобными полупродуктами в синтезе биологически активных веществ.

Примером может служить осуществленный нами синтез 6-(2-тиенил)-4-(трифторметил)-3-циклопропил-изоксазоло[5,4-*b*]пиридина (выход 85%), протекающий согласно нижеприведенной схеме:



УДК 543.552:547.883'156'74'73

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ 3-(3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛ-1-ИЛ)-6-R-1,2,4,5-ТЕТРАЗИНОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С Cu(II), Co(II) И Ni(II)

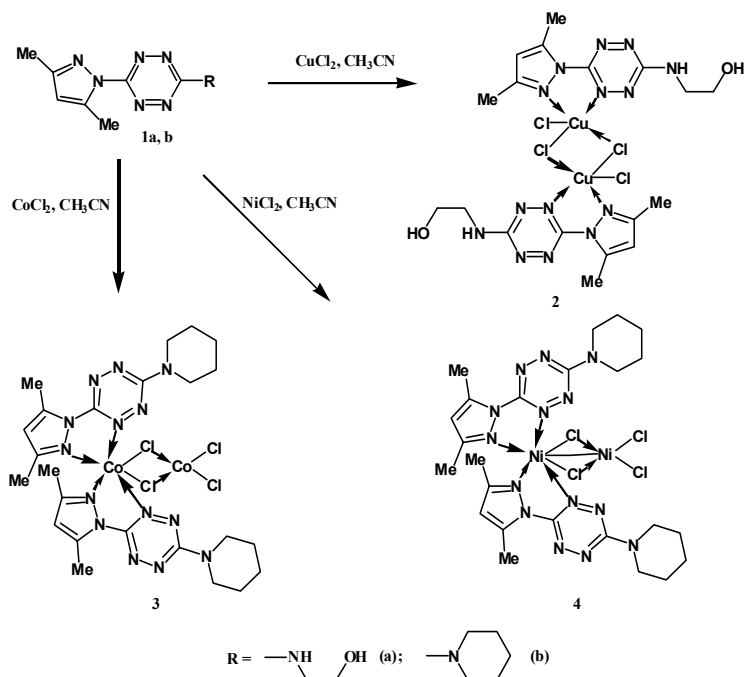
Е. В. Черданцева, А. И. Матерн,  
Л. Ю. Булдакова\*, М. Ю. Янченко\*,  
Р. И. Ишметова\*\*, Г. Л. Русинов\*\*

ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ им Ельцина»  
Россия, г. Екатеринбург, [dev@mail.ustu.ru](mailto:dev@mail.ustu.ru)

\*ИХТТ УрО РАН, Россия, г. Екатеринбург

\*\*ИОС им. И.Я. Постовского УрО РАН  
Россия, г. Екатеринбург

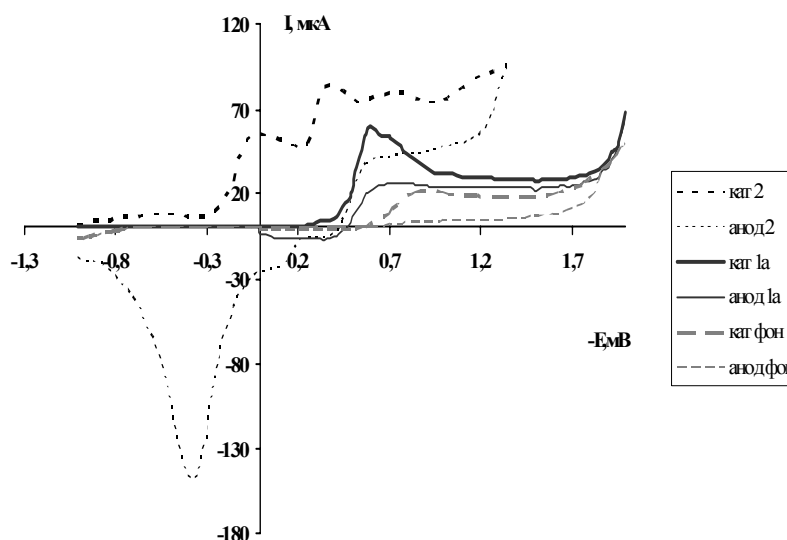
Тетразиновые производные, у которых проявляются оптические и электрохимические свойства, могут быть использованы как сенсоры и датчики отображения информации.



Нами изучены кинетика и механизм электрохимического восстановления-окисления (схема) 3-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-6-R-1,2,4,5-тетразинов **1a,b** и их комплексов с Cu(II), Co(II) и Ni(II) (**2–4** соответственно) на стеклоуглеродном электроде в водно-ацетонитрильных (4:1) растворах (0,5 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  $\mu = 1,2$ ; pH = 7,0;  $t = 25,0^\circ\text{C}$ ).

Вольтамперограммы регистрировали на полярографе ПУ-1. Электроды сравнения и вспомогательный – ЭВЛ-1МЗ. Скорость развертки – 5...100 мВ/с.  $C_{\text{Me}}$  и тетразинов  $10^{-3}$  моль/л. Кривая окисления/вос-становления соединения **1** и комплекса **2**

приведена на рисунке. Аналогично выглядят кривые для комплексов 3 и 4.



**Рис. Вольтамперограмма тетразина 1a, соединения 2 и фона**  
( $\nu_p = 0,030$  В/с;  $\mu = 1,2$ ;  $pH = 7,0 \pm 0,1$ ;  $t = 25 \pm 0,1^\circ C$ )

Для всех изучаемых соединений определены коэффициенты переноса и коэффициенты диффузии, коэффициенты Семерано и стандартные константы скорости электронного переноса.

Таким образом, изучаемые соединения являются электроактивными в данных условиях. Восстановление и окисление тетразинов **1a,b** и их комплексов с Cu(II), Co(II), Ni(II) (**2–4**) не отвечает критериям обратимости. Природа тока близка к диффузионной или имеет кинетические осложнения.

УДК 544.47:544.6:546.9

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

### НИКЕЛЬОРГАНИЧЕСКИХ СИГМА-КОМПЛЕКСОВ

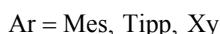
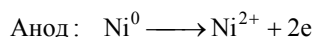
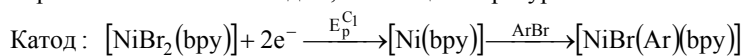
Д. Г. Яхваров, О. Г. Синяшин

Учреждение РАН ИОФХ им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН

Россия, г. Казань, yakhvar@iopc.ru

Никельорганические сигма-комплексы, содержащие лабильные иминные лиганды, такие как 2,2'-бипиридил, 1,10-фенантролин или 1,4-диазабутадиены являются важными интермедиатами различных каталитических процессов, включая процессы олигомеризации и полимеризации ненасыщенных соединений.

Нами установлено, что электрохимическое генерирование комплексов никеля(0) с 2,2'-бипиридилом в присутствии *орто*-замещен-ных ароматических бромидов приводит к образованию никельорганических сигма-комплексов  $[NiBr(Ar)(bpy)]$  ( $Ar = 2,4,6$ -триметилфенил (Mes), 2,4,6-триизопропилфенил (Tipp), 2,6-диметилфенил (Ху)) – высокоэффективных прекатализаторов процесса олигомеризации этилена, приводящего к образованию линейных альфа-олефинов фракций C4-C12<sup>3, 4</sup>. Электролиз проводят в электролизере с растворимым никелевым анодом, являющимся ресурсом ионов никеля<sup>5</sup>.



*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ, № 09-03-00933-а).*

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗМЕРЕНИЕ РЕДОКС-ПОТЕНЦИАЛОВ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

В. В. Стрелец

Россия, г. Черноголовка, strelets@chgnnet.ru

Проблема выбора электрода сравнения (ЭС) при вольтамперных измерениях редокс-потенциалов ( $E^0$ ) для различных соединений в молекулярной электрохимии не нова, и этому вопросу посвящено немало публикаций. Важен и вопрос возможности сопоставления данных различных авторов, использующих различные ЭС. К сожалению, особенно в отечественной литературе, этим вопросам не уделяют должного внимания. Во многих случаях авторы просто указывают природу ЭС (например, нас. к. э., хлорсеребряный и др.), но не проводят его калибровку. Применение же для калибровки используемого ЭС какой-либо подходящей редокс-пары позволяет фактически перейти к абсолютной шкале потенциалов и сопоставить величины  $E^0$ , измеренные различными авторами, несмотря на природу используемого ими ЭС, различное сопротивление солевых мостиков и растворов фонового электролита, конструкцию электрохимических ячеек, вид прибора (двух- или трехэлектродная схема, дополнительная компенсация омических потерь методом положительной обратной связи или ее отсутствие) и т.д. Автор предлагает ряд практических советов по использованию редокс-пар в качестве внутреннего редокс-стандарта («пилотного иона») для калибровки ЭС с целью получения сопоставимых данных.

Редокс-пары  $\text{Fc}^{0/+}$ ,  $\text{Fc}^{*0/+}$ ,  $\text{BDCr}^{0/+}$  и  $\text{Cr}_2\text{Co}^{0/+}$  (где  $\text{Fc}$  и  $\text{Fc}^*$  — соответственно ферроцен и декаметилферроцен,  $\text{BDCr}$  — бис(дифенил)-хром,  $\text{Cr}_2\text{Co}$  — кобальтоцен) рекомендуются в качестве внутренних редокс-стандартов при измерении электродных потенциалов в неводных средах. Величины  $E^0$ , измеренные относительно этих редокс-пар в качестве внутренних ЭС, позволяют проводить сравнение электродных потенциалов как в различных неводных растворителях, так и измеренных различными авторами. Приведены практические рекомендации по измерению редокс-потенциалов в неводных средах.

Обсуждаются вопросы, связанные с влиянием омических потерь на точность измерения  $E^0$ ; выбора рабочего электрода, растворителя

(с целью снижения влияния последующих химических реакций на величину наблюдаемых экспериментально потенциалов окисления/восстановления), определения числа переносимых в электродном процессе электронов и т.д.

УДК 541.138 + 547.594.4

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРУЕМОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ 4-ДИГАЛОГЕНМЕТИЛ-4-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСА-2,5- И 6-ДИГАЛОГЕНМЕТИЛ-6-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСА-2,4-ДИЕН-1-ОНОВ В 2- И 4-МЕТИЛТРОПНЫ

А. А. Моисеева, Г. В. Гаврилова, Е. К. Белоглазкина,

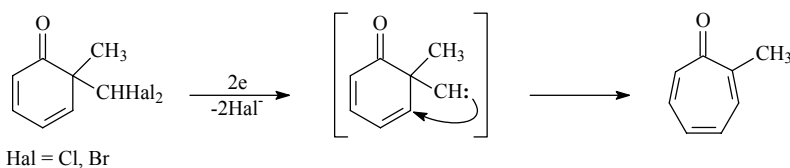
Д. П. Крутько, Н. В. Зык

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

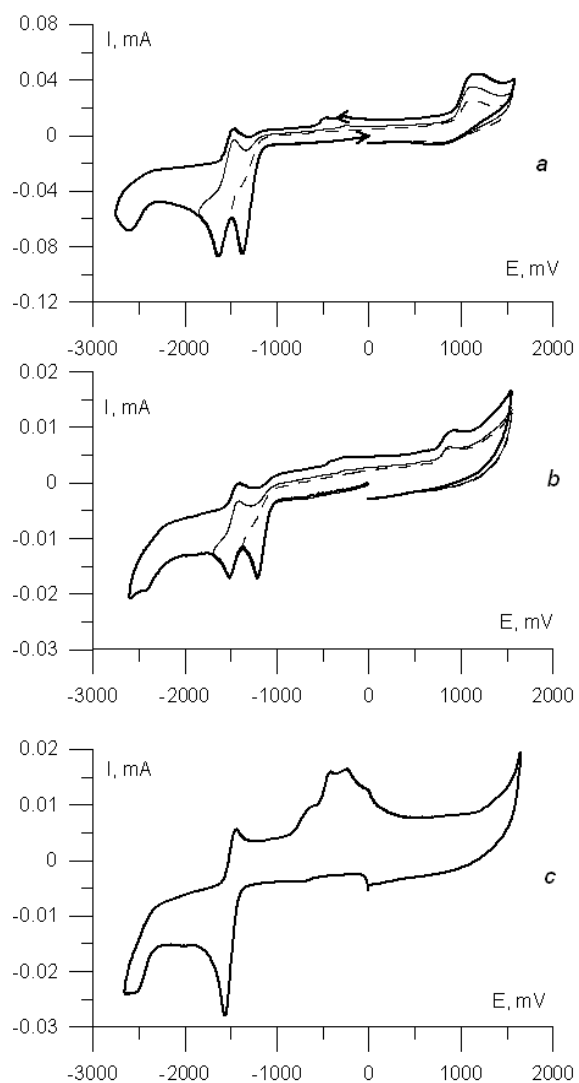
Химический факультет

Россия, г. Москва, [moiseeva@org.chem.msu.ru](mailto:moiseeva@org.chem.msu.ru), [bel@org.chem.msu.ru](mailto:bel@org.chem.msu.ru)

Проведено электрохимическое исследование 4- и 6-дигалоген-метил-4- и 6-метилциклогексадиен-1-онов методами ЦВА и ВДЭ. Установлено, что при восстановительном дегалогенировании циклогекса-2,5- и -2,4-диен-1-онов, содержащих дигалогенметильный заместитель при третичном атоме углерода, происходит двухэлектронное восстановительное элиминирование гемаинальных атомов галогена с промежуточным образованием карбена и последующей перегруппировкой циклогексадиенона с расширением цикла в соответствующий 2- или 4-метилциклогепта-2,4,6-триен-1-он, например, в случае 6-дигалоген-метил-6-метилциклогекса-2,4-диен-1-онов:



На катодной ветви ЦВА-кривых растворов циклогексадиенонов, содержащих дигалогенметильную группу, первоначально наблюдается пик, соответствующий восстановительному отщеплению галогенид-ионов, затем следуют два пика восстановления 2- или 4-метилцикло-гепта-2,4,6-триен-1-она. Очевидно, метилзамещенные тропны являются продуктами первой стадии электровосстановления как 4-, так и 6-дигалогенметилпроизводных циклогексадиенонов.



**Кривые ЦВА:**

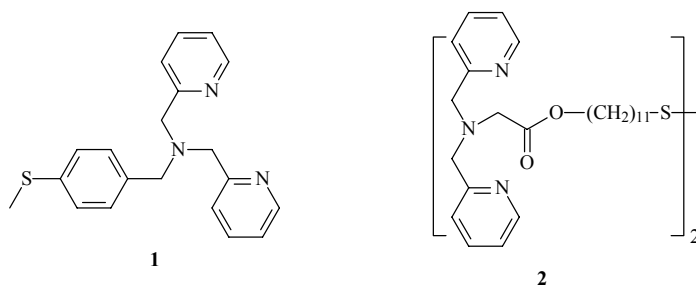
*a* – 6-дихлорметил-6-метилциклогекса-2,4-диен-1-он; *b* – 6-дибромметил-6-метилциклогекса-2,4-диен-1-он;  
*c* – 2-метилциклогепта-2,4,6-триен-1-он. Концентрация деполяризатора  $10^{-3}$  М, СУ электрод, ДМФА, 0,1 М  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$

# НОВЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ РЯДА ДИПИКОЛИЛАМИНА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$

А. А. Моисеева, А. Г. Мажуга, Р. Б. Ромашкина, А. С. Кашаев,  
Е. К. Белоглазкина, Н. В. Зык

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
Химический факультет  
Россия, г. Москва, [bel@org.chem.msu.ru](mailto:bel@org.chem.msu.ru)

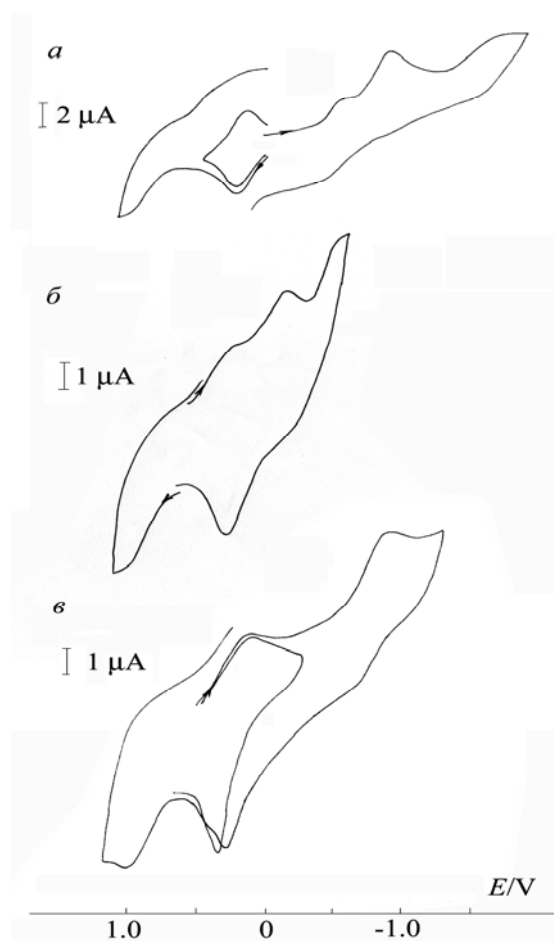
Получена серия новых органических лигандов, содержащих дипикколиламинную и дисульфидную группировки, соединенные между собой полиметиленовым, алкиларильным, алкоксиарильным или алкоксикарбонильным связующим фрагментом. Проведено электрохимическое исследование лигандов **1** и **2** методом ЦВА; установлено образование координационных соединений с  $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$  в растворе или на поверхности золотого электрода:



Для адсорбированного на Au электроде комплекса лиганда **2** показана возможность связывания комплексом молекулярного кислорода. При адсорбции дисульфида **2** на поверхности золотого электрода на ЦВА появляется пик восстановления связи S–Au при  $-0,93$  В. Образование координационного соединения при взаимодействии с  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$  подтверждает появление на ЦВА пиков окисления  $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$  ( $E_{\text{pa}}/E_{\text{pc}} = 0,25/0,14$ ) и восстановления  $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^0$  ( $E_{\text{pc}} = -0,53$  В) (рис. 1, верхняя кривая).

После продувки кислородом в течение 40 мин электрохимической ячейки, содержащей помещенный в ацетонитрил золотой электрод со сформированным на нем монослоем координационного соединения лиганда **12** с  $\text{Cu}(\text{I})$ , вид ЦВА изменяется: появляется катодный пик, соответствующий переходу  $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ . Наличие этого пика показывает, что при связывании кислорода медь в составе комплекса окисляется до  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Кроме того, на вольтамперной кривой пик восстановления  $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^0$  смещается в анодную область, и появляется новый пик при  $-0,18$  В (рис. 1, средняя кривая). Пик при потенциале  $-0,18$  В, вероятно, соответствует восстановлению кислородсодержащего фрагмента продукта.

Если после образования кислородсодержащего комплекса продувать электрохимическую ячейку Ag в течение 40 мин, на итоговой ЦВА (рис. 1, нижняя кривая) наблюдается пик восстановления  $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ , но отсутствует пик восстановления  $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^0$  исходного комплекса при  $-0,53$  В. Эти данные показывают, что окисление исходного медьсодержащего комплекса лиганда **2** кислородом в этих условиях протекает необратимо.



**Рис. 1. Циклические вольтамперограммы**  
 (монослои на Au электроде,  $CH_3CN$ ,  $Bu_4NClO_4$ ):  
*a* – комплекса лиганда **2** с  $Cu(CH_3CN)_4ClO_4$ ;  
*б* – то же после продувки раствора кислородом в течение 40 мин;  
*в* – то же после «выдувания» кислорода из раствора аргоном в течение 40 мин



# ИНГИБИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ПРИ НОРМАЛЬНОМ И ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Т. А. Харламова, А. Б. Исаев\*,  
З. М. Алиев\*, А. Ф. Алафердов

Московский государственный горный университет  
Россия, г. Москва, harlamov\_andy@mail.ru

\*Дагестанский государственный университет  
Россия, г. Махачкала, Abdul-77@yandex.ru

С целью изучения влияния фенола на катодный процесс восстановления кислорода проведены исследования на платине, графите и свинце в растворах, насыщенных кислородом при атмосферном и повышенном давлениях. Показано, что в присутствии 0,1 г/л фенола на изученных электродных материалах наблюдается рост катодной поляризации процесса восстановления кислорода на ~ 150 мВ и снижение величины его предельного тока максимум до 18%. Повышение давления приводит к росту величины предельного тока восстановления кислорода и оказывает небольшое деполаризирующее влияние на процесс его восстановления. Установлено, что при повышении давления на порядок скорость катодного процесса возрастает более, чем в 5 раз, как в присутствии фенола, так и без него.

Добавление в фоновый электролит азокрасителей, так же как и в случае с фенолом, приводит к снижению предельного тока восстановления кислорода, причем этот эффект становится более заметным с ростом концентрации красителей при одном и том же давлении. При исследовании влияния давления на восстановление кислорода в присутствии красителей установлена обратная зависимость: чем выше давление, тем на меньшую величину снижается скорость восстановления кислорода.

Вышесказанное может быть проиллюстрировано конкретными цифрами: в таблице приведено снижение величины предельного тока восстановления кислорода в зависимости от концентрации красителя прямого черного 2С (в %) при давлениях 0,1...0,5 МПа.

**Влияние концентрации красителя прямого черного 2С  
на снижение предельного тока восстановления кислорода при различных давлениях**

| Давле<br>ние<br>МПа | Концентрация красителя, г/л  |      |      |
|---------------------|------------------------------|------|------|
|                     | 0,1                          | 0,2  | 0,5  |
|                     | Снижение предельного тока, % |      |      |
| 0,1                 | 40,8                         | 44,6 | 73,2 |
| 0,2                 | 16,2                         | 26,5 | 49,0 |
| 0,5                 | 7,5                          | 14,2 | 23,0 |
| 0,9                 | 6,9                          | 13,8 | 22,7 |
| 1,1                 | 7,3                          | 14,3 | 25,0 |

Аналогичные исследования с красителем дисперсным желтым прочным 4К показали, что в его присутствии ингибирующий эффект возрастает до 32% в тех же условиях.

Максимальное снижение предельного тока восстановления кислорода в присутствии красителя наблюдается в растворе, насыщенном молекулярным кислородом при атмосферном давлении, причем с увеличением концентрации красителя повышается их ингибирующее влияние. При повышении давления до 0,5 МПа снижение предельного тока восстановления кислорода замедляется и при концентрации красителя 0,5 г/л уже составляет 23%. Аналогичные исследования с красителем дисперсным желтым прочным 4К показали, что в его присутствии ингибирующий эффект возрастает до 32% в тех же условиях.

Изучено влияние различных концентраций красителей на вольтамперные характеристики восстановления кислорода. На основании экспериментальных данных построены тафелевские прямые в области потенциалов, соответствующие перенапряжению катодной реакции, и рассчитаны кинетические параметры восстановления кислорода на платине, титане и стали при повышенных давлениях.

Проведены исследования по влиянию анилина на катодное восстановление молекулярного кислорода под давлением, используя в качестве электродов платину, графит, сталь и титан. Сравнение полученных результатов на платиновом электроде и указанных выше электродах показывает одинаковый ход вольтамперных кривых: молекулярный кислород в 0,1 М растворах Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и NaCl, содержащих по 0,5 г/л анилина, восстанавливается с заметно меньшей скоростью, о чем можно судить по снижению величины предельного тока его восстановления.

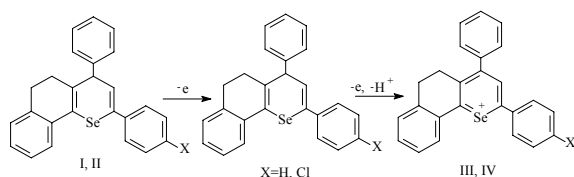
## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ Se-СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Е. В. Шинкарь, Е. А. Ли, Н. Т. Берберова

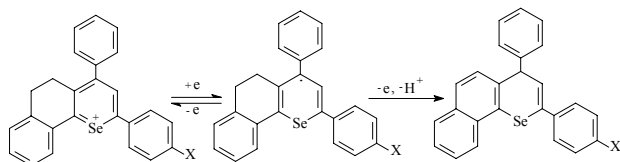
ФГОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет»,  
Россия, г. Астрахань, berberova@astu.org

Весьма актуальной задачей органической электрохимии на настоящий момент представляется поиск новых реакционноспособных синтонов и изучение связи «структура–свойства».

В работе впервые изучена редокс-активность 2,4-дифенил-7,8-бензо-4Н-селенохромена **I**, 2-(*n*-хлорфенил)-4-фенил-7,8-бензо-5,6-дигидроселенохромена **II**, перхлората 2,4-дифенил-7,8-бензо-4Н-селенохромилия **III**, перхлората 2-(*n*-хлорфенил)-4-фенил-7,8-бензо-5,6-дигидроселенохромилия **IV**. Окисление 4Н-селенохроменов **I** (1,16 В), **II** (1,24 В) в CH<sub>3</sub>CN и CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2:1) подчиняется механизму *ECE*:



В результате образуются соли селенохромилия **III** (–0,20 В), **IV** (–0,16 В), которые восстанавливаются с участием гетероцикла в две обратимые стадии.



В ходе электролиза соединений **I**, **II** при потенциале их окисления наблюдается дегидроароматизация цикла с гетероатомом, что фиксируется и при действии O<sub>2</sub>. Расчет кислотной функции катион-радикалов селенохроменов **I**, **II** в сравнении с молекулярной формой по методу Бордвелла свидетельствует об увеличении рK<sub>a</sub> на 3...5 ед.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 09-03-00677а, грант № 09-03-12122-офи-м).*

## О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ЭТИЛ-4-НИТРОБЕНЗОАТА

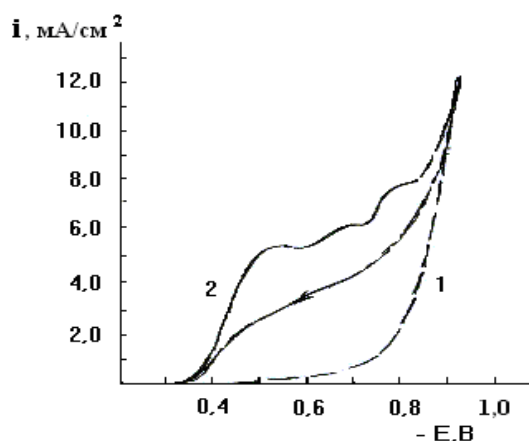
Ш. Ш. Хидиров, З. М. Магомедова, Х. С. Хибиев

ГОУ ВПО «Дагестанский государственный университет»,  
Россия, г. Махачкала, zalmu@mail.ru

В настоящей работе сделана попытка изучения механизма электрохимического восстановления этил-4-нитробензоата на медном и серебряном электродах в водном растворе серной кислоты и в водно-спиртовом растворе, где в качестве растворителя использован этиловый спирт.

Путем сравнения вольтамперограмм медного электрода в водном и водно-спиртовом растворах этил-4-нитробензоата показано, что в водном растворе электровосстановительный процесс выражен одним максимумом тока, а в водно-спиртовом растворе – тремя максимумами тока при потенциалах –0,5, –0,65 и –0,75 В (рис. 1).

Три волны восстановления этил-4-нитробензоата, наблюдаемые на вольтамперограмме медного электрода, по-видимому, соответствуют трем стадиям суммарной электродной реакции, протекающей с участием шести электронов. Если в водном растворе суммарно процесс

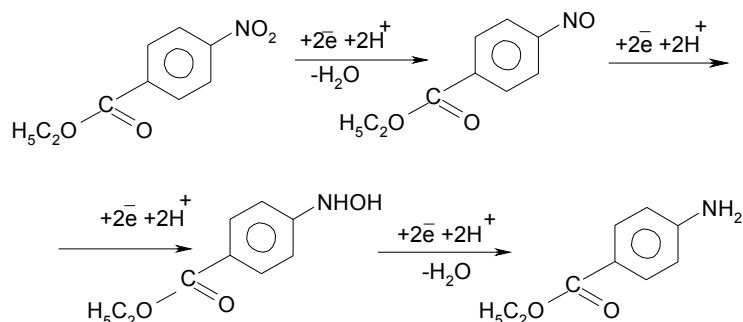


**Рис. 1. Вольтамперограммы медного электрода  
в фоновом растворе  $C_2H_5OH + 2,0 M H_2SO_4$  (1)  
и в присутствии  $0,05 M O_2NC_6H_4C(O)OC_2H_5$  (2),  $V = 40$  мВ/с**

электровосстановления эфира выявляется в области потенциалов  $-0,3 \dots -0,6$  В, то в спиртовом растворе это происходит в области  $-0,4 \dots -0,8$  В. Что касается скорости электровосстановления, то с каждой стадией она возрастает. Причем скорость электровосстановления этил-4-нитробензоата в спиртовом растворе на каждой из трех стадий несколько выше, чем общая скорость электровосстановления этил-4-нитробензоата в водном растворе.

На электроде из серебра в  $2,0 M$  водном растворе серной кислоты электрохимическое восстановление этил-4-нитробензоата проявляется в виде двух максимумов тока при потенциалах  $-0,45$  и  $-0,55$  В. Однако в присутствии спирта и на Ag-электроде выявляются три волны восстановления, как и на Cu катоде.

Таким образом, на Cu и Ag-катадах в водно-спиртовых растворах этил-4-нитробензоата на вольтамперограммах обнаруживаются три волны, которые могут отвечать отдельным стадиям суммарного процесса электровосстановления этил-4-нитробензоата до этил-4-амино-бензоата (анестезина).



Из вольтамперометрических данных по электровосстановлению этилового эфира *n*-нитробензойной кислоты в водно-спиртовом растворе на Cu и Ag электродах следует, что потенциалы максимумов тока, независимо от материала катода, имеют одинаковые значения:  $-0,5$ ;  $-0,65$  и  $-0,75$  В. По-видимому, они соответствуют образованию двух промежуточных продуктов: этиловых эфиров *n*-нитрозобензойной, *n*-гидроксиламинобензойной кислоты и конечного продукта – этилового эфира *n*-аминобензойной кислоты. Указанные промежуточные продукты нестабильны и их выделение и идентификация представляется нелегкой задачей. Для окончательного выяснения механизма электровосстановления этил-4-нитробензоата до анестезина необходимы дополнительные исследования с использованием других методов, позволяющих обнаружить образование предполагаемых промежуточных продуктов.

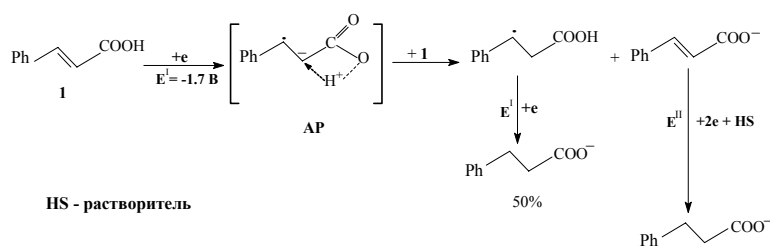
**МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ В АПРОТОННОЙ СРЕДЕ****Л. М. Коротаева, Т. Я. Рубинская, И. А. Рыбакова, В. П. Гулять**

Учреждение Российской академии наук  
«Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского»  
Россия, г. Москва, klm@ioc.ac.ru

Хорошо известно, что прямое электровосстановление (ЭВ) двойной связи, активированной карбонильными и замещенными карбоксильными группами (эфиры, амиды) в апротонных средах (фон – ДМФА, тетраэтиламмониевые соли) на катодах с высоким перенапряжением водорода (Hg, стеклоуглерод) приводит, главным образом, к образованию димерных продуктов.

Нами показано, что в результате препаративного ЭВ коричной кислоты (**1**) в аналогичных условиях единственным продуктом является гидрокоричная кислота. Очевидно, что кислота (**1**) является донором протонов, следовательно, первоначально образующийся анион-радикал (АР) может протонироваться за счет другой молекулы кислоты (**1**), а радикал будет восстанавливаться при потенциале первой волны ( $E^I = -1,7$  В). Восстановление возникающего при этом аниона исходной кислоты (**1**) должно, естественно, происходить при более высоком потенциале.

На схеме показан предполагаемый механизм процесса.



Таким образом, наличие незамещенной карбоксильной группы, сопряженной с двойной связью, кардинально меняет направление ЭВ двойной связи, а, следовательно, и состав продуктов препаративного электролиза.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИЭФИРОКАРБОКСИЛАТОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С КОБАЛЬТОМ (II) И МЕДЬЮ (II)****Н. А. Улахович, Г. Ш. Усманова, М. П. Кутырева, П. О. Сидоров**

ГОУ ВПО Казанский государственный университет  
Химический институт им. А.М. Бутлерова

Россия, г. Казань, mkutyreva@mail.ru

Гиперразветвленные полиэфирполиолы на основе 2,2-диметилпропионовой кислоты, функционализированные карбоксильными группами в терминальном положении являются перспективными объектами для получения металлокомплексных соединений биомедицинского назначения.

Проведено электрохимическое исследование гиперразветвленного полиэфироксикарбоксилата второй генерации методом ЦВА и ВДЭ на СУ электроде в ацетоне на фоне 0.1 М LiClO<sub>4</sub>. На циклической вольтамперограмме наблюдается один катодный пик при потенциале ( $E_n$ )  $-1,45 \dots -1,55$  В в зависимости от скорости развертки потенциалов (100...1000 мВ/с). Высота пика пропорциональна корню квадратному из скорости развертки потенциала и прямолинейно зависит от концентрации полиола, что свидетельствует о диффузионном характере электродного процесса. Это также подтверждается данными метода ВДЭ. Вероятно, рассматриваемый максимум тока на вольтамперограмме принадлежит карбоксильной группе, электровосстановление которой облегчается благодаря наличию в молекуле полиола достаточно сильных электроноакцепторных заместителей (других карбоксильных групп). Электровосстановление комплексов кобальта (II) и меди (II) в тех же условиях происходит сначала по центральному атому при  $E_n = -0,45$  В (медь) и  $E_n = -0,90$  В (кобальт) до M(0). Далее восстанавливается лиганд, пик которого смещается в сторону отрицательных потенциалов до  $-1,75$  В и сливается с током разряда фона при увеличении скорости развертки потенциала больше 200 мВ/с. По данным методов ЦВА и ВДЭ для комплексов кобальта (II) и меди (II) с гиперразветвленными полиэфироксикарбоксилатами характерен замедленный перенос зарядов в собственно электрохимической стадии в широком диапазоне их концентрации в растворах ацетона.

## РЕАКЦИИ ДИМЕРИЗАЦИИ И ПРОТОНИРОВАНИЯ АНИОН РАДИКАЛОВ НИТРОЗОНИТРОБЕНЗОЛОВ

М. А. Сыроешкин, Л. В. Михальченко, М. Ю. Леонова,

А. С. Мендкович, В. П. Гулять

Учреждение Российской академии наук

«Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского»

Россия, г. Москва, [guvp@ioc.ac.ru](mailto:guvp@ioc.ac.ru)

Методами циклической вольтамперометрии (ЦВА), хроноамперометрии (ХА) и электролиза при контролируемом потенциале изучено электрохимическое поведение изомерных нитрозонитробензолов (ННБ), являющихся промежуточными продуктами электровосстановления (ЭВ) соответствующих динитробензолов (ДНБ).

Исследования проводили в ДМФА на фоне 0,1М  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  в присутствии контролируемых количеств различных доноров протонов. Изученные ННБ имеют более ранние потенциалы ЭВ, чем потенциалы ЭВ соответствующих ДНБ, поэтому реакционная способность электрохимически генерируемых анион-радикалов (АР) ННБ определяет направление и глубину суммарного ЭВ ДНБ.

Изученные изомерные ННБ в ДМФА образуют сравнительно стабильные АР. В отличие от АР нитрозобензола, АР ННБ в большей степени свойственны реакции образования димерных продуктов. Результаты данного исследования свидетельствуют о протекании быстрой обратимой димеризации АР ННБ с образованием димерных дианионов (ДА), обладающих высокой основностью, в связи с чем они быстро протонируются даже в апротонной среде.

Преимущественное направление ЭВ ННБ при потенциалах образования их АР в присутствии доноров протонов зависит от скорости их димеризации и протонирования. Добавление слабого донора протонов (фенола) не приводит к росту первого катодного пика, т.е. АР не успевает протонироваться, но анодный пик уменьшается. Это означает, что димеризация АР является в этих условиях основной реакцией, а фенол протонирует димерный ДА, смещая равновесие в данном направлении, что приводит к росту катодных пиков азоксисоединения. При добавлении более сильной кислоты (бензойной) АР ННБ протонируется и образуется анион гидроксиламино-производного, пик окисления которого наблюдается на анодной части кривой. Анализ кривых ЦВА и ХА позволил установить, что скорость димеризации АР ННБ падает в ряду изомеров 2- > 3- > 4-, в то время как скорость протонирования растет в ряду 4- > 3- > 2-.

Для установления природы димерных продуктов, образующихся при ЭВ ННБ, были проведены электролизы при потенциале первой стадии. Показано, что в отличие от 4-ННБ, димеризация АР которого приводит к образованию 4,4'-динитроазоксибензола, в результате электролиза 2-ННБ в качестве основного продукта выделен 2-окси-2'-нитроазоксибензол.

Таким образом, при ЭВ ННБ в зависимости от условий, с учётом конкуренции димеризации и протонирования можно получать либо мономерные продукты – N-замещенные гидроксиламины, либо димерные – азоксипроизводные.

## МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ АМИНОВ РЯДА 2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛПИПЕРИДИНА

Е. Ш. Каган, В. В. Янилкин\*, В. И. Морозов\*, Н. В. Настасова\*,  
И. Ю. Жукова, И. И. Кашпаров, В. П. Кашпарова

Южно-Российский государственный технический университет  
(Новочеркасский политехнический институт)  
Россия, г. Новочеркасск

\*Учреждение РАН ИОФХ им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН  
Россия, г. Казань, [kagan29@mail.ru](mailto:kagan29@mail.ru)

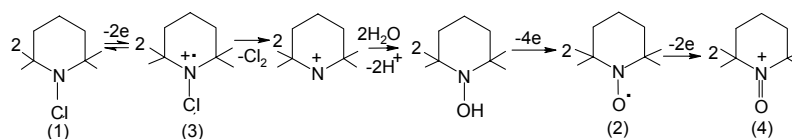
Реакция окисления пространственно-затрудненных аминов (ПЗА) ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидина имеет важное значение, так как лежит в основе их практического применения в качестве светостабилизаторов полимеров, а также широко используется для получения нитроксильных радикалов. В настоящей работе методами ЦВА, ЭПР и препаративного электролиза изучен механизм электрохимического окисления ПЗА и впервые показано, что эта реакция может быть использована для

препаративного получения нитроксильных радикалов.

По данным ЦВА, электрохимическое окисление 2,2,6,6-тетра-метилпиперидина (раствор в ацетонитриле, фоновый электролит тетрафторборат тетратрет-бутиламмония, платиновый анод) протекает необратимо (катодный пик отсутствует) с образованием катион-радикала, который быстро депротонируется с образованием соответствующего аминильного радикала. Конечными продуктами дальнейших электрохимических и химических превращений катион-радикала и соответствующего аминильного радикала (взаимодействие с остаточной водой) являются соответствующие соли оксоаммония и нитроксильные радикалы. Образование аминильных и нитроксильных радикалов подтверждено спектрами ЭПР. При препаративном электролизе 2,2,6,6-тетраметилпиперидина в этих же условиях после пропускания 2 Ф электричества в электролите остается только исходный амин и незначительное количество полимерных продуктов, т.е. образующиеся полимерные продукты, адсорбируясь на электроде, ингибируют окисление исходного амина.

1-хлор-2,2,6,6-тетраметилпиперидин в отличие от 2,2,6,6-тетра-метилпиперидина и большинства других алифатических аминов окисляется обратимо с образованием относительно устойчивого катион-радикала (3), время жизни которого составляет несколько минут. Строение катион-радикала (3) подтверждено спектрами ЭПР, полученными при проведении электролиза в ячейке ЭПР-спектрометра.

Возможный механизм электрохимического окисления 1-хлор-2,2,6,6-тетраметилпиперидина приведен на схеме и подтвержден данными ЦВА и ЭПР-спектроскопии.



При проведении препаративного электрохимического окисления 1-хлор-2,2,6,6-тетраметилпиперидина (1) в фосфатном буферном растворе (рН 6,86) в диафрагменном электролизере с высоким выходом по веществу образуется соответствующая оксоаммониевая соль (4). Исходным веществом в этом синтезе может служить 2,2,6,6-тетраметил-пиперидин, который при электрохимическом хлорировании образует с количественным выходом соединение (1). В ходе дальнейшего электролиза оно превращается в соединение (4). Восстановление оксоаммониевой соли (4) электрохимическим способом, или химическим – нитритом натрия, гидроксид-ионом приводит к образованию нитроксильного радикала (3), который и был выделен с выходом 80% по веществу и 50% по току.

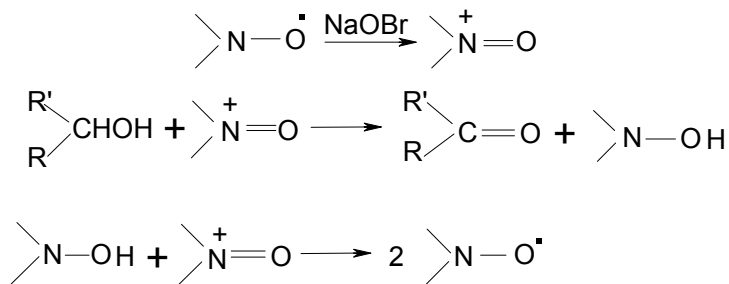
УДК 547.4:541.138

## НИТРОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ КАК МЕДИАТОРЫ В ПРОЦЕССАХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ

И. Ю. Жукова, Е. Ш. Каган

Южно-Российский государственный технический университет  
(Новочеркасский политехнический институт)  
Россия, г. Новочеркасск, kagan29@mail.ru

Селективное окисление спиртов до альдегидов является одной из старейших проблем органического синтеза. Хотя известно множество методов окисления, часто трудно найти методику, которая позволяет провести селективное окисление спиртов с применением доступных реагентов и простых методов выделения продуктов реакции. Известно, что оксоаммониевые соли (ОС), получающиеся при окислении нитроксильных радикалов (НР) ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидина, окисляют первичные и вторичные спирты до альдегидов и кетонов с образованием гидросиламинов. Происходящие при этом реакции показаны на схеме



Можно использовать стехиометрические количества ОС или проводить процесс с каталитическим количеством НР (1 мол. %), который является предшественником ОС и образует ее при окислении. В качестве первичного окислителя можно использовать NaOBr, надкислоты, Cu (II) и другие соединения. Чаще всего в качестве первичного окислителя используют NaOCl. Реакция окисления спиртов проходит в течение нескольких минут даже при температуре 0°C с практическим количественным выходом и ОС являются, вероятно, лучшими окислителями для получения альдегидов из спиртов. Этот метод можно использовать также для промышленного получения альдегидов окислением соответствующих спиртов.

Препаративный электрохимический метод окисления спиртов в соответствующие альдегиды в двухфазной системе хлористый метилен – вода можно провести с использованием каталитической системы бромистый натрий – нитроксильный радикал. В этой системе содержится два катализатора-переносчика. В водной фазе электрохимическим путем генерируется бром, который переходит в органическую фазу и окисляет НР до соответствующей ОС, которая затем окисляет спирт до соответствующего альдегида. Образующийся в этом процессе гидроксилмин окисляется ОС до НР.

Таким образом, каталитический цикл завершается. В результате рассматриваемого электрохимического процесса не расходуются NaBr и NaHCO<sub>3</sub>, используемый для поддержания pH. Это позволяет использовать водную фазу многократно. При использовании этого процесса удается избежать окисления альдегида до кислоты.

Предложены различные варианты применения этого метода. В частности, в электрохимическом процессе медиаторного окисления спиртов можно использовать дисперсию силикагеля с иммобилизованным нитроксильным радикалом. В этом случае окисление можно провести без использования органического растворителя. Применение иммобилизованных на силикагеле НР облегчает отделение катализатора от продуктов реакции и позволяет использовать его многократно.

Предложены также методы иммобилизации нитроксильных радикалов на полимерных подложках, в частности, на сополимере этилен-акриловая кислота. Для проведения реакции окисления спиртов не обязательно использовать электрод, модифицированный за счет хемосорбции. Например, платиновый электрод, покрытый полиакриловой кислотой, содержащей оптически активный нитроксильный радикал, может быть использован для асимметричного окисления спиртов.

При электрохимическом окислении рацемической смеси вторичных спиртов, содержащих гидроксигруппу в α-положении к хиральному центру, на модифицированном войлочном графитовом электроде в присутствии спартеина окислялся только S-изомер с выходом по току соответствующего кетона больше 90%. R-изомер оставался неизменным и его энантиочистота была больше 90%. Метод представляет простой и удобный способ разделения оптических изомеров.

УДК 541.138.2.: 541.128.13.:547.861.6

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И ЭПР ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА И *t*-BuOH В ПРИСУТСТВИИ МЕДИАТОРОВ – КАТИОН-РАДИКАЛОВ ПИРАЗИН-ДИ-N-ОКСИДА И ЕГО ЗАМЕЩЕННЫХ**

**С. И. Кулаковская, А. В. Куликов, А. Ф. Шестаков**

Институт проблем химической физики РАН  
Россия, г. Черноголовка, kulsi@icp.ac.ru.

Ранее нами было установлено, что электрохимически генерируемые катион-радикалы ароматических ди-N-оксидов являются носителями активного кислорода, способного активировать C–H связь субстрата.

Методом циклической вольтамперометрии нами исследован механизм окисления ряда органических соединений в присутствии электрохимически генерируемых катион-радикалов феназин-ди-N-оксида (PheDNO  $E_0 = +1,28$  В), пиразин-ди-N-оксида (PyrDNO  $E_0 = +1,59$  В) и его замещенных,  $E_0$  которых находятся в интервале потенциалов от +1,42 В до +1,53 В. При исследовании окисления PheDNO в метаноле и его дейтерированных производных CH<sub>3</sub>OD и CD<sub>3</sub>OD с использованием метода ЭПР-электролиза нами зарегистрированы ЭПР спектры радикальных интермедиатов: в CH<sub>3</sub>OH и CH<sub>3</sub>OD с *g*-фактором 2,0023 и в CD<sub>3</sub>OD – с *g*-факторами 2,0023 и 2,0036 соответственно. Было предположено, что радикальные интермедиаты являются комплексами катион-радикала PheDNO с метанолом и его дейтерированными производными. Обнаружение одного и того же интермедиата в CH<sub>3</sub>OH и CH<sub>3</sub>OD указывало на участие CH<sub>3</sub>-группы спирта в образовании интермедиата.

Для объяснения полученных результатов был предложен новый четырехстадийный механизм суммарного двухэлектронного электрокаталитического окисления субстрата (E<sub>1</sub>C<sub>1</sub>E<sub>2</sub>C<sub>2</sub>), включающий образование комплекса с катион-радикалом ароматического ди-N-оксида на стадии C<sub>1</sub>.

В представленной работе методами циклической вольтамперометрии, ЭПР-электролиза и квантовохимического моделирования исследован механизм окисления метана и *t*-BuOH (соединений, обладающих высокой энергией разрыва C–H связи, 422,79 кДж/моль в *t*-BuOH и 435,43 кДж/моль в CH<sub>4</sub>) в присутствии медиаторов – электрохимически генерируемых катион-радикалов пиразин-ди-N-оксида, 2,5-диметил- и 2,3,5,6-тетраметил-пиразин-ди-N-оксидов. Эксперименты проводились на электродах из стеклоглассера (СУ) и Pt в растворах 0.1 М LiClO<sub>4</sub> в ацетонитриле и на Au электроде в третичном бутиловом спирте, используемом в качестве растворителя и субстрата одновременно.

Зарегистрированы и идентифицированы ЭПР спектры катион-радикалов ароматических ди-N-оксидов при 25°C в *t*-BuOH в

отсутствие и присутствии метана при  $-45^{\circ}\text{C}$  в ацетонитриле.

Исследовано влияние метана и  $t\text{-BuOH}$  на форму циклических вольтамперограмм и интенсивность ЭПР сигналов катион-радикалов  $\text{PygDNO}$ . Обнаружено, что в присутствии 1,6 мМ метана интенсивность сигналов ЭПР уменьшается в 3 раза для  $\text{Pyg}_2$  и в 4 раза для  $\text{Pyg}_1$  и  $\text{Pyg}_0$ . Определена константа скорости химической реакции взаимодействия катион-радикала  $\text{Pyg}_2$  с метаном (стадия активации С-Н связи). Она оказалась равной  $0,4 \text{ c}^{-1}$ . Изменение формы циклических вольтамперограмм и интенсивности ЭПР сигналов катион-радикалов ди-N-оксидов в присутствии метана или  $t\text{-BuOH}$  указывает на протекание реакции активации С-Н связи и ее дальнейшего окисления. Проведено квантовохимическое моделирование реакции взаимодействия катион-радикала пиазин-ди-N-оксида по С-Н связи метана и  $t\text{-BuOH}$ .

На основании полученных данных предполагается, что окисление метана и  $t\text{-BuOH}$  в присутствии электрохимически генерируемых катион-радикалов  $\text{PygDNO}$  и его замещенных протекает по механизму суммарного двухэлектронного окисления органического вещества ( $\text{E}_1\text{C}_1\text{E}_2\text{C}_2$ ), включающего стадию образования его комплекса с катион-радикалом медиатора –  $\text{PygDNO}$ .

УДК 541.138.2

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ИНДОЛИЗИНОВ

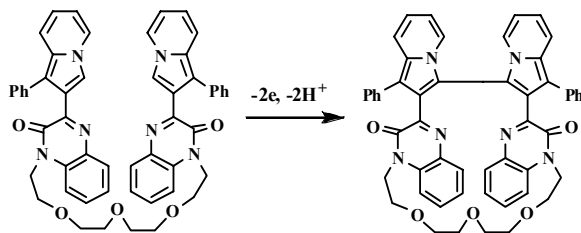
Н. В. Настапова, В. В. Янилкин, А. А. Калинин, В. А. Мамедов

Учреждение РАН ИОФХ им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН  
г. Казань, Россия, nastapova@iopc.ru

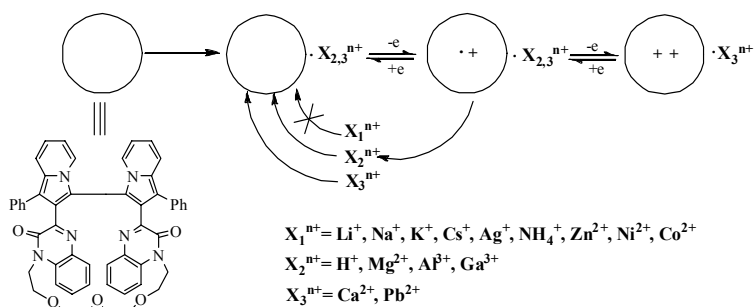
$\pi$ -избыточные индолизины склонны к реакциям окисления, направление процесса зависит от степени замещения в пятичленном цикле.

При наличии двух незамещенных положений в моноиндолизинах или одного положения в бисиндолизинах при окислении происходит сочетание образующихся катион-радикалов с образованием поверхностной полимерной пленки. В зависимости от режима формирования получают редокс-активные или изолирующие пленки.

Окисление бисиндолизинилхиноксалинов, имеющих только одно свободное положение в пятичленном цикле, индуцирует внутримолекулярную дегидроциклизацию с образованием соответствующих гетероциклофанов:



Гетероциклофаны проявляют различную избирательность и различный тип связывания катионов в зависимости от их размера и природы катиона:





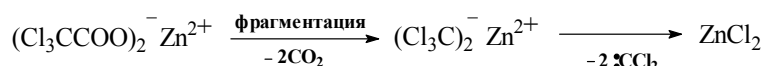
## ЭЛЕКТРОКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ $\text{CCl}_4$ В ЯЧЕЙКЕ С РАСТВОРИМЫМ $\text{Zn}$ АНОДОМ. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ

В. Л. Сигачева, С. В. Неверов, В. А. Петросян

Учреждение Российской академии наук  
«Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского»  
Россия, г. Москва, [siga@server.ioc.ac.ru](mailto:siga@server.ioc.ac.ru)

Изучены закономерности электрокарбоксилирования (ЭК)  $\text{CCl}_4$  в DMF и MeCN в условиях гальваностатического бездиафрагменного электролиза с растворимым  $\text{Zn}$ -анодом. Установлено, что природа растворителя существенно влияет на состав и выход продуктов электролиза, выделяемых в виде метиловых эфиров соответствующих хлоруксусных кислот (МЭХУК).

В DMF наряду с восстановлением  $\text{CCl}_4$ , приводящем к генерации аниона  $\text{CCl}_3^-$ , происходит разряд солей  $\text{Zn}^{2+}$  с выделением  $\text{Zn}^0$  на поверхности катода. В результате, за счет химического восстановления соответствующего трихлорацетата (первичный продукт ЭК  $\text{CCl}_4$ ) под действием свежесозданного на катоде  $\text{Zn}^0$ , единственным продуктом ЭК  $\text{CCl}_4$  оказался дихлорацетат цинка (выделен в виде МЭДХУК). Найдено, что в среде DMF трихлорацетат цинка крайне неустойчив и разлагается с интенсивным выделением  $\text{CO}_2$ :

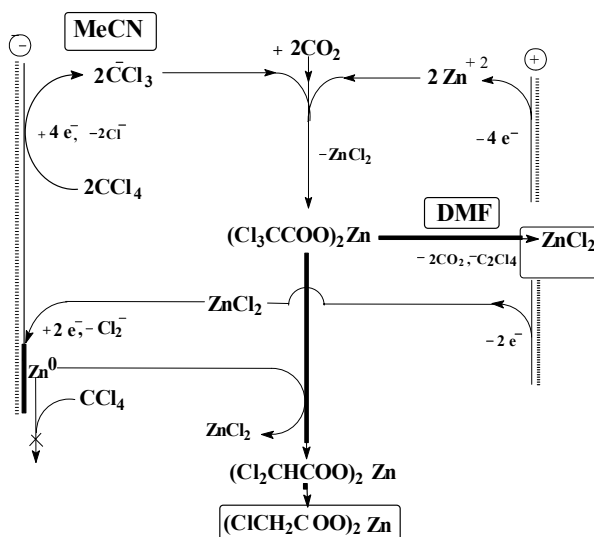


Этот процесс, конкурируя с химическим восстановлением трихлорацетата, понижает выход МЭДХУК. Замена DMF (как растворителя) на MeCN в 2,5 раза увеличивает суммарный выход хлорацетатов и приводит к образованию в качестве основного продукта не МЭДХУК, а МЭТХУК, который в среде MeCN оказался устойчив. Однако в этом растворителе в определенный момент электролиза наступает полная пассивация катода, что накладывает количественные ограничения как на процесс образования трихлорацетата, так и на его дальнейшее электровосстановление до дихлорацетата цинка.

В целом полученные результаты обусловлены не только различием в устойчивости трихлорацетата в исследованных растворителях, но и тем, что в этих растворителях на катоде осаждается разное количество  $\text{Zn}^0$  (восстановитель по отношению к образующимся полихлорацетатам цинка). Дело в том, что генерируемый в ходе электролиза  $\text{ZnBr}_2$  в MeCN растворим хуже, чем в DMF. Это, в свою очередь, минимизирует восстановление ионов  $\text{Zn}^{2+}$  с выделением  $\text{Zn}^0$  на катоде. Поэтому вклад химического восстановления трихлорацетата  $\text{Zn}$  (первоначально образуется при ЭК  $\text{CCl}_4$ ) до дихлорацетата под действием  $\text{Zn}^0$  в среде MeCN ниже, чем в DMF (см. схему). Так, добавки в электролит  $\text{ZnCl}_2$ , лучше растворимого в MeCN, содействуют химическому восстановлению трихлорацетата цинка до дихлорацетата. А в среде DMF добавки  $\text{ZnCl}_2$  приводят не только к повышению выхода дихлорацетата, но и к образованию монохлорацетата цинка – продукта более глубокого дехлорирования.

Варьирование условий электролиза, влияющих на выход и состав продуктов ЭК  $\text{CCl}_4$  в среде MeCN, позволило с высокой селективностью получать МЭТХУК с выходом по току 45,7% (в расчете на 2-х электронный процесс), что соответствовало 3,5 г продукта за опыт. Для сравнения отметим, что при ЭК  $\text{CCl}_4$  в среде DMF количество МЭДХУК, как основного продукта, даже в оптимальных условиях не превышало 0,5...0,7 г.

Проведенные исследования подтвердили справедливость выводов о том, что уже первые стадии ЭК  $\text{CCl}_4$  с использованием растворимого  $\text{Zn}$  анода, приводящие к три- и дихлорацетатам цинка представляют довольно сложный процесс, включающий конкурирующие друг с другом химические и электрохимические стадии:



УДК 541.138

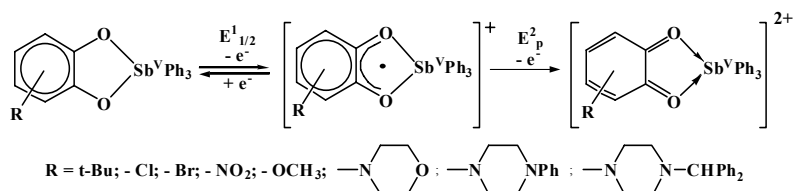
## РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КАТЕХОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СУРЬМЫ(V)

И. В. Смолянинов, А. И. Поддельский\*, Н. Т. Берберова

Южный научный центр РАН, Россия, г. Астрахань, [thiophen@mail.ru](mailto:thiophen@mail.ru)

\*Институт металлорганической химии РАН им. Г. А. Разуваева  
Россия, г. Н. Новгород, [aip@iomc.ras.ru](mailto:aip@iomc.ras.ru)

В работе рассмотрены редокс-превращения комплексов LSbPh<sub>3</sub>, содержащих пространственно-затрудненные катехолатные лиганды с различными по природе заместителями. Электрохимическое окисление комплексов протекает в две последовательные стадии:



Центральный атом сурьмы находится в высшей степени окисления, поэтому наблюдаемую электрохимическую активность можно рассматривать как изменение редокс-состояния координированного лиганда. В большинстве случаев первая анодная стадия носит одноэлектронный обратимый характер и отвечает переходу катехол/*o*-бензосемихинон. Введение дополнительного редокс-центра – атома азота приводит к изменению редокс-характеристик соединений. Для комплексов с азотсодержащими фрагментами первая анодная одноэлектронная стадия является необратимой и приводит к генерированию азотцентрированного катион-радикала.

Разнообразие редокс-форм лигандов обуславливает их способность к взаимодействию со свободными радикалами и молекулярным кислородом. Исследованы реакции комплексов с ДФПГ радикалом; обнаружена ингибирующая активность соединений в процессе окисления олеиновой кислоты. Установлена зависимость эффективности торможения свободнорадикального окисления олеиновой кислоты от потенциала окисления комплексов сурьмы.

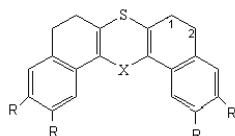
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (09-03-00677; 09-03-12122, 09-03-99013), программы президиума РАН «Дизайн молекулярных магнитоактивных веществ».

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТИАНТРЕНОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

Е. В. Шинкарь, Я. Б. Арефьев, Н. Т. Берберова

ФГОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет»  
Россия, г. Астрахань, berberova@astu.org

Известно, что с распределением электронной плотности и природой заместителей в гетероциклических молекулах связаны различные проявления их реакционной способности. В работе методом ЦВА изучено влияние структуры бензанилированных тиантренов **I–III** на их превращения в смеси растворителей  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2:1).



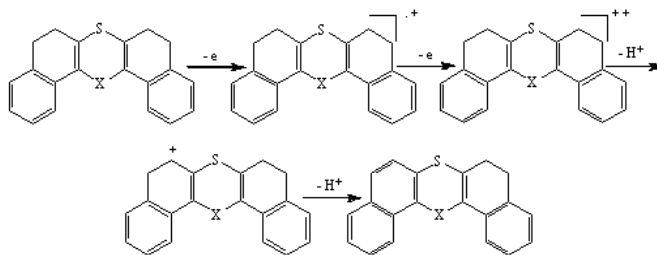
$\text{R}_1=\text{H}$ ,  $\text{X}=\text{O}$  (**I**)  $E_{\text{па1}}=0,76$  В;  $E_{\text{па2}}=1,28$  В

$\text{R}_1=\text{CH}_3$ ,  $\text{X}=\text{O}$  (**II**)  $E_{\text{па1}}=0,72$  В;  $E_{\text{па2}}=1,20$  В

$\text{R}_1=\text{H}$ ,  $\text{X}=\text{S}$  (**III**)  $E_{\text{па1}}=0,82$  В;  $E_{\text{па2}}=1,34$  В

Электрохимические потенциалы окисления коррелируют с их потенциалами ионизации, рассчитанными по методу Купманса: 7,87 эВ (**I**); 7,78 эВ (**II**); 7,98 эВ (**III**). Образующиеся катионы регистрировали при потенциалах: –0,38 В (**I**); –0,42 В (**II**); –0,36 В (**III**). Данные интермедиаты возникают в результате окисления соединений **I–III** по алициклическому фрагменту, что приводит к формированию новой кратной связи в структуре тиантрена.

Таким образом, электрохимическое окисление тиантренов **I–III** протекает по ступенчатому механизму:



Результаты электрохимических экспериментов подтверждены квантово-химическими расчетами (PM3, базис 6-31G(d), GAMESS).

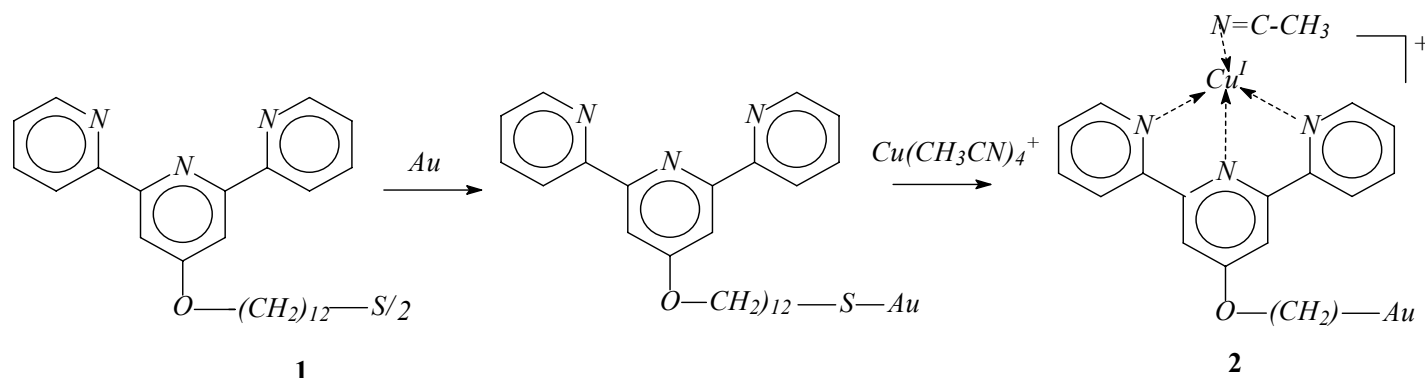
Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 09-03-00677а, грант № 09-03-12122-офи-м).

## САМООРГАНИЗУЮЩИЕ СЛОИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСА $\text{Cu(I)}$ НА ПОВЕРХНОСТИ $\text{Au}$ -ЭЛЕКТРОДА НА ОСНОВЕ НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ ТЕРПИРИДИНОВОГО РЯДА

Р. Д. Рахимов, А. Г. Мажуга, Р. Б. Ромашкина,  
А. С. Кашаев, Е. К. Белоглазкина, Н. В. Зык

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
Химический факультет  
Россия, г. Москва, [Hola\\_2000@mail.ru](mailto:Hola_2000@mail.ru)

Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) показано, что последовательной обработкой золотого электрода растворами лиганда **1** и  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4^+$  в ДМФ на поверхности электрода в две стадии может быть получен самоорганизующийся монослой (СОМ) **2** (см. схему) комплексного соединения терпиридинового лиганда **1** с  $\text{Cu(I)}$ .



На кривой ЦВА окисления, снятой после пропускания кислорода через раствор, в который помещен золотой электрод, модифицированный комплексом **2**, отсутствует анодный пик ( $E_p^{\text{Ox}} = 0,40$  В), соответствовавший переходу  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$  в комплексе **2**. На анодной кривой ЦВА наблюдается пик, отвечающий окислению нового комплекса  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ( $E_p^{\text{Ox}} = 0,98$  В), являющегося результатом реакции комплекса **2** и молекулярного кислорода. При многократном сканировании потенциала от 0,00 В до 1,10 В в приэлектродном слое накапливается исходный комплекс  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , о чем свидетельствует появление на кривой ЦВА пика окисления комплекса **2** и постепенное увеличение его интенсивности. Таким образом, показана возможность связывания молекулярного кислорода комплексом лиганда **1** с  $\text{Cu}^{\text{I}}$  на поверхности золотого электрода.

*Работа выполнена при финансовой поддержки Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 10-03-00677.*

УДК 544.654.076.324.2

## ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ МЕТИОНИНА В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Е. А. Лут, Б. Ф. Минаев, Е. И. Аксиментьева\*, А. П. Шевченко

Черкасский национальный университет имени Богдана Хмельницкого  
Украина, г. Черкассы, [lutlen@ukr.net](mailto:lutlen@ukr.net)

\*Львовский национальный университет имени Ивана Франко  
Украина, г. Львов

Реакции окисления простейшей серосодержащей аминокислоты – метионина – вызывают особый интерес в связи с тем, что именно они влияют на гормональный баланс, процессы биологического старения, в которых метионин действует как биологический антиоксидант. Известные реакционные схемы превращения метионина при pH среды вблизи и ниже изоэлектрической точки весьма противоречивы, тогда как в щелочных средах почти не изучены.

Электрохимическими методами с применением квантово-химических расчетов изучены процессы анодного окисления метионина на платине в кислых и щелочных водных растворах. Расчётным методом *B3LYP/6-31G (d, p)* показано, что наиболее вероятным реакционным центром окисления метионина в кислых средах является атом серы, чему соответствует необратимая волна окисления метионина в области 0,78...1,5 В (х.с.э.). Установлено, что в щелочных растворах электро-окисление метионина также происходит необратимо, но через две последовательные стадии разряда карбоксильного аниона, что хорошо согласуется с данными квантово-химических расчетов. На основе полученных экспериментальных и расчетных данных, а также идентификации продуктов электроокисления предложен механизм процесса окисления метионина в щелочной среде, включающий разряд аниона аминокислоты, взаимодействие образованного карбокатиона с OH-группами среды, что приводит к образованию промежуточного соединения 3-метилсульфонил-пропил-1-гидроксиамина. Интермедиат неустойчив и разлагается с отщеплением воды и образованием 3-метил-сульфонил-пропил-1-имина. В результате гидролиза последнего образуется конечный продукт окисления метионина – 3-метил-сульфонил-пропаналь, при этом выделяется аммиак.

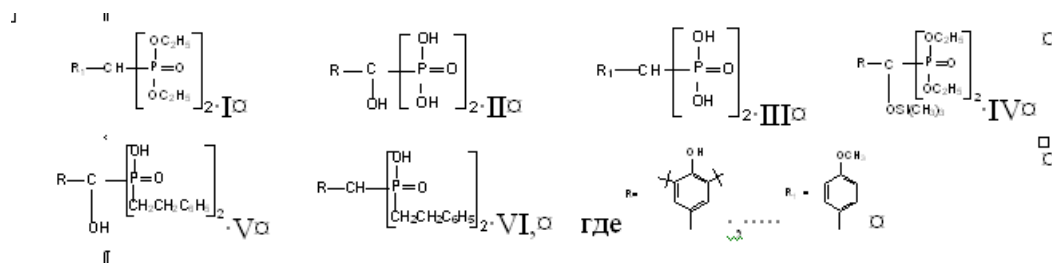
## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ФОСФОРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ С СУПЕРОКСИД АНИОН-РАДИКАЛОМ

С. А. Зейналова, И. В. Смолянинов\*, В. П. Осипова\*, Н. Т. Берберова

ФГОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет»  
Россия, г. Астрахань, berberova@astu.org

\*Южный научный центр РАН  
Россия, г. Ростов-на-Дону, vrosipova@rambler.ru

Супероксид анион-радикал интенсивно изучается в биологии, клинической медицине, так как является активной формой кислорода и может способствовать развитию окислительного стресса. В настоящей работе методом ЦВА исследованы электрохимические реакции  $O_2^{\cdot-}$  с производными фенола, содержащими фосфонатные группы (I–VI) на СУ-электроде в ДМФА с целью определения их антиоксидантной активности.



Реакция 2,6-ди-трет-бутилфенола (RH) с  $O_2^{\cdot-}$  протекает с образованием фенолят-аниона (–0,15 В) и  $HO_2^{\cdot}$ . Соединения I–VI отличаются от незамещенного аналога RH электрохимическим поведением. Во-первых, несмотря на присутствие акцепторных заместителей, соединения I–VI характеризуются более легкими потенциалами окисления +(1,3...1,4) В фенольных фрагментов. Во-вторых, из-за наличия фосфонатных групп, обладающих большей кислотностью, не фиксируется образование соответствующих фенолят-анионов. Взаимодействие исследуемых фенолов с  $O_2^{\cdot-}$  сопровождается исчезновением обратимости стадии восстановления  $O_2$  и появлением на ЦВА новых анодных пиков в диапазоне потенциалов +(0,6...0,9) В. Предположительно, наблюдаемые редокс-переходы отвечают окислению фосфонатных анионов. Активный  $HO_2^{\cdot}$ , в свою очередь, может взаимодействовать с фенольным фрагментом. Учитывая, что соединения I–VI окисляются легче незамещенного аналога, можно ожидать более выраженное антиоксидантное действие по сравнению с ионолом, что подтвердилось в опытах in vitro.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 09-03-99013-р\_офи)

УДК 541.49+546.719.5+543.257.1

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ТИОПИРИНА В СРЕДЕ 6 М HCl

А. А. Амиджанов, Н. С. Бекназарова

Таджикский национальный университет  
Таджикистан, г. Душанбе, nazira64@inbox.ru

Установлена обратимость процесса окисления тиопирина на индикаторном платиновом электроде в среде 6 моль/дм<sup>3</sup> HCl. Определены значения реального потенциала системы при различных температурах. С целью более полного описания реакции обратимого окисления тиопирина до соответствующего дисульфида были определены величины  $\lg K_p$  при различных температурах (рис. 1).

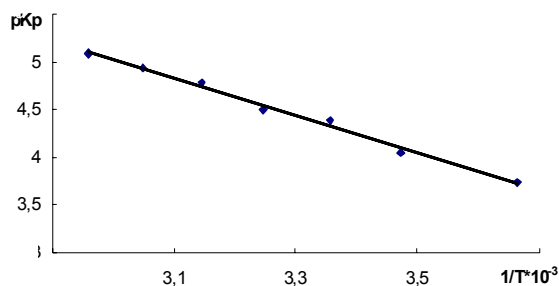


Рис. 1. Зависимость  $pK_p = f(1/T)$  для процесса окисления тиопирина

Из рисунка видно, что зависимость  $pK_p = f(1/T)$  имеет прямолинейный характер и с увеличением температуры значения  $pK_p$  возрастает, что указывает на эндотермичность процесса окисления тиопирина. Величины термодинамических функций процесса окисления тиопирина до дисульфида были определены методом температурного коэффициента. Вычисленные значения  $\lg K_p$  и термодинамических функций процесса окисления тиопирина в среде 6 М НСl при температуре 298 К представлены в таблице.

Значение  $\lg K_p$  и термодинамических функций процесса окисления тиопирина в среде 6 М НСl при 298 К

| $\lg K_p$ | $\Delta S$ , Дж/(моль·К) | $\Delta G$ , кДж/моль | $\Delta H$ , кДж/моль |
|-----------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 4,39      | 270,16                   | -25,07                | 56,28                 |

УДК 544.6

## АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕДИ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ В ПРИСУТСТВИИ ГЛИЦИНА, $\alpha$ -АЛАНИНА И АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Е. А. Скрыпникова, С. А. Калужина\*, Е. В. Орлова\*\*

Воронежский военный авиационный инженерный университет

\*Воронежский государственный университет

\*\*Воронежская государственная медакадемия им. Н. Н. Бурденко  
Россия, г. Воронеж, kaluzhina@vmail.ru

В настоящем исследовании представлены результаты анализа роли аминокислот (АК) в кинетике анодных процессов меди в щелочном электролите. Эксперименты проводили на стационарном медном электроде Cu (99,99%) в 0.01 М NaOH (pH = 12). Концентрацию добавок Gly и  $\alpha$ -Ala варьировали в интервале  $1 \times 10^{-6} \dots 1 \times 10^{-1}$  М, Asp –  $1 \times 10^{-5} \dots 1 \times 10^{-3}$  М. При заданном pH все изученные АК находились в анионной форме (Gly<sup>-</sup>,  $\alpha$ -Ala<sup>-</sup>, Asp<sup>2-</sup>). Результаты исследования показали, что в диапазоне концентраций  $C_{\alpha\text{-Ala}} = 5 \times 10^{-3} \dots 2 \times 10^{-2}$  М и  $C_{\text{Gly}} = 5 \times 10^{-3} \dots 1 \times 10^{-2}$  М медь подвергается локальной активации (ЛА) при  $E_{\text{ЛА}} = 0,10 \dots 0,12$  В, которая при увеличении концентрации обеих аминокислот становится более равномерной. Анализ экспериментальных данных с привлечением метода инверсионной вольтамперометрии позволяет предположить, что Gly и  $\alpha$ -Ala стимулируют процесс анодного окисления меди за счет адсорбции и формирования растворимых комплексов металла с анионами Gly и  $\alpha$ -Ala. В системах с добавками Asp аминокислоты проявляют специфические свойства последней. С одной стороны, медь подвергается ЛА во всем исследуемом диапазоне концентраций ( $1 \times 10^{-5} \dots 1 \times 10^{-3}$  М), с другой – процесс ЛА происходит в двух зонах потенциалов:  $E'_{\text{ЛА}} = 0,20 \dots 0,30$  В и  $E''_{\text{ЛА}} = 0,80 \dots 0,90$  В. При этом характер поражений поверхности меди существенно различается: при  $E'_{\text{ЛА}}$  они имеют вид неглубоких мелких питтингов, которые при  $E''_{\text{ЛА}}$  переходят в глубокие ямки травления. Высказано предположение, подтвержденное экспериментально, что процесс ЛА при  $E''_{\text{ЛА}}$  обусловлен действием ацетат-ионов, образующихся в системе с Asp в результате вторичных процессов окисления аспарагинат-ионов. На основе формально-кинетического подхода интерпретирован механизм инициирования питтинга в исследуемых системах, который индифферентен к природе АК и коррелирует с теорией нуклеофильного замещения диссоциативного типа и принципом «жестких и мягких кислот и оснований».

## НЕПРЯМОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ ДО КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ АКТИВНЫМИ ФОРМАМИ КИСЛОРОДА

Н. В. Чаенко, Г. В. Корниенко,  
А. М. Кошелева, В. Л. Корниенко

Институт химии и химической технологии СО РАН  
Россия, г. Красноярск, [kvl@icct.ru](mailto:kvl@icct.ru)

Сущность предлагаемого метода заключается в двухстадийном процессе, включающем электрохимическую (катодную или анодную) генерацию высоко реакционноспособного реагента – медиатора и его последующую реакцию с органическим субстратом на поверхности электрода или в объеме раствора электролита. Таким образом, непрямое *in situ* редокс-медиаторное окисление органических субстратов и электрогенерирование медиаторов могут протекать как в гомогенных, так и в гетерогенных условиях при иммобилизации медиатора на поверхности анода или катода.

Редокс-медиаторное окисление бутилового, гексилового и нонилового спиртов проводили активными формами химически связанного кислорода ( $\text{HO}_2^-$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{HO}^\bullet$ ) *in situ*, генерированными из  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , которые добавляли в электролит с использованием анодов из диоксида свинца, оксидно-никелевого электрода (ОНЭ) и допированного бором алмазного электрода (ДБАЭ).

Для окисления спиртов использовали бездиафрагменные ячейки – электролизеры. Синтезы проводили в кислой или щелочной среде в зависимости от материала анода.

Методом хромато масс-спектропии, УФ-спектропии было установлено, что на анодах из диоксида свинца при окислении бутилового и гексилового спиртов ( $C_{\text{сп}} = 0,25 \dots 0,40$  моль/дм<sup>3</sup>) в водных растворах (рН = 2...3), при использовании различных схем электролиза, наряду с соответствующими карбоновыми кислотами (масляной и капроновой) образуются эфиры соответствующих кислот. В схеме с катодной генерацией  $\text{H}_2\text{O}_2$  из  $\text{O}_2$  ( $\text{HO}_2^\bullet$  и  $\text{HO}^\bullet$ ) при окислении бутанола в составе продуктов окисления доля масляной кислоты составила 80,56%, эфиров – 17,9%, в составе продуктов окисления гексанола капроновая кислота составила 17,52% и эфиры – 33,27%. Концентрации соответствующих кислот определяли с помощью потенциометрического титрования.

Выходы по току ( $V_T$ ) и по веществу ( $V_{\text{в-в}}$ ) для капроновой кислоты на диоксиде свинца при использовании всех схем генерации активных форм кислорода (АФК) ниже ( $V_{\text{в-в}} - 16,3 \dots 32,2\%$ ;  $V_T - 15,2 \dots 30,6\%$ ) при плотности тока ( $i$ ) 300 А·м<sup>-2</sup>, чем для масляной ( $V_{\text{в-в}} - 38,9 \dots 63,4\%$ ;  $V_T - 46,0 \dots 44,8\%$ ). Это связано с удлинением углеродной цепи, снижением адсорбируемости спирта на материале анода и уменьшением растворимости субстрата-реагента в воде.

При переходе к ОНЭ с нанесенными на пористую матрицу высшими оксидами никеля (гидрофобизированный электрод из смеси сажи А 437-Э и ФТ-4Д, пропитанный солями никеля) в щелочной среде, скорость окисления алифатических спиртов возрастает. Образующаяся при всех схемах окисления бутилового спирта масляная кислота окисляется до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . С ростом температуры скорость окисления возрастает, что приводит к увеличению степени минерализации масляной кислоты. При температуре 20°C степень минерализации составила 21,3%, при температуре 50°C – 65%. Выход масляной кислоты по веществу соответственно составил 1,2...2,5%, выход по току – 12,4%. Выход капроновой кислоты по веществу – 16,4...35,0%; а выход по току – 22,2...53,6%.

Удлинение углеводородной цепи и увеличение молекулярной массы спирта замедляет процесс окисления, поэтому электроокисление спиртов, содержащих шесть и более атомов углерода, проводят, как правило, при нагревании. Однако, исходя из высокой реакционной способности селективно генерируемых из воды  $\text{OH}^\bullet$ -радикалов, электролиз на ДБАЭ проводили при температуре 20...25°C.

Установлено, что при окислении бутилового и нонилового спиртов на ДБАЭ – аноде в 0,1 М растворе серной кислоты при плотности тока 50 А·м<sup>-2</sup> при пропускании количества электричества 0,27 А·ч выходы по току и по веществу масляной кислоты составили: 60,1% и 7,14% (исходная концентрация спирта 1,0 М), и пеларгоновой кислоты при концентрации нонилового спирта – 0,05 М выход по току и веществу составил около 100%. Дальнейшее повышение плотности тока в интервале 150 А·м<sup>-2</sup>...500 А·м<sup>-2</sup>, также как и увеличение количества пропущенного электричества, снижают выход целевого продукта. Объясняется это тем, что с ростом плотности тока возрастает скорость генерации активных  $\text{HO}^\bullet$ -радикалов и образующаяся в результате окисления спирта кислота подвергается дальнейшему неселективному окислению с образованием ряда интермедиатов с последующей минерализацией последних до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Установлено, что парные электросинтезы с одновременной генерацией *in situ* АФК на катоде из  $\text{O}_2$  ( $\text{O}_2^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ ) и хемосорбированного  $\text{HO}^\bullet$  на аноде, протекают более селективно с образованием соответствующих карбоновых кислот, чем чисто анодное окисление и окисление с добавлением  $\text{H}_2\text{O}_2$  в электролит. Так при анодном окислении бутанола на ДБАЭ при плотности тока 50 А·м<sup>-2</sup>, после пропускания количества электричества 0,31 А·ч выход масляной кислоты по току составил 66,0%, а при добавлении в схему электролиза катодной генерации пероксида водорода, он увеличился до 137%. Однако с ростом количества пропущенного электричества ( $Q = 0,69$  А·ч) выход по току снижается за счет побочных реакций окисления целевого продукта и составляет при анодном окислении – 54%, в парном электролизе – 96%.

Установлено, что редокс – медиаторное окисление изобутилового и гексилового спиртов в гидрофобизированных оксидно-

никелевых электродах и гексилового спирта в оксидно-кобальтовом аноде, обладающих высокоразвитой поверхностью трехфазного контакта, протекает селективно до соответствующих карбоновых кислот в области потенциалов регенерации высших оксидов (0,6...1,0 В отн. хсэ). На анодах с нанесенными высшими оксидами никеля выход изомасляной кислоты по току составил 51,1% при плотности тока  $320 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$  при температуре  $40^\circ\text{C}$ , выход капроновой кислоты по току составил 70,3%. На анодах из  $\text{Co}_3\text{O}_4$  выход капроновой кислоты по току составил 35,3% при  $140 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ . При более высоких плотностях тока снижение выхода целевых продуктов по току связано с увеличением вклада конкурентного процесса электролиза воды.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ – ККФПН и НТД – «Сибирь» 09-03-98000.*

УДК 541.138:547.466.58

## НЕПРЯМОЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГЛУТАТИОНА

Г. С. Шаповал, О. С. Кругляк, Н. В. Нестюк

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины  
Украина, г. Киев, [echos@ukr.net](mailto:echos@ukr.net), [radical@list.ru](mailto:radical@list.ru)

Электрохимическое исследование каталитических процессов электронного переноса с участием активных форм кислорода (АФК) позволяет составить определенное представление о механизмах redox-реакций в биосистемах. Особый интерес представляет изучение *in vitro* каталитического окисления глутатиона, который входит в состав антиоксидантной системы защиты организма.

Поскольку стартовые реакции свободнорадикального окисления функциональных групп белковых макромолекул включают перенос электрона, наиболее полную информацию о них позволяют получить электрохимические методы. Однако проведенные методом классической полярографии исследования реакций катодного восстановления глутатиона и его прямого электрохимического окисления не позволяют достаточно четко судить о его участии в свободнорадикальных процессах в биосистемах, т.е. о его антиоксидантных свойствах<sup>2,3</sup>. В то же время более информативным, с нашей точки зрения, является исследование непрямого электрокаталитического окисления глутатиона активными формами кислорода, которые генерируются при электрохимическом восстановлении последнего<sup>4</sup>. Такой методический подход к изучению антиоксидантных свойств глутатиона позволяет сделать сравнительную оценку антирадикальной и антиокислительной активности глутатиона.

В работе использован разработанный нами и описанный ранее метод<sup>5</sup>, позволяющий с помощью импульсной вольтамперометрии одновременно генерировать такие АФК, как перекись водорода и гидроксильные радикалы, которые являются одними из главных агентов, повреждающих биомолекулы организма при так называемом «кислородном стрессе» (дисбалансе окислителей и восстановителей в биосистеме), который приводит к гибели функциональных клеток организма. Поэтому в работе исследовано каталитическое окисление глутатиона перекисью водорода и гидроксильными радикалами, генерируемыми электрохимически на медном катоде.

Установлен анодный сдвиг потенциала восстановления молекулярного кислорода под влиянием глутатиона. На основании анализа изменения морфологии вольтамперных кривых высказано предположение о возможности комплексообразования глутатиона с молекулярным кислородом в физиологическом растворе на поверхности медного катода.

Исследована адсорбция глутатиона на поверхности медного электрода при потенциалах, соответствующих восстановлению молекулярного кислорода, гидроксильных радикалов и перекиси водорода.

---

<sup>2</sup> Jin W., Zhao X., Xiao L. // *Electroanalysis*. 2000. V. 12. P. 858.

<sup>3</sup> Fong C., Zhou H. // *Electroanalysis*. 2003. Vol. 15. P. 1632.

<sup>4</sup> Громовая В. Ф., Шаповал Г. С., Кухарь В. П., Пивень В. И. // *Доп. НАН України*. 1995. № 3. С. 92.

<sup>5</sup> Громовая В. Ф., Шаповал Г. С., Миронюк И. Е. // *Журнал общей химии*. 2002. Т. 72. С. 828.

Методом импедансометрии установлено, что глутатион адсорбируется на медном катоде при потенциале восстановления кислорода и АФК.

Построены изотермы адсорбции при потенциалах восстановления гидроксильных радикалов, перекиси водорода и молекулярного кислорода. Степень заполнения медного электрода глутатионом зависит от его концентрации в интервале от 0,1 до  $1,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л, далее выходя на насыщение.

Сделано заключение о том, что глутатион, подобно аминокислотам, содержащим сульфгидрильную группу, ориентирован этой группой к поверхности электрода<sup>6</sup>. В исследуемом интервале концентраций молекулы глутатиона образуют на поверхности электрода достаточно стабильный монослой.

На основании данных об изменении предельного тока восстановления на медном электроде гидроксильных радикалов и перекиси водорода в присутствии глутатиона сделаны заключения о взаимодействии последнего с этими АФК. В результате показано, что глутатион проявляет как антирадикальную, так и антиокислительную активность. Причем его антиокислительная активность значительно выше, чем антирадикальная. Это согласуется с данными медико-биологических испытаний.



## 2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

УДК 541.138

### КАТИОН-РАДИКАЛ СЕРОВОДОРОДА В ЭЛЕКТРОСИНТЕЗЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИОФЕНОВОГО РЯДА

Н. Т. Берберова, Е. В. Шинкарь, В. А. Хохлов

ФГОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет»  
Россия, г. Астрахань, [berberova@astu.org](mailto:berberova@astu.org)

В последнее время электросинтез сводится не только к проведению редокс-процессов органических соединений, но и охватывает сложные превращения, связанные с введением или удалением функциональных групп, перестройкой углеродного скелета, построением гетероциклических систем. В настоящей работе изучен новый подход к электросинтезу соединений тиофенового ряда, широко применяемых в производстве лекарственных препаратов, красителей, полупроводниковых материалов, электропроводящих полимеров и т.д.

На основе фурана (пиррола, 2,5-диметилфурана) и активированного на аноде  $\text{H}_2\text{S}$  в условиях электролиза ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) проведена рециклизация субстратов в S-содержащие аналоги при  $t = 25^\circ\text{C}$ . Выход по току продукта рециклизации, полученного в избытке  $\text{H}_2\text{S}$ , варьируется от 34 до 60%. Электрохимическая активация  $\text{H}_2\text{S}$  до катион-радикала ( $E_{\text{па}} = 1,6 \text{ В}$ ) и фрагментация последнего с отрывом протона позволила избежать использования кислотных реагентов и повысить специфичность процесса по сравнению с каталитическим. Взаимодействие протекает через образование гетероциклических катионов, промежуточных 1,4-дикарбонильных соединений и продуктов S-циклизации. При использовании пиррола ( $E_{\text{па}} = 1,40 \text{ В}$ ) и 2,5-диметилфурана ( $E_{\text{па}} = 1,46 \text{ В}$ ) необходимо учитывать их большую легкость окисления по сравнению с фураном ( $E_{\text{па}} = 2,01 \text{ В}$ ). Это способствует образованию тиофена через стадию генерирования катион-радикалов как реагента, так и субстрата, что приводит к увеличению его выхода. Для замены O-атома на серу в 2,5-диметилфуране необходимо присутствие 5...6%  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Перспективность предлагаемого подхода заключается в возможности наряду с рециклизацией O-, N-гетероциклов проводить SH-функционализацию и полимеризацию тиофенов. В ходе направленного электросинтеза получены 2-тиофентиол, 2-фурантиол, бис(2-тиенил)-сульфид, бис(2-тиенил)дисульфид и электропроводящие политиофены при варьировании продолжительности реакции.

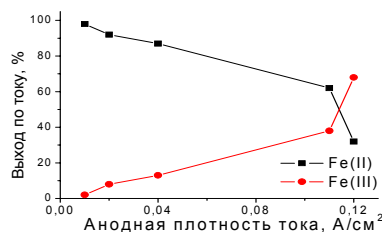
*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 09-03-00677а, грант №09-03-12122-офи-м).*

УДК 541.138

### ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ АЛКОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

М. Ю. Березкин, В. В. Турыгин, А. П. Томилов

ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт  
органической химии и технологии», Россия, Москва, [v402t@yandex.ru](mailto:v402t@yandex.ru)



Анодное растворение железа в алифатических спиртах является удобным методом получения алкоксидов железа, свободных от примеси оксидов. Недостатком метода является наступающая при длительном электролизе пассивация железного анода. Нами проведена работа по устранению этого нежелательного явления. Детально изучен процесс растворения железа в метаноле, содержащем различные электропроводящие добавки, среди которых наиболее подходящим является LiCl. В этом электролите растворение железа протекает с выходом по току, близким к количественному, с образованием метоксидов Fe(II) и Fe(III), соотношение между которыми существенно зависит от плотности тока (рис.). При  $0,01 \text{ A}/\text{cm}^2$  образуется почти чистый  $\text{Fe}(\text{OMe})_2$ , а при  $0,1 \text{ A}/\text{cm}^2$  выход  $\text{Fe}(\text{OMe})_3$  составляет около 30%. В бутаноле и изопропанале практически все железо переходит в трехвалентное.

Установлено, что к образованию на аноде экранирующего осадка (по всей видимости, оксиметоксидов железа) ведет повышенное содержание в электролите воды вне зависимости от анодной плотности тока. При содержании влаги 0,01% запырирование анода наступает при мольном соотношении воды и растворенного с анода железа – 1:67,5. При содержании влаги 0,0034% запырирование анода не наблюдается. Регенерация электролита осуществляется путем фильтрации от нерастворимого осадка метоксида железа (II).

Исходя из полученных данных, можно заключить, что растворение железа в метаноле идет преимущественно до двухвалентного состояния, а в высших спиртах – до трехвалентного.

## АНОДНО ИНИЦИИРУЕМОЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ НЕСИММЕТРИЧНЫХ АЛКЕНОВ

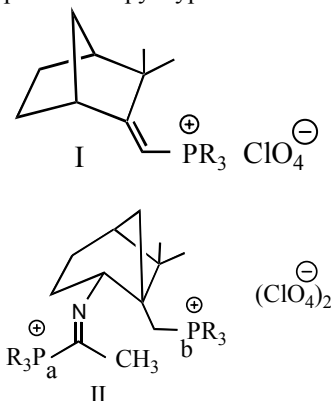
В. А. Загуменнов, Н. А. Сизова

ГОО ВПО «Казанский государственный университет»  
Россия, г. Казань, [zagum@ksu.ru](mailto:zagum@ksu.ru)

Фосфорилированные терпены (ФТ) являются перспективными соединениями в плане использования в качестве биологически активных веществ, межфазных и энантиоселективных катализаторов. С целью разработки новых методов синтеза ФТ было исследовано электрохимическое окисление ряда третичных фосфинов ( $\text{Et}_3\text{P}$ ,  $n\text{-Pr}_3\text{P}$ ,  $n\text{-Bu}_3\text{P}$ ,  $i\text{-Bu}_3\text{P}$ ,  $\text{Ph}_3\text{P}$ ,  $\text{Am}_3\text{P}$ ) в присутствии камфена на платиновом и стеклогуглеродном анодах.

Эксперименты проводили в ячейке с разделением анодного и катодного пространств в смеси ацетонитрила с ТГФ (5:1) при использовании перхлората натрия в качестве фонового электролита.

Установлено, что изучаемый электрохимический процесс протекает по двум направлениям: 1) взаимодействие анодно генерируемых катион-радикалов третичных фосфинов (КР ФОС) с молекулой камфена, 2) реакция этих же частиц с исходным фосфином. Найдено, что при взаимодействии КР ФОС с камфеном осуществляется синтез ряда фосфорсодержащих продуктов (как с сохранением исходной структуры терпена – соединения I, так и образующихся в результате перегруппировок в терпеновом скелете – соединения II), строение которых было установлено с использованием методов ЯМР (на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{13}\text{C}$ , двумерная спектроскопия  $^1\text{H} - ^1\text{H}$ ,  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ ) и рентгеноструктурного анализа.



Интересно отметить, что, по данным рентгеноструктурного анализа, триалкилкамфенилфосфониевые соли I кристаллизуются в виде отдельных энантиомеров.

## ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ДИ-(2-БЕНЗТИАЗОЛИЛ)ДИСУЛЬФИДА НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

А. Б. Килимник, Е. Э. Дегтярева, И. А. Анкудимова

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тамбовский государственный технический университет»  
Россия, г. Тамбов, [chemistry@nnn.tstu.ru](mailto:chemistry@nnn.tstu.ru)

К настоящему времени нами разработаны некоторые вопросы теоретических основ технологии синтеза ди-(2-бензтиазолил)дисульфида на синусоидальном переменном токе (частота 50 Гц): показана роль алифатических спиртов в процессе получения фильтрующейся суспензии ди-(2-бензтиазолил)дисульфида; установлены эффективные режимы электрохимического синтеза ди-(2-бензтиазолил)дисульфида на переменном токе (объемная скорость потока реакционной суспензии, плотность тока, температура); показано, что минимальные затраты электроэнергии (1,4 кВт·ч/кг) и максимальный выход по току (93%) достигаются при плотности тока 4 кА/м<sup>2</sup>. Однако нами не было исследовано влияние частоты переменного тока на электрохимическое поведение 2-меркаптобензтиазола. Также не изучалось влияние частоты переменного синусоидального тока при различных значениях плотности тока и температуры на технологические параметры процесса.

Дальнейшее развитие исследований по совершенствованию синтеза ди-(2-бензтиазолил)дисульфида и оптимизации технологической схемы осуществляется нами в направлении изучения влияния частоты переменного тока на анодный процесс с целью установления оптимальной частоты переменного тока и амплитуды напряжения. Решающее значение для создания опытно-промышленного производства ди-(2-бензтиазолил)дисульфида будет иметь экспериментальная проверка следующих параметров: возможности масштабирования стадии электросинтеза; установления оптимальных размеров электродного блока проточного электролизера; устойчивости электродных материалов при длительной эксплуатации.

Работа проведена в рамках реализации аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы на 2006 – 2008 годы» (РНП 2.1.1 1635) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (ГК № П 1146).

УДК 541.13:621.35

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

Е. Э. Дегтярева, А. Б. Килимник

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тамбовский государственный технический университет»  
Россия, г. Тамбов, chemistry@nnn.tstu.ru

Вопросы теории электродных процессов на переменном токе к настоящему времени разработаны недостаточно.

Показано, что при выборе значения частоты переменного тока необходимо учитывать механизм электродной реакции и возможность резонансных явлений, возникающих в двойном электрическом слое перед стадией разряда – ионизации.

При использовании формулы А. И. Диденко, В. А. Лебедева, С. В. Образцова с сотрудниками для расчета резонансных частот колебаний ионов металлов в двойном электрическом слое применительно к синтезу органических соединений необходимо вместо атомной массы металла использовать значение молекулярной массы органического иона принимающего участие в стадии разряда – ионизации:

$$f = K/(nM), \quad (1)$$

где  $f$  – частота симметричного переменного тока, Гц;  $n$  – число электронов в элементарной стадии разряда – ионизации;  $M$  – молекулярная масса окисляемого или восстанавливаемого иона;  $K$  – предельная резонансная частота разряда (или ионизации), равная 95519 Гц.

Очевидно, что в формуле (1) число электронов должно использоваться с учетом данных исследования механизма реакции и, поскольку чаще всего в каждой элементарной стадии принимает участие один электрон, то целесообразно рассматривать резонансные частоты постадийно. Если присоединение (или отрыв) следующего электрона происходит к некоторому продукту (или от некоторого продукта) первой стадии с другой молекулярной массой и структурой, то резонансная частота может измениться. При молекулярных массах более 300 г-моль эта разница не велика, и ею можно пренебречь. Возбуждение колебаний ионов на резонансной частоте возможно и с использованием гармоник синусоидального переменного тока с частотой 50 Гц.

Показано, что получение целевого продукта в катодном или в анодном циклах синусоидального переменного тока возможно лишь при оптимальном подборе частоты переменного тока и амплитуды напряжения. На каждой огибающей синусоиды может иметься участок, на котором электродные потенциалы соответствуют области потенциалов образования промежуточного вещества или целевого продукта. Причем, время, в течение которого сохраняется эта область электродных потенциалов должно быть достаточным, для накопления необходимого для последующих реакций количества промежуточного вещества – интермедиата (на поверхности электрода, либо в объеме раствора электролита). Для практического осуществления процессов электрохимического синтеза органических соединений на переменном токе очень важно, чтобы устойчивыми в условиях проведения процесса были не только целевые продукты, но и растворитель, и фоновый электролит (кроме случаев, когда растворитель одновременно является реагентом). Необходимо также нахождение состава растворов электролитов, обеспечивающих технологичность процесса (относительную легкость выделения целевого продукта, возможность регенерации реакционной массы, и осуществления непрерывного производства целевого продукта). В тех случаях, когда в анодных (катодных) полупериодах целевые вещества неустойчивы, можно применять наложение переменной составляющей на постоянный ток. Сочетая совокупность изложенных требований к подбору частоты переменного тока и его амплитуды с условиями массообмена и температурой реакционной массы, можно осуществлять селективно электрохимические синтезы органических веществ на переменном токе или с наложением переменного тока на постоянный ток.

Таким образом, для осуществления процессов электрохимического синтеза органических соединений на переменном токе необходимы относительно невысокие частоты накладываемого переменного напряжения, при которых выполняется важное условие: время удержания потенциала электрода в области значений необходимых для осуществления стадии разряда или ионизации в течение каждого полупериода.

Плодотворность применения изложенных положений показана на примере электрохимического синтеза альтакса на переменном токе.

Работа проведена в рамках реализации аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы на 2006 – 2008 годы» (РНП 2.1.1 1635) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (ГК № П 1146).

## ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТЫ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ДИ-(2-БЕНЗТИАЗОЛИЛ)ДИСУЛЬФИДА

**Е. Ю. Кондракова, Е. Э. Дегтярева, Е. С. Бакунин, А. Б. Килимник**

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тамбовский государственный технический университет»  
Россия, г. Тамбов, chemistry@nnn.tstu.ru

Установлена зависимость выхода по току ( $\eta$ , %) ди-(2-бензтиазолил)дисульфида от частоты переменного тока ( $f$ , Гц):

$$\eta = 0,0075 f^2 - 0,83 f + 68,5. \quad (1)$$

При частотах 53...58 Гц (в диапазоне 20...80 Гц) наблюдается минимум выхода по току (45,55%). Полученные значения частот отвечают десятой-одиннадцатой гармоникам резонансной частоты колебаний аниона 2-меркаптобензтиазола, рассчитанной по модернизированной формуле применительно к синтезу органических соединений:

$$f = K/(nM), \quad (2)$$

где  $f$  – частота симметричного переменного тока, Гц;  $n$  – число электронов в элементарной стадии разряда – ионизации;  $M$  – молекулярная масса окисляемого или восстанавливаемого иона;  $K$  – предельная резонансная частота разряда (или ионизация), равная 95519 Гц.

Зависимость напряжения на клеммах электролизера от частоты переменного тока описывается уравнением:

$$U = 0,2838 \ln(f) + 3,5494. \quad (3)$$

Увеличение плотности тока приводит к росту выхода по току. Например, при плотности тока 0,5 А/см<sup>2</sup> и частоте 20 Гц выход по току составляет 55%, а при плотности тока 0,7 А/см<sup>2</sup> – 77%.

Затраты электроэнергии на кг ди-(2-бензтиазолил)дисульфида составляют 1,28 кВт·ч при плотности тока 0,5 А/см<sup>2</sup> и 1,36 кВт·ч при плотности тока 0,7 А/см<sup>2</sup>. Показано, что применение переменного тока с промышленной частотой (50 Гц) дает худшие результаты.

Работа проведена в рамках реализации федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (ГК № П 1146).

Диденко А. И., Лебедев В. А., Образцов С. В. и др. // Интенсификация электрохимических процессов / под ред. А. П. Томилова. – М.: Наука, 1988. С. 192–193.

УДК 541.138

## О СТАБИЛИЗАЦИИ АКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ В ПРОЦЕССАХ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

**А. П. Томилов, В. В. Турыгин**

ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт  
органической химии и технологии»  
Россия, Москва, [v402t@yandex.ru](mailto:v402t@yandex.ru)

При разработке процессов электросинтеза органических веществ, предназначенных для промышленной реализации, одним из главных факторов становится стабильность активности электродов во времени, позволяющая обеспечить непрерывную работу электролизера без его разборки, как минимум, в течение 5–6 месяцев. В то же время в большинстве процессов электросинтеза активность электрода довольно бы-стро снижается, электрод «стареет». Это обусловлено тем, что в процессе электролиза образуются смолообразные продукты, которые экранируют поверхность электрода. В лабораторных исследованиях этому явлению, как правило, не придают большого значения, но при переходе к производственным масштабам оно становится важным.

Из литературных источников известно только два пути, которые в некоторых случаях позволяют решить эту задачу:

- использование катализаторов-переносчиков (медиаторов)<sup>1,2</sup>;
- электрокаталитическое восстановление с использованием ферромагнитных катализаторов, удерживаемых на поверхности катода магнитным полем<sup>3</sup>.

В нашей работе мы встретились с процессами, в которых применить указанные выше приемы оказалось невозможно. Однако решить проблему активации все же удалось.

Процесс гидродимеризации ацетона, как было установлено, достаточно эффективно протекает в щелочной среде на

цинковом покрытии.

<sup>1</sup> Steckhan E. // Angew. Chem. 1986. Bd. 98. No. 8. S. 681 – 699.

<sup>2</sup> Томилов А. П., Шайдулина Г. Ф. // Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. М.: ВИНТИ. 1993. Т. 32. С. 4.

<sup>3</sup> Кирилос И. В. Электрокаталитическое гидрирование органических соединений. Каз. ССР: Изд-во «Наука». 1999. 125 с.

Покрытие сохраняет активность в течение 25–30 часов. Уже после двадцатого часа выход продукта начинает заметно снижаться. Разработанный метод активации заключался в том, что электролизер был снабжен никелевым полированным катодом. Перед началом работы в раствор добавляли цинканный электролит. При включении тока никелевые катоды покрывались активным цинком, который работал, как ему положено, около 30 часов. Далее электролизер выключали и замыкали накоротко катоды и аноды. За счет работы короткозамкнутого элемента Zn/Ni покрытие растворялось, далее для очистки катодов от продуктов конденсации ацетона проводилась «анодная обработка», т.е. кратковременная смена полярности, после чего включали электролиз в обычном режиме. Таким образом удавалось вести электролиз без снижения выхода продукта в течение нескольких месяцев<sup>4</sup>.

Другой пример. Известно, что глиоксиловую кислоту с высоким выходом возможно получить восстановлением щавелевой кислоты на свинцовом катоде. Первоначальный выход по току более 95% начинает постепенно снижаться и к 15-му часу работы достигает 80...82%. Попытки стабилизировать процесс за счет использования высокочистого свинца и особочистых реактивов не привели к успеху. Однако было установлено, что достаточно кратковременного отключения электролиза (около 10 мин), чтобы выход глиоксиловой кислоты поднялся до первоначального уровня (95%). Продолжая далее электролиз с кратковременным отключением тока, удастся в течение длительного времени сохранить высокий выход целевого продукта<sup>5</sup>.

В процессе электрохимического восстановления кетонов до соответствующих спиртов и оксимов до аминов в кислой среде на свинцовом катоде период активного состояния катода удастся поддерживать длительное время периодическим добавлением в католит каталитических количеств солей цинка<sup>6</sup>.

Приведенные примеры показывают, что стабильность процессов электросинтеза органических веществ является решаемой проблемой, но она в каждом конкретном случае нуждается в индивидуальном подходе.

<sup>4</sup> Пат. 2079576 Рос. Федерация. Способ активации свинцового катода в процессе получения глиоксиловой кислоты / И. Н. Черных, В. Л. Сигаева, А. П. Томилов.

<sup>5</sup> Томилов А. П., Осадченко И. М. // Химическая промышленность. 2000. № 10. С. 544.

<sup>6</sup> Осадченко И. М., Томилов А. П. // Журнал прикладной химии. 1998. Т. 71. С. 694.  
УДК 544.47

## **КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ ОЛИГОМЕРНЫХ ПЕРОКСИДОВ**

**М. А. Ковбуз, О. М. Герцик, Л. М. Беднарская**

Львовский национальный университет имени Ивана Франко

Украина, г. Львов, o\_hertsyk@yahoo.com

Адсорбционная способность макромолекул полифункциональных олигопероксидов (ПФОП) на основе винилацетата (ВА) 3-трет-бутил-перокси-3-фенилбутилметилметакрилата (ТБПФМ) и малеинового ангидрида (МА) (I) или винилацетата (ВА) 3-трет-бутилперокси-3-метил-бутилметакрилата (ТБПММ) и малеинового ангидрида (МА) (II) ( $M_n \approx 2000$ ) на электродах различной природы (Pt, стеклоуглерод (СУ), аморфный металлический сплав (АМС)  $Al_{87}Y_3Ni_8$ ) существенно влияет на скорость электродных реакций, которые исследовались методом циклической вольтамперометрии с помощью Jaissle Potentiostat/Galvanostat IMP 88PC-R в элементе типа: электрод | 5% водно-аммиачный раствор  $|Ag/AgCl/KCl$ , и соотношение окислительно ( $k_a$ )-восстановительных ( $k_k$ ) констант. Значения констант скорости катодных процессов (см. табл.) свидетельствуют о высоком сродстве олигомерных пероксидов к Pt электроду, АМС легко покрывается оксидной пленкой, что способствует адсорбции макромолекул, а Ni вызывает каталитическое разложение –О-О-группы с образованием  $R^{\bullet}$ .

**Константы скорости электрохимического восстановления и окисления ПФОП  
( $C = 0,04$  осн. моль/дм<sup>3</sup>) на различных электродах**

| ПФОП | $k \cdot 10^2, c^{-1}$ | Pt   | $P_{Pt}$ | СУ   | $P_{СУ}$ | АМС  | $P_{АМС}$ |
|------|------------------------|------|----------|------|----------|------|-----------|
|      | $k_k$                  | 6,61 |          | 6,40 |          | 5,53 |           |
|      | $k_a$                  | 6,31 |          | 6,39 |          | 3,70 |           |
|      | $k_k$                  | 7,33 |          | 6,01 |          | 6,42 |           |
|      | $k_a$                  | 8,23 |          | 6,15 |          | 6,78 |           |
|      | $k_k$                  | 6,68 |          | 6,41 |          | 6,22 |           |
|      | $k_a$                  | 7,00 |          | 6,45 |          | 6,85 |           |
|      | $k_k$                  | 7,39 |          | 6,23 |          | 7,00 |           |
|      | $k_a$                  | 8,40 |          | 6,20 |          | 7,56 |           |

При этом выход свободных радикалов ( $P$ ) сравнительно высокий, что обеспечивает достаточно плотное наращивание на адсорбированном олигомерном инициаторе полимерной защитной пленки. Между поверхностью стеклогуглерода и ПФОП проявляется высокое адгезионное сродство, однако свободнорадикальная диссоциация перекисной связи почти не наблюдается.

УДК 541.138.3+547.546

## СПОСОБ СОВМЕСТНОГО ПОЛУЧЕНИЯ 4-АМИНО-2,6-ДИНИТРО И 2,4,6-ТРИАМИНОТОЛУОЛОВ

**Л. В. Михальченко, М. Ю. Леонова, В. П. Гультей**

Учреждение Российской академии наук

«Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского»

Россия, г. Москва, [guvp@ioc.ac.ru](mailto:guvp@ioc.ac.ru)

Продукты как полного, так и частичного восстановления 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ), в частности, 4-амино-2,6-динитро- (АДНТ) и 2,4,6-триаминотолуолы (ТАТ), представляют несомненный интерес в плане их использования в качестве мономеров для получения термостойких ароматических конденсационных полимеров, а также исходных соединений в синтезе красителей и разнообразных биологически активных соединений.

Понятно, что метод электровосстановления (ЭВ) полинитросоединений (ПНС) в присутствии соли  $TiCl_3$  не позволяет решать проблему трансформации одной из нитрогрупп. Такое моновосстановление ПНС солями переходных металлов приводит к образованию смеси изомеров, разделение и выделение которых из реакционной среды сопровождается образованием большого количества отходов.

Нами показана возможность совместного получения АДНТ и ТАТ в водных (или водно – метанольных) растворах с замыканием цикла при последовательном частичном химическом ( $TiCl_3$ ) и глубоком ЭВ ТНТ с отдельным выделением указанных продуктов в виде осадков.

Для обеспечения взрывобезопасности процесса и чистоты выделяемого АДНТ добивались практически полной конверсии ТНТ. Несмотря на образование в этих условиях орто-изомера моноамино- и не-которого количества диаминонитропроизводных, удается выделять до 60% чистого АДНТ без примесей этих соединений. Фильтрат после от-деления АДНТ корректировали по кислотности и содержанию соли  $TiCl_3$  и направляли в электролизер для ЭВ всех находящихся в нем соединений до ТАТ. Раствор соли титана после отделения солянокислого ТАТ использовали для химического восстановления ТНТ. Поскольку как при химическом восстановлении, так и при ЭВ используется один и тот же электрохимически регенерируемый восстанавливающий агент –  $TiCl_3$ , то его можно использовать многократно.

## КАТИОН-РАДИКАЛЬНОЕ АМИНИРОВАНИЕ N,N-ДИМЕТИЛАНИЛИНА

Ю. А. Лисицын

ГОУ ВПО «Казанский государственный университет»  
Россия, г. Казань, Yuri.Lisitsyn@ksu.ru

Непрямое катодное аминирование анилина (А) в водных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концентрацией более 7 М приводит к образованию изомерных фенилендиаминов (ФДА). Для оценки влияния алкильных заместителей у атома азота на эффективность и региоселективность катион-радикального замещения в настоящей работе изучен процесс аминирования N,N-диметиланилина (N,N-ДМА) в 1-16 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Электролизы, проведенные в присутствии  $\text{Ti(IV)}$  в расчете на 50%-ю теоретическую выработку  $\text{NH}_2\text{OH}$  при одноэлектронном процессе, показали, что N,N-ДМА аминируется аналогично А. Субстрат практически полностью дезактивирован по отношению к аминокатион-радикалам в слабокислых и умеренно кислых средах. Эффективность замещения возрастает лишь в растворах с концентрацией  $\text{H}_2\text{SO}_4$  более 7 М. В 16 М кислоте выход диаминов по току (ВТ) достигает 94%.

Зависимости изомерного состава N,N-ДМФДА и ФДА от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  также похожи, однако наличие более объемных заместителей при N-атоме N,N-ДМА отражается в меньшей доле 1,2-изомера. Основным изомером, образующийся в незначительных количествах в слабокислых растворах – N,N-ДМ-1,3-ФДА. Повышение концентрации кислоты приводит к возрастанию доли 1,4-изомера. Например, в 7 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , отношение 1,3-изомер/1,4-изомер составляет 0,7 при отсутствии N,N-ДМ-1,2-ФДА. Доли 1,4- и 1,2-изомеров максимальны в 9...11 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в частности, 95 и 2% в 10 М кислоте. В более кислых растворах растет доля 1,3-изомера, а 1,2-изомер вновь отсутствует. В 16 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  величины ВТ N,N-ДМ-1,4- и N,N-ДМ-1,3-ФДА составляют 38 и 56%.

Результаты электролизис свидетельствуют о том, что в сернокислых растворах часть N,N-ДМА находится в виде ассоциатов с гидросульфат-ионами. Однако их доля ниже аналогичной доли ассоциатов, образуемой А в тех же условиях. На это указывает меньший общий ВТ N,N-ДМ-1,4- и N,N-ДМ-1,2-ФДА по сравнению с общим ВТ 1,4- и 1,2-ФДА. Отметим, что аминирование N,N-ДМА в растворах концентрированной кислоты протекает эффективнее аминирования А.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 06-03-32936)*

.УДК 542.958.3:541.13

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АМИНИРОВАНИЕ АНИЗОЛА ДО АНИЗИДИНОВ

Ю. А. Лисицын, А. В. Сухов

ГОУ ВПО «Казанский государственный университет»  
Россия, г. Казань, Yuri.Lisitsyn@ksu.ru

В водных растворах разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (менее 7 М) конечными продуктами электрохимического аминирования ароматических соединений с помощью  $\text{NH}_2\text{OH}$  и медиаторной системы  $\text{Ti(IV)/Ti(III)}$  являются соответствующие изомерные моноамины. Однако при функционализации субстратов, имеющих низкую растворимость в воде, выходы аминов по току составляют немногим более 10%.

В данной работе на примере аминирования анизола мы показали, что скорость конкурентной замещению реакции образования аммиака (аммония) может быть существенно понижена за счет введения в сернокислые электролиты уксусной кислоты и органического растворителя, инертного по отношению к аминорадикальным интермедиатам.

С учетом результатов использования  $\text{AcOH}$  при аминировании анизола в 1,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , электролизис системы  $\text{Ti(IV)} - \text{NH}_2\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$  вели в растворах 2–9 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащих органический растворитель в концентрациях, близких к максимально возможным.

Продуктами аминирования анизола в данных средах являются *para*- и *орто*-анизидины (*para/орто* = 3.5...4.2); изомерные метоксифенилендиамины не образуются даже в 9 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Наибольшая эффективность замещения наблюдается в растворах 4...6 М серной кислоты при концентрациях  $\text{AcOH}$  12.9...11 М и температурах 15...30°C. Электрохимическое аминирование протекает по цепному механизму и в этих условиях завершается при потреблении около 50% количества электричества, теоретически необходимого для выработки источника аминорадикалов в процессе с потреблением одного электрона на молекулу. Общие выходы анизидинов по гидроксилламину при его полной конверсии составляют 80...82%, выходы по току в начальный период электролиза могут достигать 390%.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 06-03-32936).*

Лисицын Ю. А., Бусыгина Н. В., Каргин Ю. М. // РХЖ. 2005. Т. XLIX. № 5. С. 121.

Лисицын Ю. А., Бусыгина Н. В. // Ученые записки Казан. ун-та. Сер. Естественные науки. 2007. Т. 49. Кн. 1. С. 31.

## ОБРАЗОВАНИЕ ХЕЛАТОКОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Н. Н. Костюк, В. Л. Широкий\*, Т. А. Дик

Белорусский государственный университет

\*Институт физико-органической химии НАН Беларуси<sup>2</sup>,  
Беларусь, г. Минск, @nnkostyuk@bsu.by

В настоящее время продолжают расти объемы потребления хелатокомплексов переходных металлов в промышленности, медицине, сельском хозяйстве и научной сфере. Одновременно возрастают требования к чистоте хелатных соединений, используемых в качестве прекурсоров нанотехнологических процессов, медицинских и ветеринарных препаратов. Данная ситуация сопряжена с поиском оптимальных методов получения хелатных соединений, а также возможностью их промышленного производства.

Как показывают технолого-экономические расчеты, для получения высокочистых хелатокомплексов переходных металлов перспективно и рентабельно использование электрохимического метода синтеза. Электролиз можно проводить не только в водной среде (электролит – хлорид лития), но и с использованием ацетонитрила (тетраэтиламмоний бромид (хлорид, перхлорат)), спиртов (метанол, этанол и другие с хлоридом лития). Важной особенностью проведения препаративного электролиза является возможность использовать в ряде случаев в качестве электролита само целевое вещество, что гарантирует предельную степень чистоты продукта. В качестве хелатирующих агентов применяется широкий круг  $\text{CH-}$ ,  $\text{NH-}$ ,  $\text{OH-}$  и  $\text{SH-}$  кислот. Растворяющийся анод поставляет в раствор ионы металла. На катоде происходит элиминирование протона кислоты с дальнейшим образованием водорода. В растворе электролита в результате комплексообразования формируется целевое вещество. Используются как постоянный, так и переменный токи. Электролиз, как правило, проводят в бездиафрагменных электролизерах. В ряде случаев в качестве анодного материала используются сплавы. Так, при получении хелатокомплексов урана возможно применение  $\text{U}_3\text{Si}$  или  $\text{U}_3\text{Mo}$ , что позволяет избежать при подготовке к электролизу анода пылящих операций.

Таким образом были синтезированы многочисленные  $\beta$ -дикетона-ты и их аналоги Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Ta, лантаноидов, U; комплексонаты Fe, Co, Cu, Zn, La. Установлено, что образование хелатокомплексов меди(II) возможно только в условиях окислительной атмосферы при пониженной температуре электролита. При электросинтезе хелатокомплексов хрома(III), наоборот, требуется повышенная температура. Остальные хелатокомплексы синтезированы при нормальных условиях. В большом количестве случаев путем подбора условий электролиза хелатокомплекс металла выводится в осадок и при этом не требуется его дополнительной очистки. В большинстве случаев выходы по току металла при электросинтезе превышают 100%, а для ряда лантаноидов более 300%, что свидетельствует о дополнительной активации металла анода и его частичном химическом растворении. Выходы по току менее 100% наблюдались для хрома и урана. Важной особенностью электросинтеза хелатокомплексов переходных металлов на основе анодного растворения металла в присутствии хелатирующего агента является возможность получения аддуктированных нейтральными лигандами соединений.

Для поливалентных металлов путем варьирования условий проведения электролиза (наличие или отсутствие окислительной атмосферы, выбор типа растворителя, плотности тока, количества прошедшего электричества и др.) можно получать хелатные координационные соединения с аномальной степенью окисления металла – комплексообразователя или смешанновалентные по металлу. Особую роль в данном случае играет выбор хелатирующего лиганда. Учет «жесткости» и «мягкости» участвующих в процессе комплексообразования кислот и оснований, а также экранирующих способностей лиганда, позволяет стабилизировать пониженную степень окисления лантаноидов. В инертной атмосфере получены устойчивые на воздухе  $\beta$ -дикетонаты  $\text{La(II)}$ ,  $\text{Sm(II)}$ ,  $\text{Eu(II)}$  и  $\text{Gd(II)}$ . В окислительной атмосфере и при добавлении пероксида водорода в раствор электролита получены  $\beta$ -дикетонаты  $\text{UO}_2^{2+}$ .

Под действием электрического тока возможна трансформация лиганда. Выявлены условия перехода  $\beta$ -дикетонов в тетракетоны. Электросинтез с трансформацией  $\beta$ -дикетона ведет к получению тетракетонатов металлов, т.е. осуществляется темплатный электрохимический синтез. При использовании теноилтрифторацетона в качестве лиганда были получены в одну стадию 1,1,1,6,6,6-гексафтор-3,4-ди(2-тиофенметанон)гександионат-2,5 гадолия(III) и самария(III). Спецификой полученного тетракетонатного лиганда является его способность образовывать координационные связи в двух противоположных направлениях. При этом в одном направлении образуются химические связи на основе квазиароматического хелатного металлоцикла, а в противоположном – на основе донорно-акцепторного взаимодействия между кислородными атомами и ионами редкоземельного металла.

Была исследована возможность синтеза хелатокомплексов лантаноидов путем катодного восстановления их солей. Электролиз в присутствии хлоридов иттербия, европия в этаноле и хлорида самария в воде с добавкой ацетилацетона в катодной части электрохимической ячейки приводит к реализации процесса депротонизации ацетилацетона с выделением водорода. Катодное восстановление хлорида самария (III) в водном растворе в присутствии ацетилацетона приводит к образованию смешанновалентного ацетилацетоната самария(II,III) состава  $5\text{Sm}(\text{acac})_2 \cdot \text{Sm}(\text{acac})_3 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ . Электролиз хлорида иттербия(III) в этанольном растворе в присутствии ацетилацетона; ацетилацетона и 2,2'-дипиридила приводит к образованию трис-ацетилацетонатов иттербия, аддуктированных нейтральным ацетилацетоном; этанолом и 2,2'-дипиридилом. Для европия процесс формирования хелатокомплекса крайне затруднен. В целом катодное восстановление в данных условиях не может рассматриваться как препаративный метод получения хелатокомплексов переходных металлов в результате крайне низкого выхода по току – менее 5% для всех опытов.



Проведенные работы по электрохимическому получению хелатокомплексов переходных металлов в лабораторных условиях подтверждают его высокую эффективность и перспективность для масштабирования. Электросинтез экологичен, одностадийен, его можно вести в режиме замкнутого цикла. При использовании неводных растворителей исключается возможность гидратации и последующего гидролиза целевых продуктов. Данное обстоятельство является весьма важным для f-элементов, склонных в большей степени, чем другие металлы к гидратации и внутреннему гидролизу. Использование в качестве электролита целевого продукта гарантирует высокую степень чистоты вещества без дополнительных операций по его очистке.

УДК 544.653+546.13

## **ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ХЛОРПАРАФИНОВ: НАУЧНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ**

**С. А. Краснов, Ю. Г. Будникова, О. Г. Синяшин**

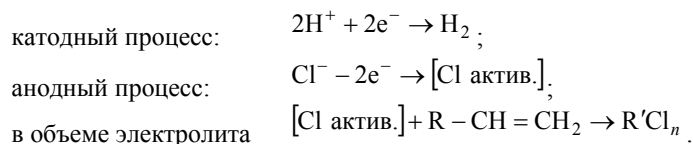
Учреждение РАН ИОФХ им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН

Россия, г. Казань, krasnov@iopc.ru

Проблема разработки эффективного способа галогенирования, в первую очередь хлорирования, технических высших  $\alpha$ -олефинов, получаемых из фракций углеводородного сырья  $C_{16-18}$ ,  $C_{20-26}$ ,  $C_{28}$  и выше при переработке нефти, в настоящее время является важной в связи с необходимостью переработки этих продуктов, отличающихся низкой реакционной способностью, в полезные и востребованные вещества. В промышленности для получения высших хлорпарафинов используется классическое хлорирование парафинов элементарным хлором.

Нами разработан эффективный, малоотходный, экологически безопасный электрохимический способ получения хлорпарафинов, альтернативный промышленному способу с использованием газообразного хлора. Предлагаемый способ позволяет получать хлорпарафины с контролируемым содержанием хлора (до 50%) в мягких условиях.

Электросинтез хлорпарафинов проводится без разделения анодного и катодного пространств, что упрощает техническую реализацию процесса. При этом на катоде протекает восстановление ионов водорода с выделением газообразного водорода, на аноде происходит генерирование высокоактивного хлора, который вступает в реакцию с интенсивно перемешиваемым в объеме электролита олефином с образованием соответствующих хлорпроизводных:

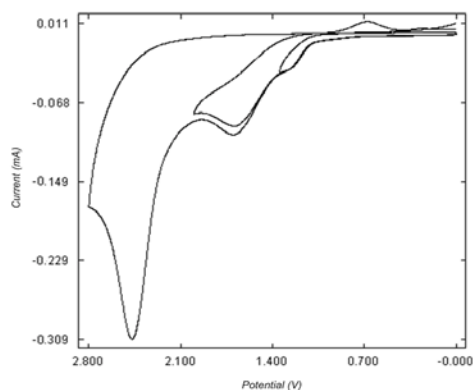


В результате было обнаружено, что электрохимическое генерирование хлорирующего агента в присутствии высших  $\alpha$ -олефинов приводит к их исчерпывающему (с выходом 100%) хлорированию с образованием хлорпарафинов. Так, хлорирование фракций  $C_{16-18}$  и  $C_{20-26}$  идет при комнатной температуре, а в случае  $C_{28}$  – при температуре расплава этой фракции ( $t = 70^\circ C$ ).

Проведено исследование влияния материала анода на процесс электросинтеза хлорпарафинов. Обнаружено, что на стеклоуглеродном электроде протекает только присоединительное хлорирование, на платине и ОРТА (окисно-рутениевый титановый анод) – заместительное хлорирование. С целью выяснения причин столь различного протекания процесса электрохлорирования было изучено вольтамперометрическое поведение хлорид-ионов на выбранных электродах.

Обнаружено, что потенциал окисления  $Cl^-$  увеличивается в ряду:  $E_{ОРТА} < E_{Pt} < E_{Cu}$  (табл. 1). Волна окисления  $Cl^-$  до  $Cl_2$  на гладких электродах состоит из двух одноэлектронных (рис. 1), т.е. процессы  $Cl^- - e^- \rightarrow Cl^\cdot$  и  $Cl^\cdot - e^- \rightarrow Cl^+$  протекают при различных потенциалах и сливаются в одну волну только при высоких концентрациях  $Cl^-$ .

На ОРТА аноде наблюдается только одна волна окисления  $Cl^-$ , но сложная, и она проявляется только при высоких концентрациях  $Cl^-$ .



**Рис. 1. Окисление водного раствора HCl ( $5 \cdot 10^{-3}$  М) в MeCN на Cu электроде**

**1. Характеристики пиков на ЦВА на различных электродах.  
 $5 \cdot 10^{-2}$  М. Электрод сравнения – НКЭ**

| Субстрат        | Параметр        | Материал электрода |      |      |
|-----------------|-----------------|--------------------|------|------|
|                 |                 | Cu                 | Pt   | ОрТА |
|                 | $E_{pa}^1$ , mV | 1700               | 1510 | 1338 |
|                 | $E_{pa}^2$ , mV | 2417               | 2440 | 1598 |
| Cl <sub>2</sub> | $E_{pa}^1$ , mV | 2381               | 2463 | -    |

В результате ОКР разработана нормативно-техническая документация (технологический лабораторный регламент и проект ТУ на продукт ЭХП-250), подобрано и апробировано семь методов операционного контроля процесса электрохимического галогенирования.

1. Метод контроля содержания хлора в продукте – хлоропарафине по показателю преломления.
2. Метод контроля образования абгазного хлора в газах (йодометрия).
3. Метод контроля содержания хлоридов в электролите.
4. Метод контроля образования полихлорированного продукта путем контроля плотности – ГОСТ 3900–85.
5. Метод контроля степени переработки олефина по исчезновению линии поглощения двойной связи C=C в образце по ИК-спектру.
6. Метод контроля йодного числа – ГОСТ 2070–82.
7. Метод контроля вязкости – ГОСТ 3366.

Все разработанные и апробированные методы являются оперативными и информативными.

Технологическая линия состоит из последовательно соединенных мерников для исходных реагентов, смесителя для приготовления электролита, бездиафрагменного электролизера, фазоразделителя, выпарного аппарата и сборника готовой продукции.

УДК 541.138.3:547

**СИНТЕЗ ПРАКТИЧЕСКИ ВАЖНЫХ КИСЛОТ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕМ ДОСТУПНЫХ  
СПИРТОВ ИЛИ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ NiOOH ЭЛЕКТРОДА**

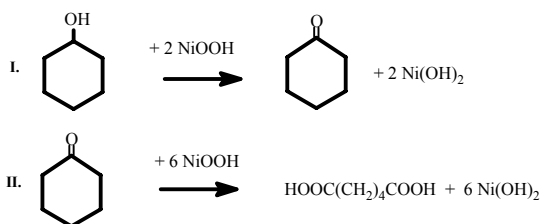
**Б. В. Лялин В. А. Петросян**

Учреждение Российской академии наук  
«Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского»  
Россия, г. Москва, [petros@ioc.ac.ru](mailto:petros@ioc.ac.ru)

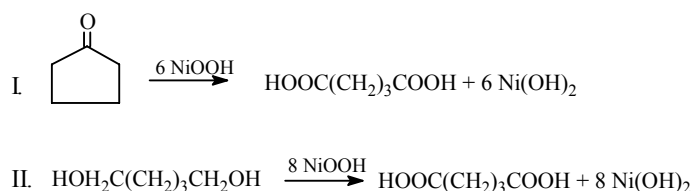
Разработан удобный метод электросинтеза практически важных (промежуточные продукты в синтезе: биологически активных веществ, лекарственных препаратов, душистых веществ и полимеров) кислот, окислением доступных спиртов или карбонильных соединений в водных щелочных растворах в условиях гальваностатического бездиафрагменного электролиза на NiOOH электроде. Процесс включает в себя образование на поверхности Ni анода, погруженного в раствор щелочного

электролита,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , окисляющегося в ходе электролиза до также адсорбированного на аноде  $\text{NiOOH}$ . Взаимодействие последнего с органическим субстратом приводит к целевому продукту с регенерацией молекулы  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

На основе окисления циклогексанола в среде водной щелочи ( $C_{\text{спирта}} = 0,15 \text{ M}$ ,  $C_{\text{NaOH}} = 1 \text{ M}$ ,  $j_a = 6 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t = 10^\circ\text{C}$ ,  $Q = 4Q_{\text{теор}}$ ) создан способ препаративного получения адипиновой кислоты (выход 47%). Кроме того, исследована возможность поэтапной реализации этого процесса окислением циклогексанола до циклогексанона (выход 75%) и циклогексанона до адипиновой кислоты (выход 52%).

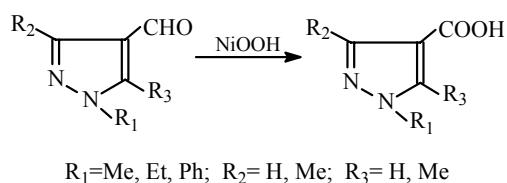


Предложены два способа препаративного получения глутаровой кислоты, электроокислением циклопентанона ( $C_{\text{кетона}} = 0,15 \text{ M}$ ,  $C_{\text{NaOH}} = 1 \text{ M}$ ,  $j_a = 6 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t = 10^\circ\text{C}$ ,  $Q = 3Q_{\text{теор}}$ ) или 1,5-пентандиола ( $C_{\text{спирта}} = 0,14 \text{ M}$ ,  $C_{\text{NaOH}} = 0,5 \dots 1,0 \text{ M}$ ,  $j_a = 6 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t = 20^\circ\text{C}$ ,  $Q = Q_{\text{теор}}$ ) на  $\text{NiOOH}$  электроде в среде водной щелочи с выходом целевого продукта 51% и более 90% соответственно.



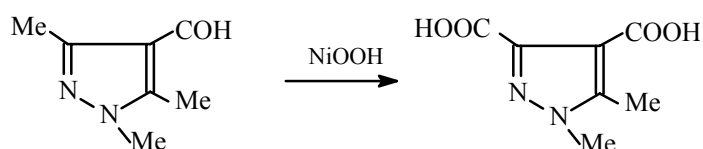
Отмечено, что окисление циклогексанона сопровождается образованием небольших количеств (до 10%) кислот с меньшим молекулярным весом: глутаровой и янтарной, а окисление циклопентанона – небольших количеств янтарной кислоты. На примере окисления циклогексанона рассмотрен механизм окисления циклических кетонов, объясняющий такое протекание процесса.

Электрохимическим окислением 4-формилпиразолов с различными заместителями в пиразольном кольце, в среде водной щелочи осуществлен синтез 4-пиразолкарбоновых кислот. Показано, что проведение окисления в чисто водной среде ( $C_{\text{NaOH}} = 1,0 \text{ M}$ ,  $j_a = 6 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t = 70^\circ\text{C}$ ) приводит к хорошим (60...98%) выходам целевых продуктов.



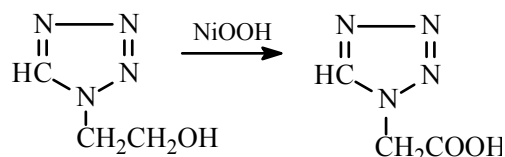
Осуществление же процесса в водноспиртовой (50% *t*-BuOH,  $C_{\text{KOH}} = 0,3 \text{ M}$ ,  $j_a = 2,4 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t = 50^\circ\text{C}$ ) дает невысокие (14...22%) выходы целевого продукта вследствие снижения скорости окисления, при этом основное количество пропущенного электричества расходуется на разряд  $\text{OH}^-$  ионов. Замена донорного (Me, Et) на акцепторный (Ph) заместитель в пиразольном цикле также уменьшает выход пиразолкарбоновой кислоты.

Установлено, что при окислении 4-формилпиразолов, содержащих Me группы при атомах углерода пиразольного цикла, наряду с монокислотами образуются небольшие (3...10%) количества пиразолдикарбоновых кислот, являющихся продуктами окисления не только альдегидной, но и Me группы.

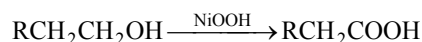


Показана возможность препаративного электросинтеза арилалкановых кислот (выход 60...80%) при окислении первичных арилалкановых спиртов, содержащих в боковой цепи две или более  $\text{CH}_2$  группы и изучены закономерности этого процесса.

Так разработан способ получения тетразолил-2-уксусной кислоты путем окисления 1-(2-гидроксиэтил) тетразола в водном растворе  $\text{NaOH}$  ( $C_{\text{спирта}} = 0,5 \dots 0,75 \text{ M}$ ,  $C_{\text{NaOH}} = 1,0 \text{ M}$ ,  $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $j_a = 16 \text{ mA/cm}^2$ ), позволившие получать целевой продукт с высоким ( $\geq 87\%$ ) выходом.



Получены данные по электросинтезу серии алкилароматических кислот путем электрокаталитического окисления соответствующих спиртов общей формулы  $RCH_2CH_2OH$  (где  $R = C_6H_5$ ,  $C_5H_4N$ ,  $C_6H_5CH_2$ ,  $C_6H_5O$ ) на  $NiOOH$  аноде в среде водной щелочи.



Выход целевых продуктов при окислении 2-(2-гидроксиэтил)пи-ридина, 2-фенилэтанола, 3-фенилпропанола-1, и 2-феноксэтанола составил 15,2, 52,9, 75,4 и 92,7% соответственно, в расчете на прореагировавший спирт. Показано, что окисление алкилароматических спиртов с использованием  $NiOOH$  анода позволяет получать целевые продукты с гораздо лучшими результатами, чем при использовании химических окислителей типа  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ , причем эффективность электрохимического процесса растет с увеличением донорных свойств арильного заместителя. Предложен и обсужден механизм реализации рассмотренного электрохимического процесса.

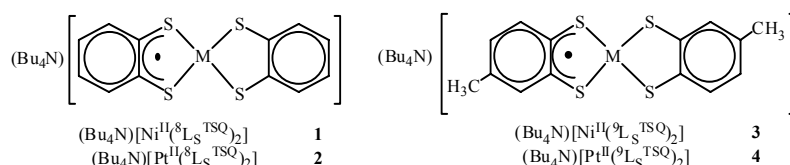
УДК 541.138

## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ VIII ГРУППЫ КАК ЭЛЕКТРОМЕДИАТОРЫ В РЕАКЦИЯХ С СЕРОВОДОРОДОМ

А. О. Охлобыстин, А. В. Охлобыстина,  
Е. В. Шинкарь, Н. Т. Берберова

ФГОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет»  
Россия, г. Астрахань, [berberova@astu.org](mailto:berberova@astu.org)

Рассмотрен новый тип электромедиаторов для окислительной активации сероводорода и тиолов – комплексы никеля и платины с парамагнитными S,S-донорными хиноидными лигандами:



Исходные комплексы представляют собой анион-радикальные соли, лиганды которых способны к спин-спиновому обмену. Спектр ЭПР комплекса 1 представляет собой синглет с  $g_{\text{изо}} = 2,085$  при 300 К. С сероводородом моноанионные формы не реагируют.

Однако при окислении соли образуется активная бирадикальная форма ( $E_{1/2} = 0,46$  В), которая может выступать в качестве эффективного окислителя. Это объясняется исключительной активностью дитиолат-радикала, время жизни которого составляет 15 мин при комнатной температуре. Образование неустойчивой бирадикальной формы удалось зафиксировать спектрально: в ходе электролиза соединения **1** окраска изменяется с зеленой ( $\lambda_1 = 700$  нм – анион-радикальная соль) на темно-синюю ( $\lambda_2 = 850$  нм – бирадикальная форма), что подтверждает возможность использования комплексов в качестве электромедиаторов для активации сернистых молекул.

С гексеном, октеном, бензолом и толуолом в присутствии электромедиаторов образуются соответствующие алифатические и ароматические тиолы и сульфиды с выходами 62...75%. Комплексы никеля более стабильны по сравнению с комплексами платины, а, следовательно, более перспективны как электромедиаторы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 09-03-00677а, грант № 09-03-12122-офи-м), грант Президента РФ для поддержки молодых ученых МК 3044.2009.3.

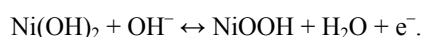
# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ИЗОБУТАНОЛА НА ОКСИДНОНИКЕЛЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ С ОСНОВОЙ ИЗ НИКЕЛИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

А. П. Морозова

Южно-Российский государственный технический университет  
(Новочеркасский политехнический институт)  
Россия, г. Новочеркасск, Samarochka-N@yandex.ru

Электрохимическое окисление органических веществ, в частности, спиртов на оксидноникелевом электроде (ОНЭ) является востребованным направлением в области современного электрохимического синтеза. В настоящее время существуют апробированные методики получения стабильного ОНЭ, поэтому особый интерес представляет поиск альтернативных материалов, например, металлизированного тканевого углеродного волокна (УВ) для изготовления основы электрода. По сравнению с промышленно изготовленным ОНЭ с основой из металлокерамики, применение УВ позволит существенно сократить расход никеля и его сплавов, а также упростить технологию изготовления электрода благодаря отсутствию стадии высокотемпературной обработки основы и необходимости запрессовывания активной массы.

Для того чтобы заполнить пространство между волокнами никелированного углеродного материала активной массой, его пропитывают раствором азотнокислого никеля с дальнейшей обработкой горячим раствором гидроксида натрия. В результате трех-четырех циклов пропитки на поверхности углеродного материала образуется  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , который является активной массой ОНЭ. Далее электрод заряжали в гальваностатическом режиме в щелочной среде:



Эксперимент по электрохимическому окислению изобутанола на аноде – ОНЭ с основой из никелированного УВ ( $S = 12,5 \text{ см}^2$ ) проводили в гальваностатическом режиме ( $I = 3 \text{ А}$ ) в бездиафрагменной электролитической ячейке с двумя никелевыми катодами.

Методика 1. Общий объем раствора электролита 120 мл: 100 мл – раствор 1 М NaOH, 20 мл – изобутанол. Время электролиза составило 3 часа, процесс осуществляли при постоянном перемешивании магнитной мешалкой.

Методики 2 и 3. Общий объем раствора электролита 120 мл: 80 мл – раствор 1 М NaOH, 30 мл – третичный бутанол (методика 2) или четыреххлористый углерод (методика 3), 20 мл – изобутанол. Условия электролиза аналогичны методике 1.

В результате препаративного электрохимического окисления изобутанола образуется изомасляная кислота, побочные продукты (изомасляный альдегид, сложные эфиры и др.), а также остается небольшая часть не вступившего в реакцию реагента. Выход продуктов анализировали методами потенциометрического титрования и газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ). Результаты представлены в таблице

| № методики | Изомасляная кислота, % мас. | Изобутанол, % мас. | Побочные продукты, % мас. |
|------------|-----------------------------|--------------------|---------------------------|
| 1          | 76                          | 12                 | 12                        |
| 2          | 94                          | 5                  | 1                         |
| 3          | 90                          | 6                  | 4                         |

Так как исходный реагент – изобутанол достаточно плохо растворим в воде, электросинтез следует проводить в двухфазной системе «органический растворитель – водный раствор щелочи». Преимуществом третбуанола как растворителя является то, что он устойчив в процессе электрохимического окисления и при анализе продуктов реакции методом ГЖХ образует отдельный пик. Использование четыреххлористого углерода (плотность  $\text{CCl}_4 - 1,63195 \text{ г/см}^3$ ) исключает побочные процессы испарения летучих органических веществ и облегчает процесс перемешивания, так как органическая фаза находится на дне электролизера. Кроме того, применение в качестве положительного электрода ОНЭ с основой из никелированного УВ позволило существенно увеличить плотность тока, что значительно сокращает время электролиза.

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ 6-МЕТИЛ-1,5-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.1.0]ГЕКСАНА

Е. А. Нижниковский, В. В. Кузнецов, В. А. Гринберг, Н. Н. Махова

Межведомственный научный совет по комплексным проблемам

физики, химии и биологии при Президиуме РАН

Россия, г. Москва, nizhnikovsky@mail.ru

Известно, что производные диазиридина обладают выраженным фармакологическим действием на центральную нервную систему и способны проявлять различные виды нейротропной активности, главным образом, антидепрессивной<sup>1, 2</sup>. Основным, известным ранее, методом синтеза бициклических производных диазиридина – 1,5-диазабицикло[3.1.0]гексанов **1** заключался в обработке смеси эквимольных количеств 1,3-диаминопропана и карбонильного соединения NaOCi в слабоосновной водной среде<sup>3, 4</sup>. Недавно, в работе<sup>5</sup> была предпринята попытка прямого синтеза незамещенного 1,5-диазабицикло[3.1.0]гексана **1a** электрохимическим окислением смеси 1,3-диаминопропана с формальдегидом на графите в условиях диафрагменного потенциостатического электролиза ( $Q = 2$  Ф/моль 1,3-диаминопропана) в среде MeCN, содержащий 0,3 М NaClO<sub>4</sub> и десятикратный в расчете на 1,3-диаминопропан избыток LiOH – в качестве основания. Выход 1,5-диазабицикло[3.1.0]гексана **1a** в этих условиях не превышал 3%. В этой же работе был проведен «раздельный» синтез 1,5-диазабицикло [3.1.0]гексана **1a** в анодном пространстве диафрагменной ячейки

путем гальваностатического электролиза раствора NaCl, CH<sub>2</sub>O и NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> в водно-метанольном растворе через промежуточное образование соответствующих N-хлоралкиламинов. Синтез диазабициклогексана **1a** проводился в гетерофазной среде из-за неполного растворения в условиях эксперимента NaCl и моно-N-хлор-1,3-диаминопропана с использованием добавки NaHCO<sub>3</sub> для связывания образующихся протонов, при рабочих концентрациях 1,3-диаминопропана в 20 раз ниже, чем его концентрация при обычном химическом синтезе<sup>3, 4</sup>. Хотя по данным иодометрического титрования и полярографии выход диазабициклогексана **1a** в этих условиях достигал 80...85% выделен он не был из-за низкой концентрации целевого продукта в конечной реакционной смеси, составляющей ~ 0,7% (в обычном варианте синтеза концентрация выше ~ на порядок). При попытке повысить концентрацию исходных соединений в качестве основного продукта реакции был выделен тетрахлор-1,3-диаминопропан.

В настоящей работе нами впервые предпринята попытка электрохимического синтеза 6-метил-1,5-диазабицикло[3.1.0]гексана **1b** из заведомо полученного 6-алкил-1,5-диазациклогексана **2b** при его концентрации в исходной реакционной смеси ~ 10 % (схема). Реакцию проводили путем непрямого электрохимического окисления соединения **2b**. Электролиз проводился в бездиафрагменной ячейке в 3 М растворе NaCl в водном ацетонитриле на аноде из Pt + 10% Ir при плотности тока 30 мА/см<sup>2</sup>. Указанные условия не были оптимальными – выход целевого продукта **1b** был около 25%. Однако этот метод электросинтеза **1b** можно считать перспективным, так как концентрация **1b** в нашем случае – в несколько раз выше, чем полученная в работе<sup>5</sup>.

Выход образующегося в этих условиях бициклического диазиридина **1b** составил около 25% при его концентрации в конечном растворе около 2,5%, что позволило выделить это соединение и подтвердить его строение по спектральным данным путем сравнения с заведомо полученным образцом.

<sup>1</sup> Ch. J. Paget and Ch. S. Davis. Synthesis and in vitro activity of some aryl diaziridines as potential monoamine oxidase inhibitors<sup>1a-c</sup> // Med. Chem. 1964. 7.

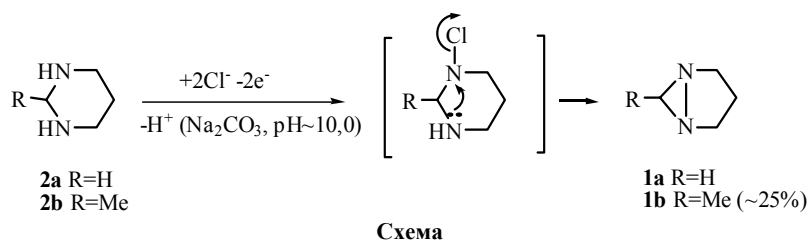
626 – 628.

<sup>2</sup> Костяновский Р. Г., Шустов Г. В., Набиев, О. Г. Денисенко С. Н., Суханова С. А., Лаврецкая Э. Ф. Синтез и психотропная активность функционально замещенных диазиридинов и бисдиазиридинов // Хим.-фарм. журнал. 1986. 20. № 6. 671 – 674. [Pharm. Chem. J. 1986. 20. № 6. 385 – 388 (Engl. Transl.)].

<sup>3</sup> Ohme R., Schmitz, E. Dolge P. Diaziridine VII. Diaziridine aus Aminen des Formaldehyds // Chem. Ber. 1966. 99. № 7. 2104 – 2109.

<sup>4</sup> Shustov G. V., Denisenko S. N., Chervin I. I., Asfandiarov N. L., Kostya-novsky R. G. Asymmetric nitrogen-411: Stereochemistry of bicyclic 1,2-cis-diaziridines // Tetrahedron. 1985. 41. № 23. 5719 – 5731.

<sup>5</sup> Лялин Б. П., Петросян В. А. Прямой электрохимический синтез диалкилдиазидинов // Электрохимия. 2002. 38. № 11. 1349 – 1356.



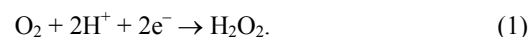
## НЕПРЯМОЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ПЕРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ IN SITU ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА, ГЕНЕРИРОВАННОГО ИЗ КИСЛОРОДА В ГАЗОДИФФУЗИОННОМ КАТОДЕ

Н. В. Чаенко, Г. В. Корниенко, В. Л. Корниенко

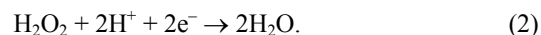
Институт химии и химической технологии СО РАН,  
Россия, г. Красноярск, kvl.@icct.ru

Впервые была показана возможность использования in situ генерированного  $\text{H}_2\text{O}_2$  в газодиффузионном электроде (ГДЭ)<sup>1,2</sup> для получения перуксусной кислоты с использованием Nafion и Pt. Основные достоинства способа: безопасность (работа с разбавленными растворами при комнатной температуре) и отсутствие побочных продуктов.

Как известно, в ГДЭ в кислой среде на поверхности углеродного материала идет процесс восстановления  $\text{O}_2$  до  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



Концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$ , накапливаемая в электролите, зависит от возможности протекания побочных реакций восстановления  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2) и химического разложения его (3):



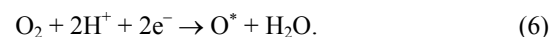
Обычно образование перуксусной кислоты происходит в присутствии гомогенного кислотного катализатора ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):



Активация и окисление молекулы уксусной кислоты также возможна и активным  $\text{O}^*$ :



Активный кислород ( $\text{O}^*$ ) в качестве интермедиата может образовываться на поверхности катода при восстановлении  $\text{O}_2$ :



Активные формы кислорода могут быть также получены и при активации молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  катионами металлов переменной валентности.

Работа посвящена изучению влияния состава электролита, плотности тока и действия катализаторов на эффективность электросинтеза перуксусной кислоты с использованием in situ генерированного пероксида водорода в ГДЭ.

В основу способа положен сопряженный процесс, включающий две основные стадии: гетерогенную электрохимическую стадию генерации высокореакционного интермедиата –  $\text{H}_2\text{O}_2$  и активного кислорода, и гомогенную химическую стадию – реакцию взаимодействия интермедиатов с субстратом – уксусной кислотой.

Электролизы проводили в ячейке с разделением катодного и анодного пространств мембраной МФСК.

ГДЭ представляли собой плоские диски с общей пористостью 65...70% и толщиной 0,8...0,9 мм из смеси сажи А 437-Э (60 мас. %) и ФП-4Д (40 мас. %).  $\text{O}_2$  подавали из реакгентной камеры в газодиффузионный катод с тыльной стороны. Образующийся пероксид водорода выносился из порового объема электрода в католит, содержащий уксусную кислоту. В качестве электролитов использовали растворы уксусной кислоты с концентрациями от 0,5 до 5,65 моль·л<sup>-1</sup> и растворы, содержащие кроме уксусной, серную кислоту, и добавки сернокислого калия. Анод – Pt (4×25мм). Анолит – 1 М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Концентрации нарабатываемого  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в растворах определяли по стандартной методике.

Результаты экспериментов показали, что электролизы в электрохимической ячейке с катионообменной мембраной МФСК в растворах уксусной кислоты без введения дополнительно катализатора малоэффективны. Содержание  $\text{CH}_3\text{COOOH}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  составляет  $3,0 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup> и  $4,8 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup> соответственно. Образование перуксусной кислоты в данном случае катализируется, по-видимому, мембраной МФСК, аналогом известного Nafion<sup>1,2</sup>. Возможно также, что процесс окисления уксусной кислоты связан также с воздействием активной формы кислорода ( $\text{O}^*$ ).

Установлено, что увеличение концентрации уксусной кислоты (4) в электролите от 0,5 до 5,65 моль·л<sup>-1</sup> в присутствии серной кислоты в качестве катализатора, существенно не влияет на концентрацию нарабатываемой перуксусной кислоты ( $2,0 - 4,0 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>). При концентрациях уксусной кислоты свыше 3,5 моль·л<sup>-1</sup> происходит снижение электрохимической активности катода, генерирующего  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Показано, что использование двух типов катализаторов – серной кислоты и молибденовокислого аммония увеличивают скорость образования перуксусной кислоты в ходе электролиза, а одновременное их использование позволяет получать растворы с концентрацией перуксусной кислоты до 0,02 моль·л<sup>-1</sup>. Установлено, что процесс электросинтеза перуксусной кислоты лимитируется химической стадией взаимодействия между субстратом и генерированным интермедиатом – пероксидом водорода. С ростом количества пропущенного электричества ( $Q = 5,0$  А·ч) одновременно возрастают концентрации перуксусной кислоты до 0,021 моль л<sup>-1</sup>, и концентрация пероксида водорода до 1,46 моль л<sup>-1</sup>. При этом выход  $\text{H}_2\text{O}_2$  по току составляет

53...51% при плотности тока 100 мА см<sup>-2</sup>.

Увеличение плотности тока от 10 до 150 мА·см<sup>-2</sup> приводит к возрастанию нарабатываемой концентрации перуксусной кислоты, но снижает выход по току пероксида водорода. По-видимому, это происходит из-за протекания побочных реакций разложения образующегося на катоде H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Установлено, что основной прирост целевого продукта происходит уже после прекращения электролиза, и чем выше концентрации полученных в ходе электролиза перуксусной кислоты и пероксида водорода, тем выше и концентрация перуксусной кислоты, образующейся на стадии «дозревания». Так, с 0,021 моль л<sup>-1</sup> концентрация перуксусной кислоты за время = 300 часов при температуре 10°C возросла до равновесной, составляющей 0,056 моль л<sup>-1</sup>.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс непрямого электросинтеза перуксусной кислоты с использованием газодиффузионного электрода для in situ генерации пероксида водорода в растворах уксусной кислоты лимитируется химической стадией ее образования вне порового объема в растворе электролита и основной прирост целевого продукта происходит после электролиза.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-ККФПННТД – «Сибирь» 09-03-98000.*

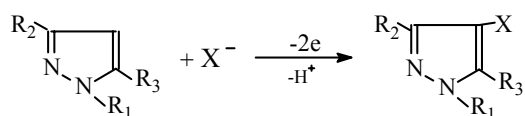
УДК 541.135.2:547

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ГАЛОГЕНПИРАЗОЛОВ – ПОЛУПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ПРАКТИЧЕСКИ ЦЕННЫХ ВЕЩЕСТВ. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГАЛОГЕНА (Cl, Br, I) НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ

**Б. В. Лялин, В. А. Петросян**

Учреждение Российской академии наук  
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН  
Россия, г. Москва, [petros@ioc.ac.ru](mailto:petros@ioc.ac.ru)

Разработан удобный метод электросинтеза практически важных 4-галогенмещенных пиразола и его производных (полупродуктов синтеза акарицидов, лекарственных препаратов, реагентов в органическом синтезе) путем галогенирования пиразолов в условиях диафрагменного гальваностатического электролиза на Pt аноде в гетерофазной системе: водный раствор галогенида щелочного металла – CHCl<sub>3</sub> (соотношение 7:3).



R<sub>1</sub> = H, Me, Et; R<sub>2</sub> = H, Me, NO<sub>2</sub>, COOH; R<sub>3</sub> = H, Me, COOH  
X = Cl, Br, I

При электрохлорировании в водном NaCl найдены условия (C<sub>NaCl</sub> = 4 M, j<sub>a</sub> = 100 мА/см<sup>2</sup>, загрузка пиразола 0,25...0,5 M, t = 15°C, Q = 2F на моль пиразола), обеспечивающие получение целевых продуктов с хорошими (40...70%) выходами на загруженный пиразол<sup>1,2</sup>. Установлено, что наличие донорного заместителя – ускоряет, а акцепторного – замедляет процесс хлорирования. На примере 1,5-диметил-пиразола установлена возможность электрохлорирования пиразолов в боковую цепь.

Бромирование пиразолов проводили в той же среде. В оптимальных условиях (C<sub>NaBr</sub> = 1 M, j<sub>a</sub> = 30 мА/см<sup>2</sup>, загрузка пиразола 0,25...0,5 M, t = 30°C, Q = 2F на моль исходного пиразола) выход 4-бромпиразолов \_\_\_\_\_

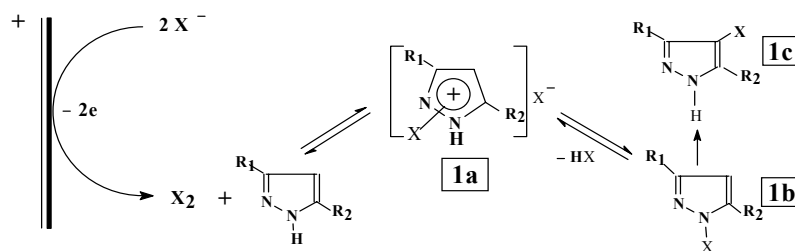
<sup>1</sup> Лялин Б. В., Петросян В. А., Уграк Б. И. // Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 1418.

<sup>2</sup> Лялин Б. В., Петросян В. А., Уграк Б. И. // Известия АН. Сер. Химия. 2009. С. 291.

составил<sup>3</sup> 70...90% (на загруженный пиразол). В отличие от электрохлорирования, при бромировании пиразолов природа заместителя в пиразольном кольце не оказывает заметного влияния на этот процесс.

При иодировании пиразолов (как и при хлорировании) донорные заместители увеличивают, а акцепторные – замедляют скорость процесса. Однако в целом скорость иодирования невысока и лишь добавки в реакционную смесь основания (NaHCO<sub>3</sub>), связывающие выделяющуюся в реакции HI, облегчают протекание процесса. В результате в оптимальных условиях (загрузки KI и пиразола 0,1 M, электролит фона 0,3 M NaNO<sub>3</sub>, j<sub>a</sub> = 7,5 мА/см<sup>2</sup>, t = 30°C, добавка NaHCO<sub>3</sub> 1,5 моль на моль пиразола, Q = 2F на моль пиразола) выход 4-иодпиразолов с донорными заместителями составил 60...90%, а с акцепторными – не более 30% на исходный пиразол. Интересно отметить, что наличие метильной группы у атома углерода пиразольного цикла облегчает иодирование, а у атома азота – замедляет этот процесс. Согласно данным литературы, такое anomalous поведение объясняется тем, что в случае пиразолов, не содержащих заместителя у атома азота, в реакцию иодирования вступает не нейтральная молекула, а гораздо более реакционноспособный N-анион пиразола. При наличии заместителей у азота эта возможность исключается.





Предложен общий механизм (см. схему) протекания процесса, который позволил объяснить влияние донорно-акцепторных свойств заместителей на электрогалогенирование пиразолов. Он включает в себя электрохимическую генерацию галогена на первой стадии, который обратимо реагирует с пиразолом, приводя к донорно-акцепторному N-σ комплексу **1a**. Потеря NH протона ведет к обратимой стабилизации этого комплекса в N-галогенпиразол **1b**. Наконец, на заключительной стадии N-галогенпиразол подвергается необратимой N-C перегруппировке галогена с образованием 4-галогенпиразола **1c**.

<sup>3</sup> Лялин Б. В., Петросян В. А., Уграк Б. И. // Электрохимия. 2010. Т. 46. С. 131.

УДК 541.1, 541.138.3, 661.97, 547.466, 668.394

## ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО КАРБОКСИЛИРОВАНИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ИМИНОВ

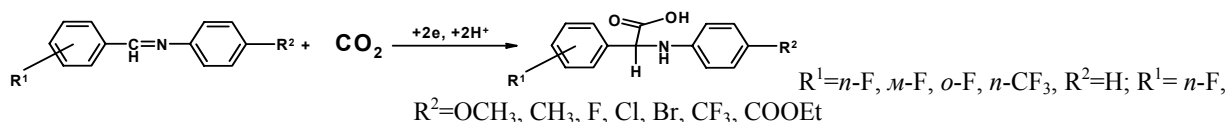
В. Н. Бондаренко, В. Е. Титов

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского

Национальной академии наук Украины

Украина, г. Киев, vladoo@list.ru

Изучено влияние электронного строения иминов, природы растворителя (ДМФА, ДМСО, CH<sub>3</sub>CN, NMP, ТГФ) и материала катода (Zn, стеклоуглерод (СУ), латунь, Cu, Ag, Pt) на протекание процессов электрохимически активированного введения CO<sub>2</sub> во фторсодержащие ароматические имины с получением фторсодержащих аминокислот:



Установлено, что уменьшение выходов аминокислот при введении электроноакцепторных заместителей в ароматические ядра иминов связано как со снижением нуклеофильности реакционного центра (атом углерода C=N связи) анион-радикалов иминов при их взаимодействии с электрофилом CO<sub>2</sub>, так и с увеличением скорости (рассчитаны с помощью программы Digielch 2.0) конкурентной реакции анион-радикалов иминов с исходными имином с образованием продуктов димеризации. Показано, что наибольшие выходы аминокислот (до 85%) имеют место в полярных растворителях, сильно сольватирующих катионы фоновой соли (ДМФА, ДМСО), что препятствует образованию ионных пар между катионами и анион-радикалами, которые генерируются в ходе электрохимической активации иминов. Методом циклической вольтамперометрии и импедансометрии установлено, что основными факторами, которые влияют на эффективность электрохимического введения CO<sub>2</sub> во фторсодержащие имины являются особенности адсорбции иминов на поверхности катодов и легкость восстановления CO<sub>2</sub>. Так, при использовании СУ и латунного катодов не наблюдается специфической адсорбции иминов на их поверхности и не происходит восстановления CO<sub>2</sub> при потенциалах электролиза, что способствует получению аминокислот с высокими выходами (до 81%).

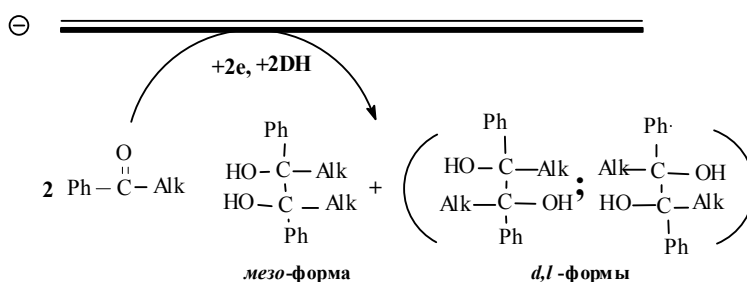
# ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ДИОЛОВ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ АЛКИЛФЕНОНОВ. ЗАВИСИМОСТЬ СООТНОШЕНИЯ *dl*- И *мезо*-ФОРМ ЦЕЛЕВОГО ДИОЛА ОТ СТРОЕНИЯ ИСХОДНОГО КЕТОНА И МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОДОВ

Б. В. Лялин, В. А. Петросян

Учреждение Российской академии наук  
«Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского»  
Россия, г. Москва, [petros@ioc.ac.ru](mailto:petros@ioc.ac.ru)

*Мезо*-форма 3,4-дифенилгексан-3,4-диола является ключевым полупродуктом синтеза ряда лекарственных препаратов<sup>1</sup>. В литературе<sup>2</sup> описан способ получения этого вещества электровосстановлением пропиофенона в разделенной ячейке на Hg катоде с небольшим (~45%) выходом.

В развитие этих исследований нами разработан метод электросинтеза 3,4-дифенилгексан-3,4-диола восстановлением пропиофенона в 0,2 М растворе Et<sub>4</sub>NBr в ДМФА в условиях бездиафрагменного гальваностатического электролиза с растворимым анодом<sup>3</sup>. Варьирование материала катода Pt (Cu, Ni), анода Mg (Zn), других условий электролиза, а также добавление в электролит AcOH, позволило оптимизировать этот процесс.



где Alk = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>

<sup>1</sup> Рубцов М. В., Байчиков А. Г. Синтетические химико-фармацевтические препараты. М.: Медицина. 1971. С. 82.

<sup>2</sup> Stocker J. H., Ienevein R. M. // J. Org. Chem. 1968. V. 33. P. 2145.

<sup>3</sup> Лялин Б. В., Кашпаров К. И., Петросян В. А. // Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 890.

В результате разработан препаративный способ получения смеси *dl/мезо*-изомеров целевого продукта, обогащенный *мезо*-формой (соотношение *dl/мезо* = 1/0,3 вместо обычных 1/0,14) с суммарным выходом 76% (на загруженный пропиофенон) при его 90% конверсии.

В развитии этих исследований изучено электровосстановление (см. схему) аналогов пропиофенона – бутиро-, валеро- и гептафенонов, обладающих гораздо большим размером алкильных радикалов<sup>4</sup>.

При этом предполагалось установить влияние размера углеводородного радикала на выход соответствующих диолов и на соотношение их *dl/мезо*-изомеров. В результате проведенных исследований установлено, что содержание *мезо*-формы растет симбатно увеличению размеров алкильного радикала исследованных фенонов. Так, при переходе от пропио- к гептафенону соотношение *dl/мезо* изменится от 1/0,3 до 1/12,5, однако выхода диолов (на загруженный фенол) и конверсии исходных фенонов при этом снизились с 76 до 40% и с 95 до 57%, соответственно.

Снижение вышеуказанных характеристик, по-видимому, связано с тем, что с ростом молекулярной массы кетона процесс его электровосстановления сильно затрудняется и основную роль начинает играть катодный разряд добавленной в раствор AcOH. В этой связи можно полагать, что при электролизе алкилфенонов с большим алкильным заместителем оптимальное соотношение между выходом соответствующего диола и содержанием его *мезо*-изомера в конечном итоге будет определяться оптимальной концентрацией добавленной AcOH.

Подводя итог проведенному исследованию, отметим, что осуществленное в работе электровосстановление алкилфенонов имеет преимущества по сравнению с описанными ранее способами их химического (например, восстановлением кетонов порошком Mg в смеси водного раствора NH<sub>4</sub>Cl и тетрагидрофурана или действием Zn порошка в метанольном растворе KOH) и электрохимического восстановления (восстановление фенонов на Hg или графитовом катодах в водно-органических (MeOH, MeCN) растворах в условиях диафрагменного электролиза). Применение Hg катода недопустимо в синтезе полупродуктов для фармацевтической химии из-за неизбежности их загрязнения в процессе электролиза высокотоксичными соединениями Hg. С другой стороны, этот процесс сопровождается образованием большого (выход по веществу 20...30%) количества моноспиртов за счет катодного восстановления кетонов в протонных средах), является наиболее эффективным в настоящее время способом получения *мезо*-формы соответствующих диолов.

<sup>4</sup> Лялин Б. В., Кашпаров К. И., Петросян В. А. // Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 1493.

## СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРОХИНОЛИНОВ В ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

**Е. В. Кулакова, Н. М. Иванова, И. В. Кирилос, Г. К. Макашева**

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК»,  
Казахстан, г. Караганда, kulakova\_ew@mail.ru

Известно, что для синтеза сложных фармацевтических препаратов на основе хинолинового ядра используют аминохинолины, так как по аминогруппе происходят дальнейшие превращения молекулы. Чаще всего аминохинолины получают восстановлением нитрохинолинов. Применение электрокаталитического метода позволит провести процесс в более мягких условиях (20...50°C, атмосферное давление), используя водород, образующийся в этом же процессе, а также повысить чистоту и выход получаемых аминохинолиновых производных по сравнению с каталитическими методами получения.

Восстановление нитрохинолинов (НХ) изучено в электрокаталитической диафрагменной ячейке при силе тока 2 А, температуре 40°C, 0,5 г скелетного катализатора, анолит – 50 мл 20%-ного раствора NaOH, катодит (60 мл) – 2%-ный раствор NaOH с добавлением диоксана. В качестве анода использовали платиновую сетку, катода – медную пластину, служащую подложкой для наносимого катализатора. Количество исходного вещества рассчитано на поглощение 200 мл водорода при восстановлении только нитрогруппы (таблица).

Из представленных результатов видно, что каталитическую активность при электрокаталитическом восстановлении 8-НХ проявили все использованные катализаторы. В случае 5-НХ и 6,8-динХ таким катализатором оказался Ni Ренея. Степень превращения веществ не превышает 100% в расчете на восстановление NO<sub>2</sub>-группы. Выполненные хроматографические анализы подтвердили, что в данных условиях на всех трех катализаторах идет селективное восстановление НХ до соответствующих аминопроизводных, а N-гетероцикл не затрагивается.

### Влияние природы катализаторов на гидрирование нитрохинолинов

| Катализатор | 5-нитрохинолин<br>( $\nu = 0,0045$ моль,<br>20 мл диоксана) |                   | 8-нитрохинолин<br>( $\nu = 0,0045$ моль,<br>20 мл диоксана) |                   | 6,8-динитрохинолин<br>( $\nu = 0,0022$ моль,<br>10 мл диоксана) |                   |
|-------------|-------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------|
|             | $A, \%$                                                     | $W(\alpha = 0,5)$ | $\alpha, \%$                                                | $W(\alpha = 0,5)$ | $\alpha, \%$                                                    | $W(\alpha = 0,5)$ |
| Ni          | 98                                                          | 10,9              | 100                                                         | 8,5               | 92                                                              | 7,0               |
| Cu          | 67                                                          | 9,3               | 100                                                         | 10,7              | 76                                                              | 6,3               |
| Zn          | 46                                                          | 5,8               | 96                                                          | 6,3               | 54                                                              | 2,2               |
| Cu подложка | 43                                                          | 5,3               | 70                                                          | 7,2               | 65                                                              | 4,2               |

$\alpha$  – степень превращения вещества, %;  $W(\alpha = 0,5)$  – скорость процесса при 50%-ном  $\alpha$ .

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ЭНЕРГОЗАТРАТ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАНОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ

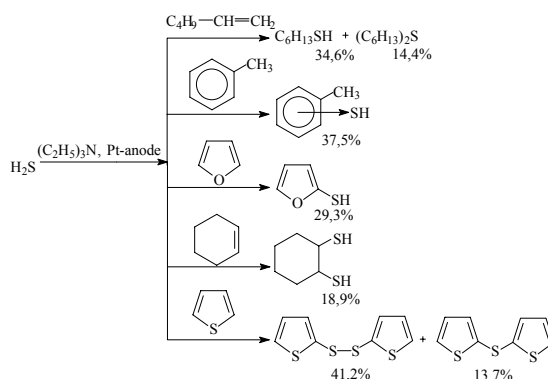
**Е. В. Шинкарь, Н. Т. Берберова,  
Е. А. Васильева, А. О. Охлобыстин**

ФГОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет» Россия, г. Астрахань, berberova@astu.org

Актуальным направлением в области органического электросинтеза является поиск путей снижения энергозатрат на его проведение при использовании в качестве реагентов инертных соединений. В работе впервые исследованы реакции H<sub>2</sub>S с органическими соединениями в присутствии оснований Льюиса.

При взаимодействии триэтил- и триметиламина с H<sub>2</sub>S ( $E_{\text{па}} = 1,60$  В) образуется тиолат-анион ( $E_{\text{па}} = 0,14$  В), электрохимическое окисление которого приводит к генерированию HS-и получению H<sub>2</sub>S<sub>n</sub> ( $E_{\text{па}} = 0,40$  В;

$\lambda = 270 \dots 320$  нм; 14%). Снижение энергозатрат на электросинтез  $H_2S_n$  составило 1,46 В. В присутствии  $O_2$  фиксировали образование элементарной серы. Предложенный способ генерирования HS использовали в реакциях  $H_2S$  с углеводородами:



Таким образом, электросинтез  $H_2S_n$  и органических соединений серы на основе  $H_2S$  и углеводородов эффективно проводить в присутствии сильных оснований Льюиса.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 09-03-00677а, № 09-03-12122-офи-м), грант Президента РФ для поддержки молодых ученых МК 3044.2009.3.*

УДК 541.138

## ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ В МУЛЬТИКОМПОНЕНТНОМ СИНТЕЗЕ СПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ ИНДОЛ-3,4'-ПИРАНО[4,3-*b*]ПИРАНОВ И ИНДОЛ-3,4'-ПИРАНО[3,2-*c*]ХРОМЕНОВ

А. И. Иловайский, В. М. Меркулова,

М. Н. Элинсон, Г. И. Никишин

Учреждение Российской академии наук

«Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского»

Россия, г. Москва, ilov@ioc.ac.ru

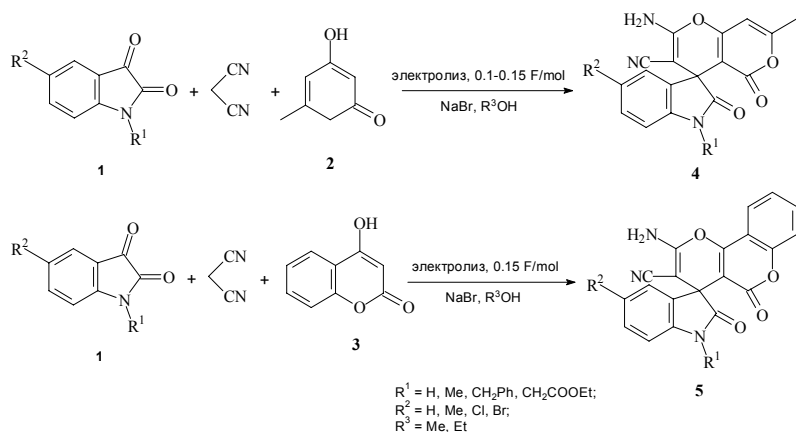
Структуры, содержащие спиро(оксиндольный) фрагмент, широко представлены среди природных соединений и лекарственных средств<sup>1</sup>. В свою очередь, производные 2-амино-4*H*-пирана также обладают широким спектром биологической активности, в том числе спазмолитической, диуретической, антикоагулянтной и противоопухолевой<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> (a) Dandia A., Singh R., Khatun S., Merienne C., Morgant G., Loupy A. // Bioorg. Med. Chem. 2006. V. 14. P. 2409. (b) Khafagy M. M., El-Wahas A. H. F. A., Eid F. A., El-Agrody A. M. // Farmaco. 2002. V. 57. P. 715. (c) Sebahar P. R., Williams R. M. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 5666. (d) Kang T. H., Matsumoto K., Murakami Y., Takayama H., Kitajima M., Aimi N., Watanabe H. // Eur. J. Pharmacol. 2002. V. 444. P. 39.

Предложен удобный метод синтеза соединений, содержащих одновременно спиро(оксиндольный) и 2-амино-4*H*-пирановый фрагменты, что придает данным структурам дополнительный интерес с точки зрения медицинской химии.

Электрохимически инициированная цепная мультикомпонентная трансформация изатинов **1**, малонитрила и 4-гидрокси-6-метил-2-пирана **2** или 4-гидроксикумарина **3** в спиртах в бездиафрагменной ячейке в присутствии бромида натрия в качестве электролита приводит к соответствующим замещенным спироциклическим индол-3,4'-пирано[4,3-*b*]пиранам **4** и индол-3,4'-пирано[3,2-*c*]хромонам **5** с выходом по веществу 75...90% и выходом по току 500...900%.

Роль электрического тока заключается в генерации на катоде каталитических количеств алкоголят-анионов, под действием которых образуется анион малонитрила. Последующий процесс, протекающий в растворе, представляет собой типичную цепную каскадную реакцию Кневенегеля-Михаэля с последующей циклизацией.



<sup>2</sup> (a) Skommer J., Wlodkowic D., Mdtu M., Eray M., Pelkonen J. // *Leukemia Research*. 2006. V. 30. P. 322. (b) Bonsignore L., Loy G., Secci D., Calignano A. // *Eur. J. Med. Chem.* 1993. V. 28. P. 517. (c) Witte E. C., Neubert P., Roesch A. // *Pat. № 3427985 (Germany)*. 1986. (d) Andreani L. L., Lapi E. // *Boll. Chim. Farm.* 1960. V. 99. P. 583.

Полученные соединения кристаллизуются непосредственно из реакционной смеси и не требуют дополнительной очистки.

Использование данного электрокаталитического метода позволяет соединить преимущества мультикомпонентной стратегии с экологической безопасностью и простотой бездиафрагменного электрохимического синтеза.

УДК 541.138

## ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ НАДКИСЛОТ ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ПРИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИИ КИСЛОРОДА

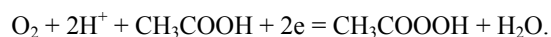
Г. А. Колягин, В. Л. Корниенко

Институт химии и химической технологии СО РАН

Россия, г. Красноярск, kolyagin@icct.ru

Исследовано влияние условий электролиза в водных электролитах ( $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) на образование надкислот при электровосстановлении кислорода в сажевых газодиффузионных электродах в присутствии муравьиной, уксусной и масляной кислот.

Условия проведения электросинтеза и изготовление газодиффузионных электродов подобны приведенным в работах<sup>1,2</sup>. В данном случае использовали электроды, содержащие ацетиленовую сажу А-437Э и политетрафторэтилен (фторопласт-4Д) с концентрацией 8 и 14 мас. %, с общей пористостью (65 об. %) и толщиной 0,8...0,9 мм. Потенциал электрода измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Выход по току надкислот рассчитывали исходя из следующего уравнения (на примере надуксусной кислоты):



Результаты, полученные на электродах с 14 мас. % фторопласта при плотности тока  $100 \text{ mA/cm}^2$ , приведены в таблице. Приведено также значение потенциала электрода, установившееся в конце электролиза.

<sup>1</sup> Колягин Г. А., Корниенко В. Л. // *Журнал прикладной химии*. 2006. Т. 79. С. 757.

<sup>2</sup> Колягин Г. А., Корниенко В. Л. // *Журнал прикладной химии*. 2003. Т. 76. С. 1103.

Таблица

| №   | Электролит, моль/л                                                     | Время электролиза, ч | Потенциал, В | Концентрация надкислоты, ммоль/л | Концентрация $H_2O_2$ , моль/л | Выход по току $H_2O_2$ , % |
|-----|------------------------------------------------------------------------|----------------------|--------------|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| 1   | $K_2SO_4(0,2) + H_2SO_4(0,05)++$                                       | 7                    | 0,75         | –                                | 2,3                            | 70                         |
| 2*  | $CH_3COOH(1,7) + K_2SO_4(0,2)++$<br>$H_2SO_4(0,05)$                    | 6                    | 0,46         | 7,5                              | 0,9                            | 34                         |
| 3   | $CH_3COOH(1,7) + K_2SO_4(0,4)++$<br>$H_2SO_4(0,05)$                    | 7                    | 0,75         | 4,5                              | 0,93                           | 32                         |
| 4   | $CH_3COOH(1,7) + K_2SO_4(0,1)++$<br>$H_2SO_4(0,05)$                    | 7                    | 1,25         | 5,2                              | 0,65                           | 20                         |
| 5   | $CH_3COOH(4,2) + K_2SO_4(0,35)++$<br>$H_2SO_4(0,05)$                   | 7                    | 0,76         | 2,5                              | 0,41                           | 13                         |
| 6   | $CH_3COOH(1,7) + K_2SO_4(0,2)++$<br>$H_2SO_4(0,05) + ТБАБ^{***}(0,01)$ | 7                    | 0,65         | 1,5                              | 2,0                            | 60                         |
| 7   | $CH_3COOH(4,2) + K_2SO_4(0,35)++$<br>$ТБАБ^{***}(0,01)$                | 7                    | 0,76         | 0,3                              | 0,45                           | 14                         |
| 8   | $HCOOH(1,5) + K_2SO_4(0,5)++$<br>$H_2SO_4(0,05)$                       | 7                    | 0,74         | 2,1                              | 0,92                           | 28                         |
| 9   | $HCOOH(1,5) + K_2SO_4(0,2)++$<br>$H_2SO_4(0,05)$                       | 7                    | 0,95         | 6,5                              | 1,8                            | 55                         |
| 10  | $CH_3(CH_2)_2COOH(1,5)++ + K_2SO_4(0,2) +$<br>$H_2SO_4(0,05)$          | 6                    | 0,95         | 4,5                              | 0,48                           | 17                         |
| 11* | $CH_3(CH_2)_2COOH(1,5)++ + K_2SO_4(0,2) +$<br>$H_2SO_4(0,05)$          | 6                    | 0,8          | 5,0                              | 0,46                           | 33                         |

\*Электрод с 8 мас.% фторопласта, \*\*электролиз при плотности тока 50 мА/см<sup>2</sup>, \*\*\*тетрабутиламмоний бромистый.

Из всех используемых кислот получают надкислоты, но с выходом по току не выше 0,27% при плотности тока 100 мА/см<sup>2</sup>. Уменьшение плотности тока до 50 мА/см<sup>2</sup>, на примере с масляной кислотой, увеличивает выход по току  $H_2O_2$  и надкислот примерно в два раза. Бромистый тетрабутиламмоний способствует увеличению выхода по току и нарабатываемой концентрации  $H_2O_2$ , но при этом препятствует образованию надкислот. Как известно, при электролизе тетраалкиламмониевые катионы могут играть как положительную роль, так и отрицательную. Например, выход по току углеводородов при электровосстановлении СО в кислых растворах в присутствии бромистого тетраэтиламмония уменьшается<sup>3</sup>, а выход по току трифторхлорэтилена в присутствии тетраалкиламмониевых катионов при катодном восстановлении 1,1,2-трифтортрихлорэтана увеличивается<sup>4</sup>.

Отсутствие в исходном растворе серной кислоты отрицательно сказывается на синтезе надкислот. С увеличением концентрации индифферентного электролита  $K_2SO_4$  уменьшается концентрация надкислот. Это можно объяснить тем, что катионы калия препятствуют подводу вглубь электрода участвующих в реакции катионов водорода. Уменьшение содержания фторопласта увеличивает электролитную пористость и позволяет зоне генерации  $H_2O_2$  распространиться дальше вглубь электрода, что способствует увеличению площади работающей поверхности и скорости синтеза надкислот (пример 2 из таблицы). Не установлено однозначной связи концентрации надкислот с концентрацией синтезированного  $H_2O_2$ , т.е. не всегда и не пропорционально увеличивается концентрация надкислот при увеличении содержания в электролите  $H_2O_2$ .

Было обнаружено, что при хранении растворов после синтеза с уксусной и масляной кислотами при температуре 12°C в темноте в течение 12...24 часов концентрация надкислот увеличивается примерно в 2 раза, а концентрация  $H_2O_2$  немного уменьшается. В растворах с муравьиной кислотой концентрации надкислоты и  $H_2O_2$  практически не меняются.

Предполагается, что синтез надкислот протекает частично на поверхности сажи, через активацию адсорбированной кислоты катионом водорода и последующим взаимодействием с активной формой кислорода, получаемой при восстановлении кислорода или распаде  $H_2O_2$ . Частично надкислоты образуются, как обычно, в объеме электролита при взаимодействии наработанного  $H_2O_2$  с кислотой – субстратом.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ–Сибирь 09-03-98000.*

<sup>3</sup> Колягин Г. А. Данилов В. Г., Корниенко В. Л. // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 133

<sup>4</sup> Колягин Г. А. Корниенко В. Л. // Журнал прикладной химии. 1990. Т. 63. С. 1550.

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ ДИАРИЛАЦЕТОНИТРИЛОВ

А. И. Иловайский, В. М. Меркулова,

М. Н. Элинсон, Г. И. Никишин

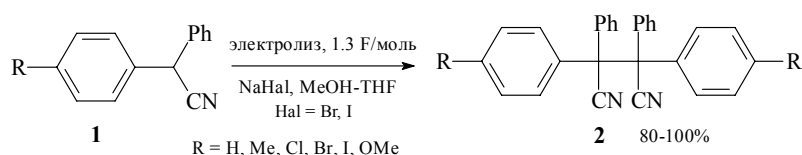
Учреждение Российской академии наук

«Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского»

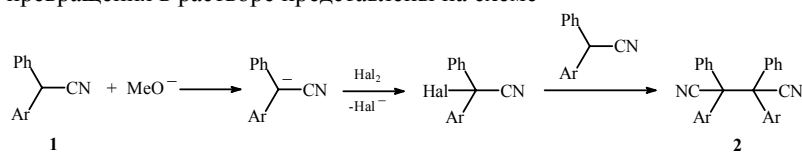
Россия, г. Москва, [ilov@ioc.ac.ru](mailto:ilov@ioc.ac.ru)

Димеры диарилацетонитрилов, в частности, нитрил 2,2,3,3-тетра-фенилянтранной кислоты, используются при получении различных полимеров<sup>1</sup>. Известные методы синтеза нитрилов 2,2,3,3-тетраариялтанной кислоты требуют стехиометрического количества окислителей, та-ких как I<sub>2</sub>, CuBr<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CuBr<sub>2</sub>-*трет*-бутилгидропероксид, KMnO<sub>4</sub> или K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>.

Электрокаталитическая димеризация диарилацетонитрилов **1** в бездиафрагменном электролизере в присутствии медиаторов – галогенидов натрия является удобным методом синтеза нитрилов 2,2,3,3-тетраариялтанной кислоты **2**:



Механизм реакции включает образование свободного галогена на аноде и метилат-анионов на катоде; дальнейшие превращения в растворе представлены на схеме



Полученные соединения кристаллизуются непосредственно из реакционной смеси и не требуют дополнительной очистки.

Разработанный электрокаталитический метод прост в аппаратном оформлении и позволяет заменить стехиометрически используемые окислители на каталитическое количество медиатора – галогенида Na.

<sup>1</sup> Flory P. J. Principles of polymer chemistry (4th edition). NY: Cornell University Press. 1975.

## СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНАЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ЭФИРОВ 3-ЗАМЕЩЕННЫХ 2,2-ДИЦИАНОЦИКЛОПРОПАН-1,1-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В БИЦИКЛИЧЕСКИЕ ПИРРОЛИДНЫ

А. Н. Верещагин, М. Н. Элинсон, Г. И. Никишин

Учреждение Российской академии наук

«Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского»

Россия, г. Москва, [anatoly103@yandex.ru](mailto:anatoly103@yandex.ru)

Изучение электрохимической реакции Видеквиста<sup>1</sup> привело к обнаружению электрокаталитической цепной трансформации тетрацианоциклопропанов в соответствующие бициклические пирролины при электролизе в спиртах в бездиафрагменном электролизере при пропускании каталитического количества электричества<sup>2</sup>. Для ближайших аналогов бициклических и трициклических пирролинов типа установлена противоопухолевая активность<sup>3</sup>. Аналогичным образом протекает стереоселективная электрокаталитическая циклизация диметилорых эфиров 3-замещенных 2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбонорых кислот в соответствующие эфиры (1*R*,5*R*,6*R*)<sup>\*</sup> 6-замещенных 4,4-диалкокси-5-циано-2-оксо-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1-карбонорых кислот.



Процесс осуществлен в бездиафрагменном электролизере в среде спирта – метанола или этанола при пропускании каталитического количества электричества; в качестве электролита использовали NaBr или NaOAc. Выходы свыше 95 %.

<sup>1</sup> Кириллос И. В. и др. // Электрохимия. 1996. Т. 32. С. 148.



## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДИАЦЕТОН-2-КЕТО-L-ГУЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

А. А. Конарев

ФГУП «Государственный научный центр «НИОПИК»  
Россия, г. Москва, [konarev.niopik@gmail.ru](mailto:konarev.niopik@gmail.ru)

Диацетон-2-кето-L-гулоновую кислоту (ДКГК), являющуюся промежуточным продуктом в производстве аскорбиновой кислоты, в промышленности получают химическим окислением диацетон-L-сорбозы (ДС) перманганатом калия в щелочной среде.

Известно, что ДКГК может быть получена окислением ДС на анодах из графита, платины, нержавеющей стали, никеля в присутствии добавок: бромид натрия, перманганата калия и хлорида никеля. С высокой эффективностью ДКГК образуется при окислении ДС на окисноникелевом аноде. Однако последний при эксплуатации резко снижает свою активность при использовании технической ДС и для поддержания активности электрода требуется введение в анолит солей никеля. Поэтому разработка более эффективного препаративного электролиза ДКГК представляет большой интерес.

В условиях гальваностатического электролиза исследовано влияние различных технологических параметров на процесс окисления ДС: материала катода, температуры, плотности тока и концентрации гидроксид натрия. Кроме того, электролиз ДКГК проводили в электролизерах без разделения катодного и анодного пространств различной конструкции: емкостном, фильтр-прессном и «труба в трубе».

В качестве анодных материалов использовали: платину, графит, ОРТА, никель (гладкий), никель (пористый), нержавеющую сталь марки X18H10T и окисно-никелевый анод.

Наибольший выход ДКГК по веществу и по току достигается на пористом никеле (88,0% и 36,0%), нержавеющей стали X18H10T (88,5% и 36,9%) и окисно-никелевом аноде (87,5% и 35,5%). Выбор анодного материала оценивали не только по эффективности процесса, но и по коррозионной устойчивости в условиях электролиза, доступности, а также по стабильной работе электрода во времени. Установлено, что этим требованиям в большей степени удовлетворяет анод из нержавеющей стали X18H10T. Обязательным условием эффективного окисления ДС на этом электроде является присутствие в анолите небольших количеств солей никеля, катализирующих процесс окисления за счет образования на поверхности электрода  $\text{NiOOH}$  – окислителя, регенерируемого в ходе электролиза.

Выход ДКГК зависит не только от природы анода, но и от условий электролиза. Повышению выхода ДКГК по веществу до 87,7% и по току до 38,2% способствуют увеличение температуры и концентрации исходной ДС. Очевидно, при повышенных температурах (75...77°C) и концентрации ДС (12%) ускоряется процесс химического взаимодействия спирта с высшими окислами никеля, что увеличивает долю тока на окисление ДС.

Заметное влияние на выход ДКГК по веществу оказывает концентрация гидроксида натрия. С увеличением концентрации щелочи в растворе от 2,5 до 3,5% выход ДКГК по веществу повышается с 79,9 до 87,7%. Дальнейшее увеличение концентрации гидроксида натрия до 4,5% не влияет на выход ДКГК.

Плотность тока варьировали в широком диапазоне от 5 до 15 А/дм<sup>2</sup>. Показано, что окисление ДС предпочтительно проводить при ступенчатом токовом режиме. При этом обеспечивается высокая производительность электролизера при сохранении выхода ДКГК по веществу 87,7...88,5% и по току – 36,0...38,0%.

Введение в электролит солей NaCl или NaBr не влияет на эффективность процесса. Конструкция электролизера также не сказывается на выходе ДКГК по веществу и по току, но существенно влияет на энергоёмкость. Так, при анодной плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> энергоёмкость процесса составляет в емкостном электролизере 4,2 кВт·ч/кг, в фильтр-прессном электролизере – 3,2 кВт·ч/кг, а в электролизере «труба в трубе» – 2,9 кВт·ч/кг.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработан препаративный способ получения ДКГК на аноде из нержавеющей стали X18H10T в присутствии соли никеля с выходом по веществу и по току соответственно 87...88,5% и 36...38%. При этом энергоёмкость процесса составляет 3,0...3,2 кВт·ч/кг, а удельная производительность электролизера конструкции «труба в трубе» – 0,75...0,80 кг/м<sup>2</sup>·ч.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИЗОВАЛЕРИАНОВОЙ КИСЛОТЫ

А. А. Конарев

ФГУП «Государственный научный центр «НИОПИК»  
Россия, г. Москва, [konarev.niopik@gmail.ru](mailto:konarev.niopik@gmail.ru)

Изовалериановая кислота (ИВК) используется в производстве важного фармацевтического препарата – валидола. В промышленных масштабах ИВК получают химическим окислением изоамилового спирта (ИАС) перманганатом калия и последующей разгонкой продукта, выделенного экстракцией<sup>1</sup>.

Альтернативным способом синтеза ИВК является окисление ИАС на графитовом аноде<sup>2</sup>, пропитанном солями никеля, или на окисно-никелевом электроде<sup>3</sup> в 5%-ном растворе гидроксида натрия. В этих условиях выход ИВК по веществу и по току составляет 98,0...99,5% и 60...64% соответственно. Имея в виду технологическую сложность изготовления анодов и их нестабильную работу во времени, а также большую устойчивость ИВК к воздействию температуры, представлялось целесообразным использовать при окислении ИАС условия электролиза, ранее найденные для электроокисления диацетон-L-сорбозы в диацетон-2-кето-L-гулоновую кислоту.

Электроокисление ИАС проводили на укрупненной лабораторной установке с электролизером конструкции «труба в трубе». В качестве анода использовали нержавеющую сталь X18H10T в виде цилиндра, а катодом служил корпус электролизера, изготовленный также из нержавеющей стали X18H10T. Циркуляцию электролита через электролизер осуществляли шестеренчатым насосом с линейной скоростью в меж-электродном пространстве около 0,1 м/с. Анализ реакционных растворов на содержание натриевой соли ИВК и гидроксида натрия проводили кондуктометрическим титрованием. ИВК выделяли из растворов экстракцией хлороформом.

---

<sup>1</sup> Реморов Б. С., Авруцкая И. А., Фиошин М. Я. // Электрохимия. 1982. Т. 18. С. 668.

<sup>2</sup> Там же.

<sup>3</sup> Фиошин М. Я., Авруцкая И. А. // Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1982. № 124. С.11.

Изучено влияние температуры, плотности тока, концентраций ИАС, гидроксида натрия и сульфата никеля на выход целевого продукта.

Показано, что с увеличением анодной плотности тока от 5 до 10 А/дм<sup>2</sup> при температуре 75...77°C выход ИВК по веществу и по току уменьшается с 90,8 до 42,0% и с 72% до 25% соответственно. При температуре 65...67°C и анодной плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> наблюдается снижение выхода по току на 10...12%, вероятно, вследствие торможения процесса химического взаимодействия ИАС с высшими оксидами никеля.

Для интенсификации процесса окисления ИАС использовали ступенчатый токовый режим: сначала анодную плотность тока поддерживали на уровне 10...15 А/дм<sup>2</sup>, а затем ее в ходе электролиза снижали до 5 А/дм<sup>2</sup>. При таком варианте электролиза удается уменьшить его продолжительность и получать ИВК с выходом по веществу и по току соответственно 93...94% и 75...80%.

Концентрацию ИАС варьировали в интервале 0,25...1,0 М. Увеличение концентрации ИАС от 0,25 до 0,75 М в растворе гидроксида натрия с концентрацией 3,4...4,8% не влияет на выход ИВК по веществу (92...94%). Повышение концентрации ИАС до 1,0 М сопровождается уменьшением выхода ИВК до 83,0%. По-видимому, с увеличением концентрации деполаризатора при сравнительно высокой температуре (75°C) усиливается деструкция как исходного спирта, так и целевого продукта.

Повышение концентрации гидроксида натрия от 4,8 до 5,3% и сульфата никеля от 0,40 до 0,55% приводит к еще более низкому выходу ИВК не только по веществу (60%), но и по току (56%). Причина столь резкого торможения процесса окисления ИАС в присутствии избыточного количества сульфата никеля заключается, вероятно, в поверхностной активности ионов Ni<sup>2+</sup>, что приводит к экранированию электрода и затрудняет регенерацию окислителя – NiOOH. Аналогичный эффект отмечается и для окисноникелевого анода<sup>4</sup>. Поэтому оптимальной концентрацией гидроксида натрия следует считать 3,4...4,8%, а сульфата никеля – 0,38...0,40%.

Общий выход ИВК по стадиям окисления и выделения из раствора в оптимальных условиях (концентрация ИАС 0,5...0,75 М, температура 75...77°C, ступенчатый токовый режим: 10...15 → 5 А/дм<sup>2</sup>, катод – нержавеющая сталь X18H10T) составляет около 80%.

---

<sup>4</sup> Печатнова Т. Е., Майорова А. П., Авруцкая И. А. и др. // Электрохимия. 1978. Т. 11. С. 1246.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНИЦИИРОВАННЫЕ ЦЕПНЫЕ ПРОЦЕССЫ: АЛЬДОЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ИЗАТИНОВ И ПИРАЗОЛОНОВ

В. М. Меркулова, А. И. Иловайский, М. Н. Элинсон, Г. И. Никишин

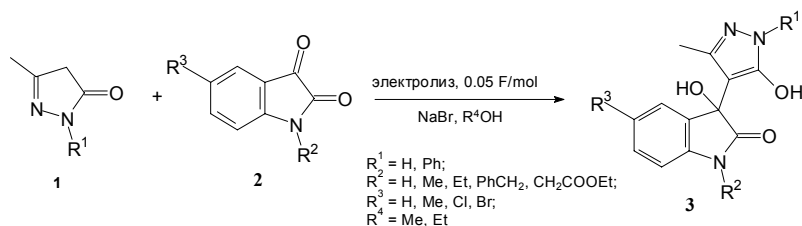
Учреждение Российской академии наук

«Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского»

Россия, г. Москва, merk68@mail.ru

Альдольная реакция является широко распространенным методом образования С-С связи. Вместе с тем, достаточно редки примеры альдольного присоединения С-Н кислот по карбонильной группе под действием оснований, при котором не происходит последующая стадия, т.е. конденсация Кневенагеля.

Электрокаталитическое инициирование альдольной реакции является более мягким процессом по сравнению с традиционными химическими методами<sup>1</sup>. Электрохимически индуцированное присоединение пиразолонов **1** к изатинам **2** в спиртах в бездиафрагменной ячейке в присутствии бромида натрия в качестве электролита приводит к соответствующим альдольным аддуктам **3** с выходом по веществу 80...98% и выходом по току 1500...1900% за 5...15 минут, при этом продукты конденсации Кневенагеля не образуются. Роль электрического тока заключается в генерации на катоде каталитических количеств алкоголят-анионов, необходимых для образования анионов С-Н кислот и инициирования цепного электрокаталитического процесса.



Поскольку при электролизе в бездиафрагменной ячейке возникает низкая текущая концентрация основания, реакция проходит в исключительно мягких условиях, что позволяет избежать последующей конденсации Кневенагеля и получить аддукты **3** с высоким выходом.

<sup>1</sup> Elinson M. N., Merkulova V. M., Ilovaisky A. I., Chizhov A. O., Belyakov P. A., Barba F., Batanero B. // Electrochimica Acta. 2010. V. 55. P. 2129.

## ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ 5-АРИЛ-1,3,4,5-ТЕТРАГИДРО-2Н-ПИРАНО[2,3-d]ПИРИМИДИНОВ

В. М. Меркулова, А. И. Иловайский, М. Н. Элинсон, Г. И. Никишин

Учреждение Российской академии наук

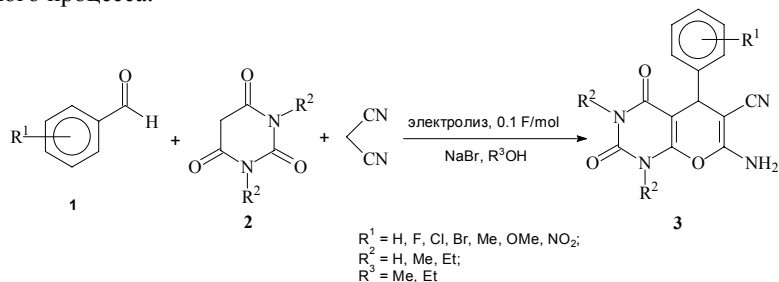
«Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского»

Россия, г. Москва, merk68@mail.ru

Разработка методов синтеза разнообразных замещенных 1,3,4,5-тетрагидро-2Н-пирано[2,3-d]пиримидинов представляет значительный интерес с точки зрения медицинской химии, поскольку они обладают широким спектром физиологической активности, в частности, антибактериальным действием<sup>1</sup>, противосудорожным и обезболивающим эффектом и усиливают действие снотворных<sup>2</sup>.

Нами разработан мультикомпонентный подход к синтезу 7-амино-2,4-диоксо-5-арил-1,3,4,5-тетрагидро-2Н-пирано[2,3-d]пиримидин-6-карбонитрилов на основе электрокаталитической цепной конденсации альдегидов **1**, барбитуровых кислот **2** и

малононитрила в спиртах в бездиафрагменной ячейке в присутствии бромида натрия в качестве электролита. Соответствующие 7-амино-2,4-диоксо-5-арил-1,3,4,5-тетра-гидро-2Н-пиано[2,3-*d*]пиримидин-6-карбонитрилы **3** получены с выходом по веществу 60...80% и выходом по току 600...800%, время реакции составляет 30 минут. Роль электрического тока заключается в генерации на катоде каталитических количеств алкоголят-анионов, необходимых для образования анионов С–Н кислот и инициирования цепного электрокаталитического процесса.



<sup>1</sup> Zoorob H. H., Elzahab M. A., Abdel-Mogib M., Ismail M. A., Abdel-Hamid M. // *Arzneimittel Forschung*. 1997. V. 47. P. 958.

<sup>2</sup> Joshi K. C., Jain R., Sharma K., Bhattacharya S. K., Goel R. K. // *J. Ind. Chem. Soc.* 1988. V. 65. P. 202.

УДК 541.138.3:547.82

## ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ 2-ПИПЕРИДИНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Г. К. Макашева, Н. М. Иванова, И. В. Кирилус, Е. А. Соболева

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК»  
Казахстан, г. Караганда

2-пиперидинкарбоновая кислота, как и ее 3- и 4-изомерные аналоги, является важным промежуточным продуктом в синтезе различных биологически активных веществ, применяемых в медицине, сельском хозяйстве и др. Основным способом ее получения является восстановление пиколиновой (пиридин-2-карбоновой кислоты). В данной работе этот процесс изучен в условиях электрокатализа в диафрагменной ячейке под влиянием таких факторов, как сила тока (0,5...3 А), количество катализатора (0,5...1,5 г никеля Ренея), наносимого на поверхность катода – медную пластину, концентрация щелочи в католите (0,5...5%), концентрация исходного вещества (0,025...0,124 моль/дм<sup>3</sup>) и температура реакционной среды (10...50°C).

Малозначимыми факторами (в выбранных пределах изменения) для изучаемого процесса оказались масса катализатора и температура реакционной среды. Увеличение концентрации щелочи в растворе католита приводит к снижению скорости гидрирования пиколиновой кислоты, вернее ее натриевой соли, при этом степень ее превращения (при исчерпывающем гидрировании) остается на достаточно высоком уровне: 98...95%. Согласно выполненным экспериментам, сильное влияние на электрокаталитическое гидрирование пиколиновой кислоты оказывает сила тока – скорость процесса возрастает от 3,0 до 9,1 см<sup>3</sup> водорода в минуту, а степень превращения составляет 93...96%. К сильно влияющим факторам относится также концентрация исходного вещества – скорость процесса возрастает от 4,6 до 10,7 см<sup>3</sup> водорода в минуту при достижении максимального поглощения водорода.

Кроме того, восстановление пиколиновой кислоты было изучено при добавлении в водно-щелочной раствор католита органических растворителей (этанол, изо-пропанол, н-пропанол и диоксан), в присутствии которых показатели данного процесса несколько ухудшились. Высокую каталитическую активность в этом процессе, помимо никеля Ренея (8,7 см<sup>3</sup> водорода в минуту), показал также скелетный кобальт с выходом по веществу 99%, но с несколько сниженной средней скоростью гидрирования (6,1 см<sup>3</sup> водорода в минуту).

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ СИНТЕЗА МЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ

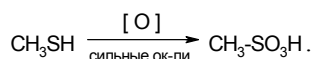
К. О. Омарова, Х. С. Хибиев, Ш. Ш. Хидиров

ГОУ ВПО «Дагестанский государственный университет»

г. Махачкала, Россия, [camila.06@mail.ru](mailto:camila.06@mail.ru)

Метансульфокислота применяется в качестве катализатора реакции нитрования, нитрозирования, этерификации, ацилирования, полимеризации олефинов, а также может быть использована в химической, электронной и радиотехнической отраслях промышленности, и для получения различных фармацевтических препаратов.

Известны химические способы получения метансульфокислоты путем окисления метилмеркаптана сильными окислителями (азотная кислота, концентрированный раствор пероксида водорода и др.).



Также в работе указан способ получения метансульфокислоты гидролизом метансульфохлорида при нагревании в присутствии катализатора сульфокислоты формулы:  $\text{R-SO}_3\text{H}$ , где R-  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  алкил, незамещенный или замещенный алкилом фенил в количестве 0,1...1,05 масс при 65...95°C.

Способ получения метансульфокислоты имеет ряд недостатков: использование легколетучих, токсичных исходных веществ, обладающих низкой температурой кипения 37...38°C и весьма неприятным запахом. Все это требует применения специальных мер предосторожности. Кроме того, необходимо использование сильных окислителей, высоких температур, а также катализаторов, что делает способы трудоемкими и дорогими.

Учитывая эти недостатки химических методов, нами разработан электрохимический способ синтеза метансульфокислоты.

Данные препаративного электросинтеза метансульфокислоты при различных концентрациях диметилсульфоксида (ДМСО) представлены в табл. 1.

**1. Данные препаративного электросинтеза метансульфокислоты**

| Конц.<br>ДМСО, М | Электролит,<br>$\text{H}_2\text{SO}_4$ (М) | $i$ , А/см <sup>2</sup> | $Q$ , Кл | Выход по<br>току, % | Выход по<br>веществу, г |
|------------------|--------------------------------------------|-------------------------|----------|---------------------|-------------------------|
| 0,5              | 0,2                                        | 0,1                     | 1,34     | 65                  | 1,5                     |
| 1,0              | 0,2                                        | 0,1                     | 2,68     | 89                  | 4,3                     |
| 2,0              | 0,2                                        | 0,1                     | 5,36     | 90                  | 8,6                     |
| 3,0              | 0,2                                        | 0,1                     | 8,04     | 92                  | 13,2                    |
| 4,0              | 0,2                                        | 0,1                     | 10,7     | 90                  | 17,3                    |
| 4,5              | 0,2                                        | 0,1                     | 12,1     | 56                  | 12,1                    |

Из таблицы видно, что наибольший выход метансульфокислоты по току и по веществу наблюдается в области концентраций 1,0...4,0 М ДМСО. За пределами этих концентраций выход сульфокислоты существенно падает. Препаративный электросинтез метансульфокислоты проводится 1,0...4,0 М водных растворов ДМСО в присутствии фонового электролита в анодном отделении керамического диафрагменного электролизера на платиновом аноде при плотностях тока, превышающих 0,1 А/см<sup>2</sup>. Максимальный выход конечного продукта – метансульфокислоты – составляет более 90%.

## ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ДИМЕТИЛСУЛЬФОНА

**К. О. Омарова, Х. С. Хибиев, Ш. Ш. Хидиров**

ГОУ ВПО «Дагестанский государственный университет»

г. Махачкала, Россия, [camila.06@mail.ru](mailto:camila.06@mail.ru)

Сераорганические соединения большинства среднестиллятных фракций сернистых и высокосернистых нефтей представляют собой смесь сульфидов и других сераорганических соединений в различных соотношениях. В большинстве случаев нефтяные сульфиды используются для получения сульфоксидов и сульфонов, что объясняется целесообразностью применения сульфоксидов в качестве высокоэффективных экстрагентов солей металлов, органических и неорганических кислот, фенолов, флотореагентов полиметаллических руд, пластификаторов полимерных материалов, сульфонов – для лечения грибковых заболеваний животных, высокоэффективных реппелентов, а также в качестве растворителя для полиакрилонитрила и т.д. Поэтому разрабатываются различные методы превращения сульфидов в сульфоксиды и сульфоны.

В работе показана возможность электроокисления диметилсульфида до диметилсульфоксида (ДМСО) в водном растворе с хорошим выходом по току. В настоящей работе разработан электрохимический способ окисления диметилсульфоксида до диметилсульфона в водном растворе.

Для определения оптимальных условий электроокисления диметилсульфоксида до диметилсульфона были проведены поляризационные измерения платинового электрода в растворах диметилсульфоксида в кислой и щелочной средах.

Препаративный электролиз проводился в водных растворах ДМСО при контролируемых плотностях тока в электролизерах с разделением и без разделения анодного и катодного отделений.

Данные электролиза растворов ДМСО в пределах концентраций 0,5...3,5 М приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, выход по току диметилсульфона уменьшается в растворе при концентрациях ДМСО ниже 1,0 М и выше 3,0 М. Это является результатом как некоторого восстановления конечного продукта и преимущественно – протекания реакции выделения кислорода с изменением концентрации ДМСО.

### 1. Данные препаративного электросинтеза диметилсульфона

| Конц. ДМСО, М | Электролит NaOH, М | $i$ , А/см <sup>2</sup> | $Q$ , Кл | Выход по току, % | Выход по веществу, г |
|---------------|--------------------|-------------------------|----------|------------------|----------------------|
| 0,5           | 0,4                | 0,015                   | 1,34     | 50               | 1,18                 |
| 1,0           | 0,4                | 0,015                   | 2,68     | 90               | 4,23                 |
| 1,5           | 0,4                | 0,015                   | 4,02     | 92               | 6,48                 |
| 2,0           | 0,4                | 0,015                   | 5,36     | 94               | 8,83                 |
| 3,0           | 0,4                | 0,015                   | 8,04     | 90               | 12,69                |
| 3,5           | 0,4                | 0,015                   | 9,38     | 60               | 9,87                 |

Нами предложен способ получения диметилсульфона из диметилсульфоксида в бездиафрагменном электролизере при плотностях анодного тока 0,01...0,02 А/см<sup>2</sup>. В качестве электролитов использовались растворы щелочи и кислоты. Выход по току конечного продукта – диметилсульфона составляет 92...94%<sup>3</sup>

### **3. ЭЛЕКТРОХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ И НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ**

УДК 544.65

#### **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУР ПРОВОДЯЩИЙ ПОЛИМЕР – ПОЛУПРОВОДНИК**

**Е. И. Аксиментьева, Л. С. Монастырский, О. Н. Евчук**

Львовский национальный университет имени Ивана Франко

Украина, г. Львов, [aksimen@ukr.net](mailto:aksimen@ukr.net)

Гибридные наноматериалы на основе полупроводниковых матриц и проводящих  $\pi$ -сопряженных полимеров привлекают внимание в связи с перспективами их использования в гибких дисплеях и солнечных элементах большой площади, а также при создании сенсоров, запоми-нающих устройств. В данной работе изучены процессы электро-химического синтеза и интеркаляции проводящих полимеров в матри-цах полупроводников (GaSe, InSe, пористый Si, нано-TiO<sub>2</sub>) как альтернативные методы получения гибридных слоев и композитов. Формирование матриц мезопористого кремния проводили методом фотоэлектрохимического травления Si (100); слой TiO<sub>2</sub> наносили на SnO<sub>2</sub> электрод из коллоидной дисперсии с последующим отжигом. Электрополимеризацию аминоаренов в нанопористом слое проводили в условиях циклирования потенциала, что позволяло регулировать процесс заполнения пор, предотвращая электрохимическую деструкцию полимера. Впервые установлено, что интегрирование полифенилацетилена (ПФА) в поры кремния значительно увеличивает эмиссию света, в том числе генерируемую под действием электронного пучка. Полимеризация аминоаренов в слое TiO<sub>2</sub> сопровождается значительным электрокаталитическом эффектом, а полученный гибридный слой в макетах электрохромных дисплеев обнаруживает вдвое увеличенную контрастность по сравнению с пленками полиаминоаренов, достигая 70...75%. Нанокompозиты на основе GaSe и InSe получены методом электрохимической интеркаляции полиаренов в межслойные пространства полупроводников. Установлено существенное увеличение проводимости композитов, а также изменение спектров люминесценции по сравнению с GaSe и InSe. Методом электрохимического импеданса установлена немонотонность изменения сопротивления гибридной структуры от напряжения и его сильная низкочастотная дисперсия, обусловленная, вероятно, поляризационными эффектами.

УДК 544.654.076.324.4

#### **КИНЕТИЧЕСКИЕ СТАДИИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ И СПОСОБЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ**

**Л. Г. Колзунова, М. А. Карпенко**

Институт химии Дальневосточного отделения

Российской академии наук

Россия, г. Владивосток, [kolzunov@ich.dvo.ru](mailto:kolzunov@ich.dvo.ru)

В мировой науке формированию полимерных материалов методам электрополимеризации (ЭП) уделяется пристальное внимание. Однако в большинстве случаев сведения, касающиеся изучения кинетики, механизма формирования слоев, их надмолекулярной структуры и физико-химических характеристик, получены традиционными *ex situ* методами, в основе которых лежат измерения уже после проведения эксперимента. Такой подход, во-первых, усложняет и удлинняет процесс исследования, во-вторых, часто сопровождается деформацией и даже разрушением образцов, что неизбежно, например, при отделении пленок от подложки или изготовлении шлифов для микроскопических исследований. Кроме того, при таком подходе остаются скрытыми некоторые тонкости процесса, происходящие при ЭП в реальном времени. Очевидно, что исследование ЭП *in situ* в противоположность исследованию *ex situ* будет более информативным и корректным.

Нами разработана установка, ячейка и методика для *in situ* исследования ЭП мономеров в режиме реального времени на основе оптической микроскопии с дифференциально-интерференционным и фазовым контрастом. Изучена кинетика формирования полимерного слоя из мономерной композиции на основе акриламида и формальдегида в водной среде. Проведено сопоставление кинетики роста пленки *in situ* и *ex situ* методами. Впервые зафиксирован индукционный период ЭП, проведена его количественная оценка. Установлен рост полимерной пленки после отключения тока (постполимеризация). Оценена динамика и возможные причины этого явления. Обнаружено возникновение анизотропных механических напряжений в полимерной пленке в ходе ЭП. Выявлен механизм формирования плотного прикатодного слоя. Изучены особенности формирования подслоя цинка в процессе ЭП. Установлены причины шероховатости приэлектродной поверхности полимерной пленки и высокой адгезии полимерного покрытия к металлу.

## **ВОЗМОЖНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ИЗ РАСТВОРОВ МОНОМЕРОВ В БЕСТОКОВОМ РЕЖИМЕ**

**Л. Г. Колзунова, М. А. Карпенко**

Институт химии Дальневосточного отделения

Российской академии наук

Россия, г. Владивосток, [kolzunova@ich.dvo.ru](mailto:kolzunova@ich.dvo.ru)

Электрохимическое инициирование полимеризации (ЭП) мономеров позволяет формировать электроизоляционные, антифрикционные, защитные, декоративные, иммобилизационные и другие композиционные покрытия. Кроме того, метод эффективен для изготовления би-слойных асимметричных пористых мембран для ультрафильтрации, нанофильтрации, обратного осмоса. Такие мембраны были синтезированы на основе сшитых сополимеров, полученных ЭП акриламида, формальдегида, N,N'-метиленабисакриламида. Инициатором полимеризации служил хлорид цинка.

Нами было установлено, что альтернативным инициатором вышеуказанной мономерной композиции может служить металлический цинк. Процесс пленкообразования с формированием равномерной, прозрачной пленки протекает в бестоковом режиме, как на Zn пластине, так и на стали, покрытой электроосажденным цинком. Исследована динамика роста полимерного слоя. Установлено, что первоначально скорость роста покрытия сопоставима с кинетикой ЭП либо даже несколько выше последней. Затем процесс замедляется и выходит на стационарный режим, в течение которого толщина пленки практически не меняется.

Исследован механизм инициирования полимеризации. Установлено, что химическое взаимодействие между цинком и акриламидом приводит к образованию гидратированного комплекса [акриламид-ZnOH<sup>+</sup>].

Показано, что инициирование акриловых мономеров металлическим цинком в бестоковом режиме имеет электрохимическую природу.

Установлено, что полимеризация протекает в условиях, близких к потенциостатическим.

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА И ПОЛИПИРРОЛА**

**Я. И. Курысь, Е. С. Додон, В. Д. Походенко**

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины

Украина, г. Киев, [kuryys@inphyschem-nas.kiev.ua](mailto:kuryys@inphyschem-nas.kiev.ua)

Рассмотрены электрохимические характеристики и электрокаталитические свойства в реакции восстановления кислорода (РВК) гибридных наноконкомпозитов на основе электропроводящих полимеров (ЭПП) – полианилина (ПАН), полипиррола (ППи), допированных  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (ФМК), и наноразмерных  $\text{TiO}_2$  или  $\text{Co}_3\text{O}_4$  – ЭПП•ФМК/оксид, а также их бифункциональных аналогов, дополнительно содержащих в своем составе до 5 мас. % наноразмерной платины – ЭПП•ФМК/оксид/Pt.

Установлено, что наноконкомпозиты электрохимически активны в 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в области потенциалов  $-0,6...1,0$  В (отн. Ag/AgCl) и способны к обратимым редокс превращениям, причем основной вклад в редокс активность вносит допированный полимер. Уширение типичных для ЭПП пиков в ЦВА наноконкомпозитов может быть интерпретировано как результат взаимодействия между полимерной матрицей и инкорпорированными в нее наночастицами оксидов.

Показано, что активность исследованных наноконкомпозитов в РВК обусловлена совместным каталитическим действием всех компонентов композитов (ЭПП, оксида переходного металла, ФМК, Pt). Установлено, что активность в РВК гибридных электрокатализаторов ЭПП•ФМК/ оксид на основе  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  является сопоставимой, причем для наноконкомпозитов на основе ППи характерны большие каталитические токи в области потенциалов  $-400...-100$  мВ по сравнению с аналогами на основе ПАН. Наличие до 5 мас. % Pt в бифункциональных наноконкомпозитах ЭПП•ФМК/оксид/Pt приводит к значительному увеличению



их электрокаталитической активности независимо от химической природы оксида. Методом хроноамперометрии показана высокая стабильность нанокпозиционных электрокатализаторов в процессе функционирования – при потенциалах 0,0 и –0,2 В электрокаталитические токи быстро достигают стационарного состояния и не претерпевают существенного снижения во времени.

УДК 544.6

## **ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОЛИАНИЛИНА НА АМОРФНОМ СПЛАВЕ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ**

**М. Н. Яцишин, И. И. Демчина, Н. Л. Пандяк, В. К. Носенко**

Львовский национальный университет имени Ивана Франко  
Украина, г. Львов, [m\\_vatsyshyn@franko.lviv.ua](mailto:m_vatsyshyn@franko.lviv.ua)

Электрохимическое (гальвано-, потенциостатическое и потенциодинамическое) осаждение электропроводящих полимеров и полианилина (ПАН), в частности, проводят на различных металлах (Au, Pt, Al, Fe, Ni, Pb, Ti, двух и многокомпонентных сплавах, в том числе и на основе алюминия) из растворов анилина (Ан), в основном в водных растворах различных кислот.

Нами исследовано потенциодинамическое окисление Ан на поликристаллическом Al (99,9%) и аморфном сплаве (АМС) на основе алюминия состава  $Al_{87}Ni_8Y_5$  из водных растворов Ан в 0,5 М  $H_2SO_4$  в интервале потенциалов –0,2...1,6 В. Установлено, что оксидная пленка (ОП) на поверхности АМС является более стойкой к действию среды и потенциала, что приводит к анодному сдвигу процесса окисления Ан по сравнению с процессом на Al на 0,3 В. Индукционный период, обусловленный растворением поверхностной ОП, характерный для электрохимического окисления (ЭХО) анилина на Al электроде, практически не наблюдается при окислении мономера на АМС электроде. Химическая активация поверхности АМС электрода ведет к изменению характера ЭХО анилина, приближающегося к процессам на других электродных поверхностях. Существенно увеличивается также и электроактивность полученных пленок ПАН.

Показано, что процесс ЭХО анилина зависит от стороны (контактной или внешней) АМС электрода. Выход ПАН существенно отличается (20...30%) для разных сторон ленточного АМС электрода, что обусловлено различной активностью сторон ленты АМС.

УДК 544.6

## **СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ СЛОЕВ ПОЛИПИРРОЛА НА АЛЮМИНИЕВЫХ СУБСТРАТАХ**

**М. Н. Яцишин, И. И. Демчина, Е. П. Ковальчук**

Львовский национальный университет имени Ивана Франко  
Украина, г. Львов, [m\\_vatsyshyn@franko.lviv.ua](mailto:m_vatsyshyn@franko.lviv.ua)

Электроосаждение проводящих полимеров на поверхности благородных металлов осуществляют в основном после специальной обработки поверхности электродов (механическое шлифование мелко-зернистыми абразивными материалами, химическое или электрохимическое травление, а также другие виды обработки).

Пленки полипиррола (ППи) на неподготовленных алюминиевых электродах (Al-электрод) получали потенциодинамическим окислением пиррола (Пи) ( $C_{\text{Пи}} = 0,1, 0,25$  и  $0,5$  М) в 0,1 М растворах уксусной (УК), оксалатной (ОК) и лимонной (ЛК) кислот в диапазоне потенциалов 0,4...0,8 В. При малых концентрациях Пи (0,1...0,25 М) образование сплошных пленок на Al электродах затруднено наличием на их поверхности природно сформированной непроводящей пленки  $Al_2O_3$ . Показано, что при использовании в качестве электролита ЛК, оксидная пленка практически не препятствует процессу нуклеации полимерной цепи на начальных стадиях процесса потенциодинамического окисления Пи ( $C = 0,5$  М).

Полученные пленки ППи были исследованы на электропроводность, проницаемость хлорид ионов, адгезивность и пластичность.

Низкая электропроводность и высокая адгезивность обусловлены в первую очередь природой используемых электролитов и вхождением в ППи слой частиц соответствующих солей, образуемых в ходе процесса. Низкой барьерной проницаемости и высокой пластичности способствуют ассоциативные взаимодействия между макромолекулами ППи и молекулами кислот. Свойства пленок ППи в зависимости от природы кислоты-электролита улучшаются в ряду  $УК < ОК < ЛК$ .

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОФОРМ ПРИ АДСОРБЦИИ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР

**Н. С. Комарова, А. Г. Кривенко, Е. В. Стенина\*, Л. Н. Свиридова\***

Институт проблем химической физики РАН  
Россия, г. Черноголовка, komarova@icp.ac.ru

\*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
Химический факультет  
Россия, г. Москва

Методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и импедансметрии исследовано влияние адсорбции каркасных поверхностно-активных структур: камфары, криптанада [2.2.2.] и его катионного комплекса – криптата натрия, на электрохимическое поведение различных углеродных нанотрубок (одностенных углеродных нанотрубок в виде нанобумаги, многостенных нанотрубок в форме колоннообразных элементов). Полное заполнение поверхности электродов в исследованной области потенциалов ( $-1.0 \dots 0$  В нас. к. э.) достигается при их малых объемных концентрациях ( $10^{-4} \dots 10^{-5}$  М). Поверхностная активность указанных каркасных структур описывается высокими значениями аттракционной постоянной ( $a$ ) в изотерме Фрумкина, характеризующей латеральное (боковое) взаимодействие между молекулами адсорбата в поверхностном слое. Наиболее высоким значением ( $a \approx 6$ ) в ряду выбранных соединений характеризуется камфара, образующая на электродах из ртути, цинка, олова и висмута двумерный конденсированный слой, являющийся одним из наиболее прочных из известных к настоящему времени.

При введении каркасных адсорбатов в водный раствор наблюдается повышение дифференциальной емкости ( $C$ ) нанобумажных и колончатых структур во всей области изучаемых потенциалов  $0,2 \dots (-1,4)$  В (нас. к. э.). Обнаруженный рост  $C$  электродов из этих материалов в  $2 \dots 4$  раза объяснен проявлением эффекта Ребиндера в электрохимии, который в случае нанобумаги выражается в частичном расщеплении жгутов нанотрубок за счет преодоления сил Ван-дер-Ваальса и, следовательно, ростом площади поверхности, доступной для электролита. Повышение емкости колончатых электродов связано с расщеплением углеродных чешуек, образующих эти структуры.

В то же время адсорбция каркасных структур на нанобумажном и колончатом электродах приводит к частичному или полному ингибированию электронного переноса на границе электрод/электролит.

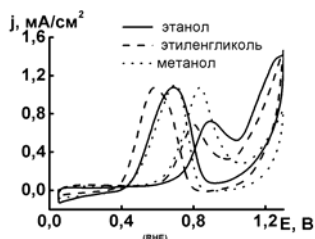
УДК 541.138

## ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ НА ПЛАТИНОУГЛЕРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПЛАТИНЫ

**А. Б. Куриганова, И. Н. Леонтьев, Н. В. Смирнова**

ГОУ ВПО «Южно-Российский государственный технический университет (НПИ)»

Россия, г. Новочеркасск, kuriganova\_@mail.ru



В последнее время все большее развитие получают низкотемпературные топливные элементы, в которых в качестве топлива применяются простые органические соединения (спирты, кислоты, эфиры). В данной работе изучались особенности окисления низкомолекулярных спиртов и диолов на Pt/C катализаторах, синтезированных методом электрохимического разрушения платины в щелочных растворах под действием переменного тока (далее АС). Рентгенофазовый анализ, сканирующая и просвечивающая микроскопия показали, что платина в катализаторе представлена в основном частицами кубической формы и, следовательно, преобладающей кристаллографической ориентацией является Pt (100). Средний размер частиц составляет  $10 \dots 12$  нм.

Электрокаталитические свойства АС исследовались методами ЦВА, хроновольт- и хроноамперометрии. Скорости окисления всех исследованных соединений близки, тогда как на Pt/Pt-электроде метанол окисляется существенно (до двух раз)

быстрее, чем этанол и этиленгликоль. Следует отметить также более низкие по сравнению с Pt/Pt потенциалы начала окисления этиленгликоля на АС (рис. 1), а также меньшую отравляемость АС продуктами хемосорбции спиртов.

Таким образом, катализаторы, синтезированные методом электрохимического разрушения платины, наиболее эффективны при окислении соединений, содержащих два атома углерода и могут быть рекомендованы к использованию в качестве анодов для низкотемпературных ТЭ.

УДК 541.138

## **ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ ПРОСТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛАТИНОУГЛЕРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**Н. В. Смирнова**

ГОУ ВПО «Южно-Российский государственный

технический университет (НПИ)»

Россия, г. Новочеркасск, [smirnova\\_nv@mail.ru](mailto:smirnova_nv@mail.ru)

На примере монооксида углерода, метанола и этиленгликоля исследована адсорбция органических молекул на Pt/C катализаторах, содержащих нанесенные на углеродную основу наночастицы платины, с различными размером частиц (от 2 до 10 нм) и содержанием платины (от 10 до 40%).

На Pt/C катализаторах в интервале размеров частиц Pt от 2 до 12 нм вне зависимости от содержания платины потенциалы окисления  $\text{CO}_{\text{адс}}$  снижаются по мере увеличения диаметра частиц. Для частиц  $D_{111} > 10$  нм потенциалы пиков окисления CO близки к наблюдаемым на гладкой Pt ( $E \sim 0,72$  В), а для более мелких частиц приближаются к потенциалу окисления  $\text{CO}_{\text{адс}}$  на Pt/Pt. Причем этот эффект не зависит от способа получения Pt/C катализатора.

На всех исследованных Pt/C катализаторах также, как на платинированной и поликристаллической платине, хемосорбция спиртов сопровождается дегидрированием молекулы и образованием C1-адсорбата в присутствии метанола и адсорбата двух типов (C1 и C2) в присутствии этиленгликоля. Заполнение платины органическим адсорбатом зависит от условий адсорбции, содержания платины и размера ее частиц.

На Pt/C катализаторах увеличивается относительное количество C1 адсорбата, образующегося в результате деструктивной хемосорбции этиленгликоля по сравнению гладкой и платинированной платиной вне зависимости от содержания платины в катализаторе и размера частиц платины. Таким образом, на наночастицах платины, нанесенных на углеродный носитель, легче протекает разрыв C-C связи, что должно благоприятствовать более полному окислению этиленгликоля до  $\text{CO}_2$ , необходимому для эффективного использования его в ТЭ

УДК 544.651.13

## **АДСОРБЦИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С КАРКАСНОЙ СТРУКТУРОЙ МОЛЕКУЛ НА ЭЛЕКТРОДАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ**

**Е. В. Стенина, Л. Н. Свиридова, Н. С. Комарова\*, А. Г. Кривенко\***

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Химический факультет

Россия, г. Москва, [estenina@yandex.ru](mailto:estenina@yandex.ru)

\*Институт проблем химической физики РАН

Россия, г. Черноголовка

В литературе практически отсутствуют исследования адсорбции поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ) из неводных растворителей. Помимо фундаментального интереса данные такого рода могут быть важны с точки зрения практических приложений, в частности для диспергирования материалов из наноструктурированного углерода с целью получения суспензий индивидуальных нанотрубок.

Исследование проводилось методом импедансметрии на стационарном ртутном электроде в виде капли. В качестве индифферентного электролита использовался 0,1 М  $\text{NaClO}_4$ . Для изучения были выбраны ПАОВ, обладающие каркасной (алмазоподобной) структурой молекул: адамантан, 1-адамантанол (AdOH), тиокамфара (ТК), инклюзивный комплекс катиона  $\text{Na}^+$  с макробициклическим лигандом – криптаном [2.2.2.] (криптан натрия (КР)). Вещества этого типа образуют на ртутном

электроды в водных растворах прочные, в ряде случаев и особо прочные, так называемые, двумерные конденсированные адсорбционные слои. Обнаружена также сильная адсорбция этих соединений на электродах из наноструктурированного углерода, приводящая в случае электродов, сформированных жгутообразными связками нанотрубок (нанобумага) к существенному увеличению поверхности вследствие частичного расщепления составляющих их элементов (эффект Ребиндера).

Концентрация ПАОВ во всех случаях составляла  $10^{-2}$  М. Зависимости дифференциальной емкости ( $C$ ) от потенциала ( $E$ ) измерялись при различных скоростях и направлениях развертки потенциала. Все перечисленные соединения являются поверхностно-активными в исследуемых системах, что проявляется в снижении значений  $C$  в области потенциалов адсорбции. При потенциалах максимумов на  $C$ ,  $E$ -кривых в растворах индифферентного электролита, которые связаны с переориентацией молекул ДМСО, на  $C$ ,  $E$ -кривых в присутствии ПАОВ наблюдаются сложной формы пики емкости. Для соединений, обладающих функциональными группами или зарядами, при развертке от отрицательных к положительным значениям потенциала наблюдается необычно широкая область адсорбции (около 2 В). В области потенциалов положительнее упомянутых выше пиков емкости имеет место формирование, по-видимому, иного по структуре, чем при более отрицательных потенциалах, адсорбционного слоя. Общей особенностью адсорбционных слоев этого типа для AdOH, ТК и КР является замедленное формирование и меньшие величины предельной емкости, чем при более отрицательных потенциалах. Интересно, что даже при самых больших достигнутых положительных потенциалах не проявляются признаки десорбции адсорбата с поверхности электрода. При обратном направлении сканирования потенциала эффект формирования описанной структуры адсорбционного слоя исчезает. В то же время импедансметрические данные в области отрицательных потенциалов практически не зависят от направления сканирования потенциала. Таким образом, в зависимости от условий на поверхности электрода AdOH, КР и ТК в диметилсульфоксидных растворах могут образовывать различные типы адсорбционных слоев. Вероятно, их формирование при отрицательных зарядах поверхности существенно не связано с взаимодействием с молекулами растворителя, что может быть обусловлено не совсем благоприятной для этого ориентацией в поверхностном слое. При смещении в область положительных зарядов ориентация молекул растворителя изменяется и, возможно, создаются условия для формирования их ассоциатов с молекулами адсорбата. Как известно, ДМСО легко образует структуры с веществами, являющимися донорами протонов. Высказанное предположение подтверждено экспериментами с адамантаном – углеводородом каркасной структуры, не обладающим функциональными группами. В этом случае, как оказалось, в области положительных потенциалов, при любых условиях вообще не происходит адсорбции ПАОВ на электроде. Аналогичные эксперименты, выполненные с использованием электродов из нанобумаги, выявили высокую поверхностную активность AdOH, КР и ТК в этих системах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-03-*

УДК 544.6

## ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЬ-ПОЛИМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ

Н. В. Соцкая, В. А. Кузнецов, О. В. Долгих, О. В. Мочалова,

Е. А. Котлярова, Е. Н. Жданова

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет»

Россия, г. Воронеж, dov@chem.vsu.ru

Синтез кластеров и наночастиц металлов в растворах полимеров и полимерных матрицах является одним из интенсивно развивающихся направлений получения наноструктурированных металлосодержащих систем. Макромолекулы могут не только стабилизировать дисперсные системы, но принимать непосредственное участие в их формировании. Особое место среди них занимают полиэлектролиты. Они способны образовывать комплексы с ионами металлов, а также с атомами поверхностных наночастиц, обеспечивая их стабильность. Целью данной работы являлось получение нанокомпозитов полимер-никель и оценка их электрокаталитических свойств.

Были синтезированы интерполимерные комплексы на основе поли-N-винилазолов и поли-N-виниламидов (ПВИ + ПВП), а также сополимеры винилимидазола со стиролом (ВИ-Ст). Методом «капельного испарения» на никелевый электрод наносили растворы различных полимерных композиций. Затем электрод помещали в электролит никелирования, и при выбранных условиях проводили электроосаждение никеля в пленку. Было установлено, что масса осажденного никеля в полимере зависит от комплексобразующих свойств последнего. Визуальный контроль поверхности, ее качественный и количественный анализ осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии. Для изучения морфологии поверхности использовали также метод атомно-силовой микроскопии.

Проведено исследование электрохимических свойств никель-полимерных покрытий в зависимости от природы полимера и количества осажденного металла. В качестве модельной была выбрана реакция анодного окисления гипофосфит-иона. Было установлено, что никелевый электрод, покрытый полимерными пленками, не проявляет каталитической активности. Формирование нанокомпозита никель-ИВП приводило к появлению каталитической активности электрода, превышающей в три раза каталитическую активность компактного никеля. Скорость анодного окисления гипофосфита на нанокомпозите никель – ВИ-Ст меньше, чем на никель-ИВП, но выше, чем на компактном никеле. Изменение каталитической активности металл-

полимеров по сравнению с компактным металлом может быть обусловлено структурными особенностями осадков (в частности, размерным эффектом), а также взаимодействием частиц металла и полимерной матрицы.

*Исследование выполнено при поддержке РФФИ (грант № 09-03-00554-а).*

УДК 541.138

## ЭЛЕКТРОПЕРЕКЛЮЧАЕМОЕ СВЯЗЫВАНИЕ КАЛИКС[4]АРЕНАМИ ИОНОВ И КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

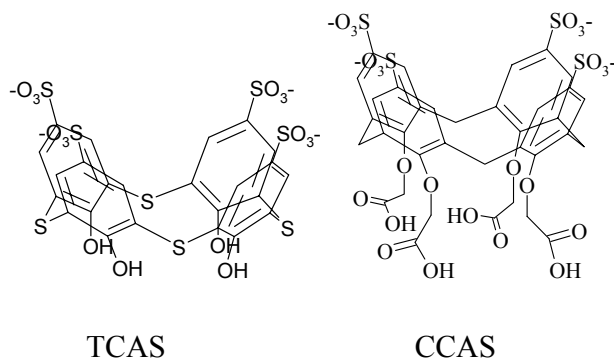
**А. С. Степанов, В. В. Янилкин, Н. В. Настапова,  
А. Р. Мустафина, В. А. Бурилов, С. Е. Соловьева,  
И. С. Антипин, А. И. Коновалов**

Учреждение РАН ИОФХ им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН  
Россия, г. Казань, yanilkin@iopc.ru

В последние годы супрамолекулярные системы, содержащие в своем составе редокс-активные блоки, привлекают пристальное внимание исследователей благодаря их возможному применению как молекулярных переключателей, устройств и машин с редокс-, фото-, и pH-переключаемыми свойствами<sup>1</sup>.

При помощи метода циклической вольтамперометрии нами показано, что комплексные ионы  $[M(bipy)_3]^{3+/2+}$  ( $M = Co, Fe, Ru, Cr$ ) в водных растворах связываются *n*-сульфонатотиакаликс[4]ареном (TCAS) и карбоксилатным каликс[4]ареном (CCAS) по сульфонатным группам верхнего обода.

Окисленные формы металлокомплексов связываются лучше восстановленных, комплексообразование приводит к катодному сдвигу потенциалов полуволн.



Свойства двойных и тройных систем ( $TCAS + Fe^{3+}$ ,  $TCAS + Fe^{3+} + bipy$ ,  $CCAS + Fe^{3+} + bipy$ ,  $[Co(bipy)_3]^{3+} + CCAS + Fe^{3+}$ ) были изучены методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии электронного поглощения в водных и водно-органических растворах. Было показано, что электрохимическое восстановление  $Fe(III)$  в комплексе  $TCAS-Fe^{3+}$  приводит к быстрой диссоциации комплекса. Последующее электрохимическое окисление возвращает исходное состояние комплекса. Таким образом, в данной системе было обнаружено электропереключаемое связывание.

Одноэлектронное восстановление в системе  $TCAS + Fe^{3+} + bipy$  при pH 2,5 приводит к переносу металлоцентра с нижнего обода на верхний. Обратный переход в системе невозможен вследствие медиаторного окисления TCAS электрохимически генерированными ионами  $[Fe(bipy)_3]^{3+}$ . В системе  $CCAS + Fe^{3+} + bipy$  (pH 1,7) при одноэлектронном переносе происходит электропереключаемое связывание  $[Fe(bipy)_3]^{2+}$  по верхнему ободу, тогда как в системе  $[Co(bipy)_3]^{3+} + CCAS + Fe^{3+}$  двухэлектронное восстановление приводит к переключению иона  $[Co(bipy)_3]^{3+}$  по верхнему тетрасульфонатному ободу CCAS на  $[Fe(bipy)_3]^{2+}$ . Во всех изученных системах электропереключаемое связывание сопровождается синхронным изменением цвета.

Система хинон/гидрохинон была применена в качестве молекулярного электрохимического pH-переключателя люминесценции в системе  $TCAS-Tb^{3+}$ . Электрохимическое окисление гидрохинона в водном растворе комплекса  $TCAS-Tb^{3+}$  (pH=7,01) приводит к изменению pH до 3,01, и к тушению интенсивности люминесценции. Обратное электрохимическое восстановление возвращает исходное значение pH раствора, состав раствора и интенсивность люминесценции.

*Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку этой работы (гранты 07-03-91560 и 10-03-00207).*

## ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЬУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Д. В. Леонтьева, Н. В. Лянгузов\*, И. Н. Леонтьев\*, Н. В. Смирнова

ГОУ ВПО «Южно-Российский государственный

технический университет (НПИ)», Россия, г. Новочеркасск

\*ГОУ ВПО «Южный федеральный университет»

Россия, г. Ростов-на-Дону, da.leontyva@mail.ru

В органическом электросинтезе широко применяются никелевые катализаторы, что обусловлено сравнительно высокой эффективностью процессов, а также дешевизной электродного материала. Использование оксидно-никелевого электрода (ОНЭ) в процессах окисления органических соединений определяется также его высокой селективностью. В последние годы для этих целей исследуются никель-углеродные композиты.

В работе был использован новый метод синтеза Ni/C композитов, основанный на осаждении на углеродный носитель Vulkan XC-72 оксидов/гидроксидов никеля, образующихся в результате электрохимического диспергирования металлов под действием импульсного переменного тока.

Согласно результатам рентгенографических исследований и сканирующей электронной микроскопии, в результате диспергирования никеля образуются наночастицы  $\beta$ -NiO, размер которых составляет 2...5 нм, объединенные в хлопьевидные агломераты со средним размером ~500...800 нм. В водном щелочном растворе  $\beta$ -NiO гидратируется с образованием  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>.

На основании синтезированных Ni/C материалов были приготовлены электроды (ОНЭ/С). Полученные электроды характеризуются более широкой областью потенциалов перехода  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> ↔  $\beta$ -NiOOH. Различия между потенциалами пиков, соответствующих образованию высших оксидов Ni и их восстановлению, составляет ~200 мВ, при этом равенство зарядов, необходимых для реализации этих переходов, сохраняется. Каталитическая активность полученных Ni/C композитов, оцененная по реакции электроокисления этиленгликоля в 1 М NaOH, несколько ниже, чем активность полученных традиционными способами ОНЭ. Различия по-видимому обусловлены присутствием Ni(OH)<sub>2</sub> именно в  $\beta$ -форме, тогда как высокая активность ОНЭ традиционно связывается с  $\alpha$ -формой оксидов никеля.

## КАТОДНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ АНИОН-РАДИКАЛОВ 9,10-АНТРАХИНОНА: ПРИМЕНЕНИЕ В СИНТЕЗЕ ПОЛИСТИРОЛА

А. П. Карпинец

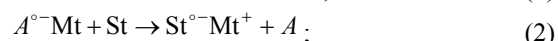
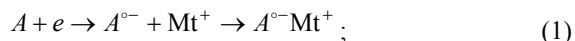
ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет»

Украина, г. Донецк, ois242@adi.net.ua

Цель работы – выяснение влияния состава фонового электролита на механизм и кинетику ключевых стадий электрохимической полимеризации (ЭХП) стирола (St) в условиях генерирования анион-радикалов 9,10-антрахинона ( $A^{\cdot-}$ ). ЭХП проводили в системе:  $A$  – St – диметилацетамид (ДМАА) –  $MtClO_4$  ( $Mt^+$ : Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>) или  $Alk_4NClO_4$  (Alk: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).

Для установления топографии катодных процессов и механизма последующих химических реакций, а также структуры образующихся полимеров применяли вольтамперометрию на стационарном электроде и ВДЭК, ЭПР-, ЯМР-, ИК-, УФ-спектроскопию, масс-спектрометрию, квантово – химические расчеты.

Обнаружено, что ЭХП на фоне перхлоратов лития, натрия, калия и рубидия осуществляется по стадиям:



При этом в результате реакции (1) образуются довольно стабильные ионные пары (табл. 1), затем следуют перенос электрона с регенерацией  $A$  и димеризация ион-радикальных интермедиатов мономера. Продукты реакции (3) обуславливают анионный рост макромолекул и конверсию St. В то же время склонность катиона цезия к ион-парному взаимодействию невелика и по своему поведению он приближается к катионам тетраалкиламмония, не способным к ассоциации в среде ЭХП вообще. В отсутствие ассоциации из-за электростатического отталкивания становится невозможной димеризация  $A^{\cdot-}$  и ЭХП реализуется по реакции:



в которой формируется комплекс с переносом заряда: анион-радикал 9,10-антрахинона – стирол, идентифицированный ЭПР – и

УФ – спектрами. В ИК– и ЯМР–спектрах выделенных из католита образцов полистирола обнаружены фрагменты инициатора. Характерно, что их включение в полимерную цепь может рассматриваться как удобный метод функционализации высокомолекулярных соединений.

**1. Потенциалы ЭХП, константы ассоциации  $A^{\circ-}Mt^+$   
и выход полистирола, полученного в ДМАА на фоне  $MtClO_4$   
или  $Alk_4NClO_4$  ( $Q = 40$  Кл)**

| Катион фона      | $E_{1/2}^I$ , В (х.с.э) | $K_{acc}$ , $M^{-1}$                                                                 | Конверсия St, % |
|------------------|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| $Li^+$           | -0,81                   | $612,6 \pm 5,7$<br>$41,8 \pm 1,2$<br>$3,9 \pm 0,2$<br>$1,8 \pm 0,1$<br>$0,6 \pm 0,1$ | 0,41            |
| $Na^+$           | -0,92                   |                                                                                      | 5,14            |
| $K^+$            | -1,00                   |                                                                                      | 12,62           |
| $Rb^+$           | -1,04                   |                                                                                      | 32,63           |
| $Cs^+$           | -1,09                   |                                                                                      | 56,17           |
| $(C_2H_5)_4 N^+$ | -1,11                   |                                                                                      | 62,12           |
| $(C_3H_7)_4 N^+$ | -1,13                   |                                                                                      | 66,38           |
| $(C_4H_9)_4 N^+$ | -1,16                   |                                                                                      | 68,27           |

При изучении влияния ингибиторов и кинетики ЭХП установлено, что последующий за реакциями (3) и (4) рост макромолекул протекает по анионному механизму, а выход полимера возрастает при увеличении радиуса катиона фонового электролита. На стадии образования активных центров ЭХП это обусловлено различной природой иницирующих частиц, причем каталитическая активность комплекса  $(ASt)^{\circ-}$  существенно превосходит таковую ассоциатов  $Mt^{\circ-} St - St^{\circ-} Mt^+$ .

Воздействие катионов  $Mt^+$  проявляется и в процессе развития полимерных цепей: соединение ионов  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  и  $Rb^+$  с растущими карбанионами стирола замедляет их рост. В то же время потенциалы ЭХП, а следовательно, энергетические затраты электросинтеза существенно снижаются с уменьшением размеров  $Mt^+$  и  $(Alk)_4N^+$  и при переходе от  $(C_4H_9)_4NClO_4$  к  $LiClO_4$   $\Delta E$  достигает 350 мВ.

УДК 541.138

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ  
НА МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКУ  
КАТОДНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА**

А. П. Карпинец

ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет»  
Украина, г. Донецк, [ois242@adi.net.ua](mailto:ois242@adi.net.ua)

Актуальная проблема электрохимической полимеризации (ЭХП) – поиск новых каталитических систем, потенциалы ( $E$ ) редокс-превращений которых существенно ниже  $E$  разряда большинства виниловых мономеров. В данной работе в роли инициаторов использованы анион–радикалы 9–флуоренона ( $R^{\circ-}$ ) и интермедиаты на их основе, генерированные при  $E = E_{1/2}^I$ , R в системе: R – стирол (St) – апротонный растворитель –  $NaClO_4$ . В качестве сред применяли диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА) и гексаметилфосфотриамид (ГМФА).

Методами вольтамперометрии в сочетании с ЭПР- и УФ-спектроскопией, а также квантово-химическими расчетами установлено, что процесс ЭХП St в среде ДМСО, ДМФА и ДМАА включает в качестве стартовой реакции одноэлектронное восстановление R, образование в растворе ионной пары  $R^{\circ-} Na^+(I)$ , ее димеризацию и последующий перенос двух электронов от димерного карбаниона (II) к мономеру:  $Na^+ R^{\circ-} - R^{\circ-} Na^+(II) + St \rightarrow Na^+ St^{\circ-} Na^+(III) + 2R$ .

Димеризации (I) способствует значительная локализация спиновой плотности ( $\rho$ ) на атоме кислорода  $R^{\circ-}$  (в единицах электрона):

$\rho_0 = 1,080$ ,  $\rho_{Na} = 0,048$ , порядок связи  $\rho_{0-Na} = 0,149$ . Одностадийному двухэлектронному восстановлению St благоприятствует его система сопряжения<sup>3</sup>. Последующий рост макромолекул по данным влияния ингибиторов и изучения кинетики процесса осуществляется по анионному механизму.

В среде ГМФА электровосстановление 9-флуоренона происходит в две одноэлектронные ступени и не осложняется процессами ассоциации и димеризации<sup>4</sup>. Будучи сильным основанием Льюиса (донорное число  $DN = 38,8^3$ ), этот растворитель энергично сольватирует катионы натрия и, несмотря на невысокую диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon = 29,73$ ), препятствует их соединению с  $R^{\circ-}$ . Из-за электростатического отталкивания свободных  $R^{\circ-}$  ( $\epsilon_{ВЗМО} = -5,957$  эВ;  $q = -0,404$  ед.е) не наблюдается их димеризация и ЭХП реализуется по механизму:  $2R^{\circ-} + St \rightarrow 2R + St^{2-}$  с последующим анионным ростом полимерных цепей. При этом иницирующая активность  $R^{\circ-}$  существенно превосходит таковую у ассоциатов III и конверсия St в среде ГМФА достигает оптимальной величины. В целом (табл. 1) выход полимера возрастает с увеличением основности системы.

# 1. Потенциалы ЭХП, константы ассоциации $K_{acc} R^{\circ-}Na^+$ и КСТР ( $^{13}C$ ), свойства растворителей<sup>5</sup> и выход полистирола ( $Q = 30$ Кл)

| Среда | $E_{1/2}^I$ , В (х.с.э) | $K_{acc}$ , $M^{-1}$ | $DN$ | $AN$ | КСТР ( $^{13}C$ ), Гс | Конверсия St, % |
|-------|-------------------------|----------------------|------|------|-----------------------|-----------------|
| ДМСО  | -1,22                   | $13,7 \pm 1,2$       | 29,8 | 19,3 | 3,20                  | 12,82           |
| ДМФА  | -1,26                   | $46,1 \pm 4,2$       | 26,6 | 16,0 | 2,75                  | 2,21            |
| ДМАА  | -1,28                   | $29,2 \pm 2$         | 27,8 | 13,8 | 2,30                  | 5,49            |
| ГМФА  | -1,45                   |                      | 38,8 | 10,8 | 1,76                  | 69,54           |

Варьируя состав растворителя, удается регулировать диапазон потенциалов электросинтеза ( $\Delta E = 230$  мВ, ДМСО – ГМФА). При этом  $E$  генерирования  $R^{\circ-}$  снижаются по мере увеличения акцепторного числа ( $AN$ ) системы. Симбатно с  $AN$  изменяется и константа изотропного сверхтонкого расщепления КСТР ( $^{13}C$ ). Повышение анион – сольватирующей способности сред сопровождается увеличением КСТР  $^{13}C$  свободного  $R^{\circ-}$  от 1,76 Гс в ГМФА до 3,20 Гс (сольватированного) в ДМСО. Рост сольватации катионов фона, напротив, препятствует их ассоциации с  $R^{\circ-}$ .

<sup>4</sup> Карпинец А. П. // Электрохимия. 2004. Т. 40. С. 215.

<sup>5</sup> Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.

УДК 544.636

## ОСОБЕННОСТИ РАЗРЯДА ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ В СИСТЕМЕ ПОРИСТЫЙ УГЛЕРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД ОРГАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОЛИТ

Д. Г. Громадский, В. Ю. Изотов

Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»

Украина, г. Киев, [d.gromadskiy@gmail.com](mailto:d.gromadskiy@gmail.com)

Исследование системы пористый углеродный электрод/органический электролит проводились в макетах двойнослойных электрохимических конденсаторов (суперконденсаторах). Целью данных исследований было моделирование особенностей поведения внутреннего сопротивления суперконденсатора при различных режимах эксплуатации.

Электроды макета суперконденсатора изготавливались из активированной углеткани с большой удельной поверхностью ( $\sim 1200$  м<sup>2</sup>/г), разделённые полипропиленовым сепаратором. В качестве электролита использовался 1,3 М раствор тетрафторобората тетраэтиламмония в ацетонитриле. Циклирование макетов суперконденсаторов проводилось в гальваностатическом режиме током 100 мА в интервале напряжений 2,5...1,25 В. Величина внутреннего сопротивления  $R$  определялась по скачку потенциала при переключении режима с заряда на азряд.

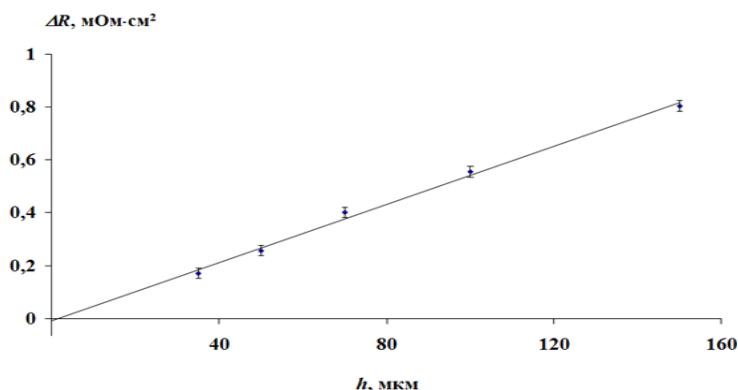
Суперконденсатор представлялся в виде двух параллельно соединённых  $RC$  цепочек. Каждая  $RC$  цепочка соответствовала определенной интегральной характеристике, которая включала как характеристики пористого материала, так и методику изготовления электродов. Одной из  $RC$  цепочек ставилась в соответствие «быстрая» подсистема параметрами  $R_f$  и  $C_f$ , а второй – «медленная» с параметрами  $R_s$  и  $C_s$  ( $R_f C_f \ll R_s C_s$ ). В рамках предложенной модели появилась возможность описать составляющие внутреннего сопротивления  $R_{ESR}$  (Equivalent Series Resistance) и  $R_{EDR}$  (Equivalent Distributed Resistance):



$$R_{ESR} = \frac{R_f R_s}{R_f + R_s} + O\left(\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{при } t \ll \tau \quad \text{и} \quad R_{EDR} = R_s + O\left(\frac{C_f}{C_s}\right) + O\left(e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad \text{при } t \gg \tau, \quad \text{где} \quad \tau = \frac{(R_f + R_s)C_f C_s}{C_f + C_s};$$

и, по мнению авторов, ответить на дискуссионный вопрос<sup>2, 3</sup> о применимости каждой из приведенных составляющих внутреннего сопротивления  $R_{ESR}$  и  $R_{EDR}$ .

Варьируя толщину угольных электродов в макетах суперконденсаторов от 35 до 150 мкм, удалось установить, что при уменьшении толщины электрода  $h$  происходит процесс уменьшения разницы  $\Delta R$  между  $R_{ESR}$  и  $R_{EDR}$  (рис.).



**Рис. Зависимость разницы сопротивлений  $\Delta R$  от толщины электродов  $h$  в макетах суперконденсаторов**

Этот процесс уменьшения  $\Delta R$  при уменьшении  $h$  хорошо описывается линейной зависимостью. Если допустить, что такая зависимость будет справедлива при любых значениях  $h$ , то точка пересечения с осью абсцисс укажет максимальную толщину электрода, когда экспериментально отличить  $R_{ESR}$  и  $R_{EDR}$  будет невозможно. Исходя из рисунка, данный эффект будет наблюдаться при толщинах электродов в несколько микрон.

<sup>2</sup> Zhonghue L., Jie C. // Microelectronic Engineering. 2008. V. 85. P. 1549.

<sup>3</sup> Yoon S., Lee C., Oh S. M. Characterization of equivalent series resistance (ESR) of electric double-layer capacitor (EDLC) electrodes using transient analysis // Journal of Power Sources. Accepted Manuscript. 22.10.2010

УДК 541.135.6/.68+677.529+547.458

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИТОЗАН-УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

**И. В. Шевелева, Л. А. Земскова, А. В. Войт, В. И. Сергиенко**

Институт химии ДВО РАН

Россия, г. Владивосток, E-mail: [zemskova@ich.dvo.ru](mailto:zemskova@ich.dvo.ru)

Углеродные материалы с высокоразвитой поверхностью, термической и электрической проводимостью, высокой химической и электрохимической стабильностью применяются в качестве электродных материалов для электросорбционных процессов и накопителей энергии. Для улучшения характеристик углеродных материалов (увеличения поверхности и ее доступности ионам электролита, емкости, селективности) их модифицируют оксидами и гидроксидами металлов, химическим и электрохимическим окислением, нанесением пленок синтетических и природных полимеров. Одним из перспективных модификаторов является природный биополимер хитозан. Он обладает способностью к формированию мембран, механической прочностью, способностью к химической модификации из-за наличия amino- и гидроксильных групп. Для формирования композитных материалов на основе углеродных волокон, модифицированных хитозаном, была использована способность природного биополимера осаждаться в щелочной среде и сорбироваться на развитой поверхности углеродных волокнистых материалов.

В качестве углеродной матрицы использовали активированные углеродные волокна в виде жгута (Актилен марки Б) и ткани (Бусофит -055). Хитозан-углеродные материалы (ХУМ) получены путем электрохимической обработки (в катодной и анодной области потенциалов) и в отсутствие внешней поляризации углеродного волокна в растворе хитозана. В зависимости от концентрации хитозана, потенциала и времени обработки были получены ХУМ с различным содержанием хитозана на поверхности углеродной матрицы, формой сорбированного биополимера, поверхностью композиционных материалов.

Проведено исследование методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии (СЭМ, АСМ) поверхности

композитных хитозан-углеродных материалов. Установлено различие в морфологии поверхности ХУМ, полученных в разных областях потенциалов. В зависимости от вариантов обработки волокна образуются разные по характеру покрытия материалы. При осаждении хитозана в нерастворимой форме поверхность волокна покрыта однородной сплошной пленкой биополимера, толщина которой по результатам СЭМ составляет 200...250 нм.

Для определения электрохимических характеристик композитных материалов использовали метод кривых заряжения и циклической вольтамперометрии (ЦВА). Метод ЦВА позволяет оценить изменения в пористой структуре углеродного волокна в результате модификации. Полученные результаты коррелируют с данными СЭМ и АСМ. С использованием электрохимического метода установлено, что пленка нерастворимой формы биополимера в составе композита хорошо проницаема для ионов электролита.

Показана зависимость электрохимических характеристик (емкости ДЭС и характера заряжения электродов в растворах различного состава и концентрации) от условий модификации поверхности углеродного материала. Наиболее перспективными электродными материалами являются ХУМ(-900) – хитозан-углеродные композиты, полученные при осаждении биополимера на углеродную матрицу при потенциале  $-0,9$  В. Такие электроды заряжаются быстрее и с меньшим сопротивлением электролита во внутрипоровом пространстве ХУМ. Термообработка ХУМ(-900) (на основе жгутового волокна) при температуре, не вызывающей разрушения хитозана, приводит к формированию композита с лучшими электрохимическими характеристиками по сравнению с непрогретым аналогом. Пленка биополимера, осажденного на поверхность волокна при отрицательном потенциале соответствует пленке хитозана, находящейся в форме полиоснования (О-форме). Известно, что именно такая форма, подвергаясь термообработке, набухает быстрее по сравнению с нетермообработанной пленкой биополимера. Это ослабляет диффузионные ограничения для ионов, формирующих обкладку ДЭС. В результате улучшаются электрохимические характеристики композитного электрода.

Возможность многократного использования хитозан-углеродных композитных электродов была оценена при различной скорости сканирования, в интервале потенциалов от 0,0 до +0,6 В.

Показано, что использование ХУМ в отличие от немодифицированного волокнистого электрода позволяет расширить практически вдвое рабочий диапазон поляризации электродов в анодной области. Воспроизводимость вольтамперограмм свидетельствует об устойчивости ХУМ.

УДК 546.74+677.529:541.13

## **ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ ОКСИД НИКЕЛЯ/УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРИСУТСТВИИ СУРФАКТАНТОВ**

**И. В. Шевелева, Л. А. Земскова, А. В. Войт,  
В. Г. Курявый, В. И. Сергиенко**

Институт химии ДВО РАН  
Россия, г. Владивосток, E-mail: [zemsanova@ich.dvo.ru](mailto:zemsanova@ich.dvo.ru)

Композиты из углеродных материалов и оксидов благородных и переходных металлов рассматриваются как весьма перспективные материалы для использования в электрохимических конденсаторах. Такие композиционные материалы имеют уникальную структуру, обладают редокс-активностью в сочетании с высокой удельной поверхностью углеродных материалов. Среди оксидов лучшими электрохимическими характеристиками и устойчивостью в процессах эксплуатации обладает гидратированная окись рутения. Однако высокая стоимость оксида рутения стимулирует поиск недорогих альтернативных электродных материалов, в качестве которых исследуются оксиды переходных металлов (Mn, Ni, V, Co и др.).

Из всего многообразия исследуемых оксидов и гидроксидов достаточно много внимания уделяется недорогим гидратированным оксидам никеля, применяемым в качестве анода в щелочных перезаряжаемых батареях и суперконденсаторах. Среди синтетических способов получения гидроксида никеля следует выделить как наиболее перспективный электрохимический метод, так как он позволяет контролировать массу (следовательно, и толщину осадка) и формировать композиты с определенной пористой структурой. Использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) в качестве темплатов также, в свою очередь, позволяет регулировать морфологию и пористую структуру гидроксида никеля. Наряду с известными приемами формирования оксидов в растворах сурфактантов как стабилизаторов ультрадисперсного состояния для стабилизации частиц оксида никеля может быть использован природный биополимер хитозан, осажденный на поверхности углеродного волокна.

Нами получены композиционные материалы, синтезированные путем химического и электрохимического осаждения из разбавленных растворов, в том числе в присутствии различных ПАВ в качестве темплатов, в потенциостатическом и термостатируемом режиме. Учитывая, что оксид никеля, прогретый при  $300^{\circ}\text{C}$ , обладает наибольшей электрохимической активностью, часть образцов подвергали термообработке при этой температуре. Для изучения морфологии композитов использовали метод атомно-силовой микроскопии. Электрохимические характеристики композиционных материалов оценивали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА), используемым при исследовании электрохимических свойств композитов оксид никеля/углеродный материал<sup>2</sup>.

В работе показано влияние условий получения композитов гидроксид (оксид) никеля/активированное углеродное волокно (АУВ) на морфологию поверхности композитов. Установлена корреляция структурных и электрохимических характеристик полученных материалов.

Циклические вольтамперограммы ( $I$ ,  $E$ -кривые) всех исследованных электродов снимались как в широком диапазоне потенциалов ( $-0,8...+0,6$  В), так и в области заряжения двойного электрического слоя в интервале  $\pm 50$  мВ от потенциала погружения электрода в 3% растворе КОН.

Для композитов, содержащих гидроксид никеля и полученных электрохимическим методом из водного раствора или в присутствии ПАВ при химическом и электрохимическом осаждении, на  $I$ ,  $E$ -кривых в интервале потенциалов от 0,0 до +0,6 В наблюдаются пики тока при анодном (450...460 мВ) и катодном ( $-200...-280$  мВ) потенциалах, соответствующие редокс-процессам на поверхности раздела композит–раствор. Эти пики сохраняются на  $I$ ,  $E$ -кривых для термообработанного композита оксид никеля/углеродное волокно, полученного методом химического осаждения в присутствии анионного ПАВ (додецилсульфата натрия) и мочевины.

Термообработка композитов при 300°C приводит к увеличению их емкости, электроды поляризуются быстрее и с меньшим сопротивлением электролита во внутрипоровом пространстве композиционного материала. Композиты, полученные в процессе электрохимического осаждения никеля из водного раствора, а также в присутствии ПАВ, полученные химическим и электрохимическим методами, могут быть использованы в качестве эффективных электродных материалов.

---

<sup>2</sup> Lee J. Y., Liang K., An K. H., Lee Y. H. // Synthetic Metals. 2005. V. 150. . 153.

#### **4. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 541.13:621.315.5

#### **ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ КИСЛОРОДА**

**З. М. Алиев, А. Б. Исаев, Н. А. Адамадзе, Т. А. Харламова**

ГОУ ВПО «Дагестанский государственный университет»

Россия, г. Махачкала, [abdul-77@yandex.ru](mailto:abdul-77@yandex.ru)

Сброс сточных вод, содержащих органические красители, вызывает значительное загрязнение окружающей среды, а также формирует серьезные факторы риска здоровья человека. Существующие на реальных предприятиях технологии обработки сточных вод не могут эффективно обезвредить большинство таких загрязнений, поэтому в последние десятилетия большое внимание уделяется разработке технологии дезактивации сточных вод, содержащих красители.

Основная экологическая проблема, связанная с использованием органических красителей, заключается в их потере в процессе окрашивания текстиля. Эффективность фиксации молекул красителя волокнами варьируется в пределах 60...90%, следовательно, большое количество незафиксированного красителя попадает в сточную воду. Существующие технологии, используемые для обработки сточных вод текстильной промышленности, не всегда решают проблему удаления цветности и органических красителей. Многие органические красители, используемые в процессе окрашивания текстиля, являются токсичными по отношению к водной микрофлоре и фауне (или могут быть биологически трансформированы в более токсичные соединения) и могут вмешиваться в процессы естественного фотосинтеза.

Среди разрабатываемых технологий потенциально привлекательными для многих исследователей являются фотоэлектрохимические процессы, что связано с возможностью создания энергонезависимых технологий обезвреживания сточных вод различного состава. Исходя из этого, в последние годы применению фотоэлектрохимического процесса для окисления органических красителей уделяется большое внимание. Эффективность фотоэлектрокаталитических процессов для обеззараживания биологически устойчивых химических соединений была подробно описана, особенно с использованием в качестве катализатора диоксида титана.

Исходя из этого, нами исследовано фотоэлектрохимическое окисление азокрасителя прямого черного 2С на  $\text{Ti/TiO}_2/\text{RuO}_2$  и  $\text{Ti/TiO}_2$  электродах в 0,1 М растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и КОН при облучении УФ- и дневным светом. В случае использования дневного света в качестве источника энергии происходит сенсibilизированное фотоэлектрохимическое окисление прямого черного 2С, которое основано на поглощении энергии красителем-сенсibilизатором, адсорбированным на поверхности полупроводникового электрода, с последующей передачей энергии фотокатализатору.

Замыкание электродов по внешней цепи с одновременным облучением способствует перемещению сгенерированных

фотоэлектронов на катод, где протекают электрохимические реакции восстановления, что снижает рекомбинацию электронов и дырок. Кинетика фотоэлектрохимического окисления прямого черного 2С удовлетворительно соответствует первому порядку. Увеличение давления кислорода от 0,1 до 0,4 МПа способствует росту скорости фотоэлектрохимического окисления молекул прямого черного 2С примерно в 7,75 раз. При сравнении двух процессов фотокаталитического и фотоэлектрохимического, видно, что скорость реакции фотоэлектрохимического окисления красителя прямого черного на Ti/TiO<sub>2</sub> электроде в 0,1 М растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в 1,5 раз выше при давлении 0,1 МПа и 6,8 раз – при давлении 0,4 МПа. По нашему мнению, это объясняется электрохимическим восстановлением растворенного кислорода на поверхности платинового катода до активных частиц, участвующих в окислении молекул красителя.

В случае проведения фотоэлектрохимического окисления красителя прямого черного 2С в 0,1 М растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на Ti/TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> электроде эффективность обесцвечивания раствора ниже, чем в случае с Ti/TiO<sub>2</sub>, что, по-видимому, связано с более плотным расположением оксидов титана и рутения на поверхности титана, следовательно, более низкими значениями величины адсорбции молекул красителя на поверхности электрода.

Электрохимическое окисление красителя прямого черного 2С на Ti/TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> электроде приводит к обесцвечиванию раствора на 9,1% и 9,4% в 0,1 М растворах Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и KOH, а при фотоэлектрохимическом окислении степень обесцвечивания составляет 45,6% и 44,4% для двух растворов, соответственно. При сравнении степень обесцвечивания при фотокаталитическом окислении на Ti/TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> электроде составляет 20,2% и 10,4% в 0,1 М растворах KOH и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Таким образом, степень обесцвечивания раствора красителя при фотоэлектрохимическом окислении превышает суммарный эффект электрохимического и фотокаталитического процессов, что, по-видимому, связано с участием продуктов восстановления кислорода в окислении молекул красителя.

УДК 628.33:648.28

## **ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ**

**А. Б. Исаев, З. М. Алиев, Д. Ш. Магомедова**

ГОУ ВПО «Дагестанский государственный университет»

Россия, г. Махачкала, [abdul-77@yandex.ru](mailto:abdul-77@yandex.ru)

Создание эффективной технологии очистки сточных вод, содержащих различные органические соединения, с использованием реакции электрохимического восстановления кислорода под давлением до активных частиц и одновременного синтеза хлорсодержащих окислителей на аноде, способствующих интенсификации процесса, является перспективной проблемой, решение которой имеет экологические и экономические перспективы.

Нами исследовано электрохимическое окисление красителя хромового коричневого с концентрацией 100 мг/л на ОРТА в 0,1 М растворе хлорида натрия, насыщенного кислородом под давлением. В этих условиях протекает процесс окисления молекул красителя электрохимически генерированными гипохлорит-ионами и пероксидом водорода.

Для установления возможного участия продуктов катодного восстановления кислорода в процессе электрохимического окисления молекул красителя хромового коричневого, нами был проведен электролиз раствора, содержащего 0,1 М NaCl и 100 мг·л<sup>-1</sup> красителя под давлением кислорода в ячейке с разделенным анодным и катодным пространством. Скорость процесса окисления молекул красителя за счет анодного процесса с повышением плотности тока увеличивается в 3,1 раза при давлении 0,1 МПа и в 1,8 раза – при избыточном давлении кислорода 0,5 МПа. Такой характер протекания процесса можно объяснить тем, что при низких значениях плотности тока идет прямое окисление молекул красителя на поверхности электрода и с увеличением ее значения происходит окисление молекул красителя за счет участия гипохлорит-ионов.

Обратная картина наблюдается при увеличении катодной плотности тока. С увеличением катодной плотности тока происходит уменьшение степени обесцвечивания раствора красителя, которое объясняется снижением выхода активных частиц восстановления кислорода. При низких значениях плотности тока степень обесцвечивания в катодной камере выше, чем в анодной камере.

# НЕПРЯМОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛА НА ДОПИРОВАННОМ БОРОМ АЛМАЗНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Г. В. Корниенко, Н. В. Чаенко, Н. Г. Максимов,

В. Л. Корниенко, В. П. Варнин\*

Институт химии и химической технологии СО РАН

Россия, г. Красноярск,

\*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

Россия, Москва, [kvl@icct.ru](mailto:kvl@icct.ru)

Окисление органических соединений в водных растворах с использованием экологически чистых реагентов – активных форм кислорода (АФК):  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^-$ , in situ генерированных на основе  $\text{H}_2\text{O}_2$  и воды, привлекает к себе все большее внимание. В настоящее время разработаны различные схемы генерации АФК. Они могут быть получены при гетерогенной генерации на углеродистом катоде или аноде (на основе оксидов свинца, олова, марганца и др.) в виде интермедиатов восстановления кислорода и окисления воды ( $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^-$ ), и использованы в последующих гомогенных химических реакциях с органическими субстратами в растворе электролита.

Появление нового электродного материала – допированного бором алмаза (ДБА), обладающего способностью селективно генерировать  $\text{HO}^\bullet$ -радикалы, вызвало к нему большой интерес в качестве высокоэффективного анода, обладающего высокой механической прочностью, широкой областью рабочих потенциалов и устойчивостью к коррозии. В настоящее время известно использование ДБА для разрушения органических субстратов в сточных водах и для электроаналитических целей.

В работе представлены экспериментальные результаты непрямого окисления фенола на допированном бором алмазном электроде в кислых водных растворах. Окисление модельных растворов фенола проводили в бездиафрагменном электролизере при плотностях анодного тока 25, 50 и 100  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  и температуре 20°C.

Исходное содержание фенола в растворах составляло 50 и 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Изменение концентрации фенола в растворе контролировали спектрофотометрически. Состав продуктов окисления анализировали методом УФ-спектроскопии. Электролиз проводили в 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в качестве катода использовали графитовый стержень. Электродный потенциал ДБА анода измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения (х.с.э). В работе были использованы три схемы генерации АФК: а) прямой анодный процесс; б) добавление в рабочий раствор пероксида водорода; в) барботирование кислорода через раствор, что обеспечивает в ячейке с углеродистым катодом постоянно генерируемую концентрацию пероксида водорода  $2\cdot 10^{-3}$   $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  при  $\text{pH} = 2\ldots 3$ . Результаты электролизиса представлены в таблице.

**Эффективность окисления фенола на ДБАЭ  
при трех условиях электролиза при  $Q = 0,5\text{A}\cdot\text{ч}$**

| Условия электролиза              | $C_{\text{фенола}}, \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | Значение плотности тока, $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ | Значение потенциала, В | Эффективность окисления, % |
|----------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------|----------------------------|
| Анодное                          | 50                                               | 50                                                      | 3,8...4,1              | 77                         |
| Анодное                          | 50                                               | 100                                                     | 4,0...4,2              | 95                         |
| Анодное                          | 50                                               | 150                                                     | 4,1...4,3              | 93                         |
| Анодное + $\text{H}_2\text{O}_2$ | 50                                               | 100                                                     | 3,9...4,2              | 95                         |
| Анодное + $\text{O}_2$           | 50                                               | 100                                                     | 4,0...4,2              | 96                         |
| Анодное                          | 100                                              | 100                                                     | 3,6...4,0              | 98                         |
| Анодное + $\text{H}_2\text{O}_2$ | 100                                              | 100                                                     | 3,6...3,8              | 98                         |
| Анодное + $\text{O}_2$           | 100                                              | 100                                                     | 3,6...3,8              | 98                         |

Установлено, что окисление фенола на ДБА электродах протекает по радикальному механизму до диоксида углерода и воды с образованием различных промежуточных продуктов – интермедиатов (бензохинона, карбоновых кислот) и продуктов

конденсации в том числе, с эффективностью до 98%

Установлено, что в присутствии большого избытка окислителя (пероксида водорода) процесс окисления фенола резко ускоряется без образования смолистых веществ, однако появляются малоактивные промежуточные продукты в виде карбоновых кислот.

Проведенный сравнительный анализ констант скоростей окисления фенола в условиях электролиза с участием кислорода, пероксида водорода и прямого анодного окисления показал, что наибольшее значение константа имеет при дробном добавлении пероксида водорода. Так, например, при плотности тока  $25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  при прямом анодном окислении  $k_1 = 0,05 \text{ ч}^{-1}$ , при барботировании кислорода –  $k_1 = 0,09 \text{ ч}^{-1}$ , а при дробном добавлении пероксида водорода через каждый час в количестве  $0,029 \text{ M}$  начальное значение –  $k_1 = 1,1 \text{ ч}^{-1}$ , в конце электролиза  $k_1 = 0,31 \text{ ч}^{-1}$ . Пероксид водорода активно участвует в окислении фенола, который практически исчезает на начальном участке окисления ( $t = 2$  часа), при этом в УФ – спектрах отсутствует поглощение, обусловленное продуктами конденсации. В дальнейшем пероксид водорода в окислении промежуточного продукта (карбоновых кислот) не играет важной роли, и эти продукты окисляются по анодной схеме.

Показано, что при электрохимическом окислении фенола на ДБА заметную роль играют процессы образования и рекомбинации свободных радикалов (радикально-цепной механизм) с образованием промежуточных продуктов окисления – полифенолов и смолистых веществ, а избыток окислителя ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) способствует более эффективному окислению радикалов и, соответственно, подавлению процесса конденсации.

Необходимо отметить, что сравнение результатов эффективности окисления фенола на окислосвинцовых анодах с полученными в данной работе, показывает, что процесс окисления с ДБА анодом протекает наиболее эффективно в первый час электролиза и достигает 82%.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-ККФПН и НТД – «Сибирь» 09-03-98000.*

УДК 541.138

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛКАЛОИДОВ

**В. В. Турыгин, М. К. Смирнов, Н. П. Степнова, М. Ю. Березкин,  
А. В. Худенко, Л. В. Каабак, А. П. Томилов, Ф. М. Семченко\***

ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт  
органической химии и технологии», Россия, Москва, [y402t@yandex.ru](mailto:y402t@yandex.ru)

\*ФГУП «Государственный завод медицинских препаратов»

Осуществление превращений алкалоидов групп фенантрена, тропана, и третичных аминов пиперидина с целью перевода их в соединения, лишённые наркотического действия, а также в полезные вещества является весьма актуальным в связи с возрастанием трафика наркотиков и проблемой хранения невостребованных лекарственных препаратов. Основным наркотиком, проникающим в Российскую Федерацию из Центральной и Средней Азии, является морфин и его производные.

В настоящее время остро стоит задача изыскания простого в реализации, экологически безопасного способа его уничтожения в полевых условиях на мобильных передвижных комплексах. В указанных условиях возможно использование только самых доступных реагентов и минимальных затрат энергии. Основным требованием уничтожения является практически полное разрушение наркотического вещества (до остаточной концентрации менее  $0,005 \text{ г/л}$ ).

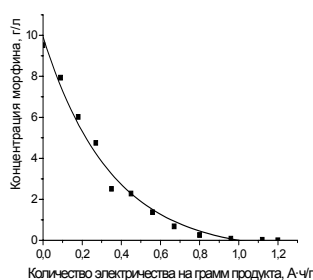
Литературных данных по электрохимическому поведению алкалоидов нами не обнаружено, а литература, посвященная их химическому окислению, оказалась весьма ограничена.

В результате наших исследований впервые показана возможность электрохимического окисления алкалоидов фенантренового (морфин, кодеин, тебаин) и тропанового (кокаин) рядов, а также лекарственных препаратов, производных пиперидина (промедол, просидол, фентанил).

Установлено, что наиболее легко окисляются алкалоиды, содержащие  $>\text{C}=\text{C}<$  двойную связь: морфин и кодеин. В найденных условиях: 10% раствор  $\text{NaOH}$  или 10% раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для кодеина, плотность тока  $0,1 \dots 0,4 \text{ A/cm}^2$ ; температура  $30 \dots 50^\circ\text{C}$  – эти алкалоиды разрушаются полностью на платиновом аноде при прохождении  $\sim 2 \text{ A} \cdot \text{ч}$  электричества на  $1 \text{ г}$  вещества. Кокаин, не содержащий в молекуле кратной  $>\text{C}=\text{C}<$  связи, окисляется труднее. Его анодное окисление предпочтительно вести в 65% серной кислоте. При этом практически полное разрушение алкалоида происходит при прохождении  $\sim 5,7 \text{ A} \cdot \text{ч}$  электричества на  $1 \text{ г}$  вещества. Скорость деструкции тебаина в результате гидролиза в кислой среде близка к скорости его электрохимического разрушения. Промедол и просидол электрохимически разрушаются не очень легко, при прохождении  $6 \text{ A} \cdot \text{ч}$  электричества на  $1 \text{ г}$  вещества в относительно мягких условиях ( $10\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $j = 0,1 \text{ A/cm}^2$ ) окисляется около 95% промедола и весь просидол. Расход электроэнергии для полного разрушения составит  $\sim 21 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$  на  $1 \text{ кг}$  хлоргидрата просидола или промедола. Найденны условия для анодного разрушения наиболее устойчивого к электроокислению из изученных веществ фентанила. Так, при плотности тока  $0,4 \text{ A/cm}^2$  в 65% серной кислоте, где возможно образование перекисных соединений, фентанил разрушается практически полностью при прохождении  $10 \text{ A} \cdot \text{ч}$  электричества на  $1 \text{ г}$  вещества.

Несмотря на легкость электрохимического окисления морфина на платиновом аноде, уничтожение больших его партий и создание с этой целью мобильных установок с использованием платины затрудняется существенными капитальными затратами из-за высокой цены этого металла. В связи с этим были изучены условия проведения электрохимического окисления морфина на

окисных анодах. В 5%-ном растворе NaCl в электролизере без диафрагмы на аноде из титана с покрытием  $\text{SnO}_2\text{-IrO}_2$  практически полное разрушение морфина (до 0,005 г/л) наблюдается при пропускании 1,2 А·ч/г (см. рис.).



**Рис. Электрохимическое окисление морфина.**

Анодная плотность тока 0,4 А/см<sup>2</sup>, температура 30°С

Проведены испытания модульной установки производства ООО «Лаборатории электротехнологии» г. Москва, состоящей из 16 отдельных электрохимических ячеек (модулей) общей эквивалентной нагрузкой 400А. Рекомендовано ее использование в полевых условиях на мобильных передвижных комплексах по уничтожению конфискованных наркотических веществ.

УДК 66.021.3

## ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА НА ВОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ РАСТВОРА СУЛЬФАНИЛАТА НАТРИЯ

С. И. Лазарев, А. С. Горбачев, С. В. Ковалев, А. В. Эрлих

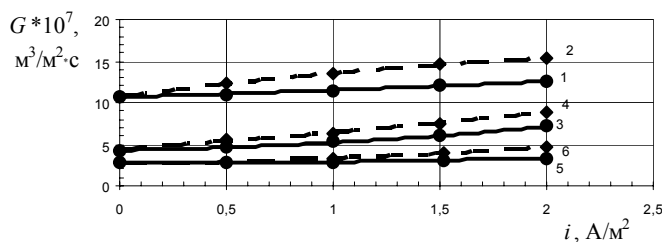
Государственное образовательное учреждение профессионального образования

«Тамбовский государственный технический университет»

Россия, г. Тамбов, geometry@mail.nnn.tstu.ru

В литературе имеются сведения о электромембранных методах разделения неорганических соединений. В настоящей работе раскрыта возможность использования электробаромембранного метода для разделения органического раствора сульфанилата натрия на установке с замкнутой циркуляцией раствора.

Рассмотрим влияние электрического поля на водопроницаемость, которая анализировалась и рассчитывалась по стандартным методикам.



**Рис. 1. Влияние электрического поля на водопроницаемость для мембраны ESPA по раствору сульфанилата натрия (1,2 –  $C_{исх} = 10$  кг/м<sup>3</sup>, 3,4 –  $C_{исх} = 50$  кг/м<sup>3</sup>, 5,6 –  $C_{исх} = 100$  кг/м<sup>3</sup>), сплошная линия – прианодная мембрана; пунктирная – прикатодная мембрана**

Из рисунка 1 видно, что с увеличением плотности тока увеличивается водопроницаемость. Это связано с увеличением составляющей электроосмотического потока. Однако при этом обнаружено различное влияние электрического тока на производительность прикатодной и прианодной мембран. На прикатодных мембранах наблюдалось небольшое увеличение водопроницаемости по сравнению с прианодными. Это, вероятно связано с увеличением общего числа гидроксильных групп, переносимых через прикатодную мембрану, а также это связано с таким явлением, как «блокировка» пор на прианодной мембране за счет отвода основной группы ионов сульфанилата натрия<sup>1</sup>.

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОДИФФУЗИОННОГО ПЕРЕНОСА В ЭЛЕКТРО-БАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ

В. Л. Головашин, П. А. Чепеняк, С. И. Лазарев

Государственное образовательное учреждение

профессионального образования

«Тамбовский государственный технический университет»

Россия, г. Тамбов, geometry@mail.nnn.tstu.ru

Составляющей частью процесса массопереноса в электро-баромембранных процессах является электродиффузионный перенос растворенного вещества. Описать данное явление можно используя уравнения Навье-Стокса и неразрывности потока, уравнения Нернста-Планка, и уравнение Пуассона, записанными для межмембранного канала и дополненными соответствующими граничными условиями.

$$\nabla \left[ \eta (\nabla u + (\nabla u)^T) \right] + \rho (u \nabla) u + \nabla P = 0, \quad (1)$$

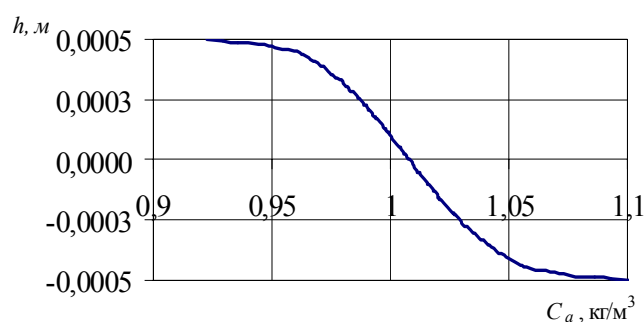
$$\nabla u = 0, \quad (2)$$

$$\nabla (-D \nabla c - z u_m F \nabla U) = -u \nabla c, \quad (3)$$

$$-\nabla d \varepsilon_0 \varepsilon_r \nabla U = d \theta, \quad (4)$$

Следует отметить, что предложенная выше математическая модель массопереноса в электро-баромембранных процессах является достаточно упрощенной, поскольку не учитывает тепловыделение на электродах и перенос тепла как в межмембранном канале, так и в мембранах, а также протекающие на электродах реакции. Однако, для «малых» плотностей тока расчеты, выполненные по данной математической модели, показывают хорошее совпадение с экспериментальными данными. Систему уравнений (1)–(4), решали методом конечных элементов, аппроксимируемыми полиномами Лагранжа второй степени.

Полученное в результате расчета распределение концентрации по высоте межмембранного канала представлено на рис. 1. При расчете использовали следующие данные: исходную концентрацию задавали:  $C_0 = 1 \text{ кг/м}^3$ ; в качестве исходной скорости на входе в канал задавали:  $U_0 = 0,1 \text{ м/с}$ ; модельным раствором служил триполифосфат натрия; длина канала составляла  $0,22 \text{ м}$ ; задаваемая разность потенциалов составляла  $6 \text{ В}$ . Аналогичные зависимости получены по всей длине канала также для поля скоростей.



**Рис. 1. Зависимость концентрации триполифосфата натрия от высоты мембранного канала ( $L = 0,15 \text{ м}$ )**

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг., по теме «Теоретико-экспериментальные исследования влияния поверхностных явлений на сорбционные и проницаемые коэффициенты пористых тел», ГК № 02.740.11.0272 07.07.2009 г, и по теме «Влияние поверхностно-активных веществ на кинетику разделения агропромышленных растворов в пористых ультрафильтрационных мембранах», ГК № П2065 03.11.2009 г.



## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГРУБОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

**М. П. Зяблицева, Л. Н. Толмачева, Е. В. Зяблицева, Н. Б. Багаева**

ФГОУ ВПО «Вятская государственная сельскохозяйственная академия»  
Россия, г. Киров, [amel@mail.ru](mailto:amel@mail.ru)

Питательная ценность грубого растительного сырья малодоступна для животных из-за низкой перевариваемости клетчатки. Исследования по электрохимическому окислению измельченного до 2...4 мм (в шаровой мельнице) и пропитанного электролитом грубого растительного сырья (ржаная солома, березовые и осиновые опилки) проводили на лабораторной установке в бездиафрагменном электролизере с перемешиванием. В качестве электролита использовали растворы хлорида натрия; анод – ОРТА, катод – титан.

Для проведения исследований спланирован пятифакторный эксперимент: построен  $3^x$ -уровневый ортогональный план; параметром оптимизации задана массовая доля сахаров в продукте переработки, факторами – условия процесса электролиза (таблица).

**Условия обработки грубого растительного сырья**

| Наименование факторов                             | Интервалы варьирования переменных и значения факторов на уровнях |           |            |
|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------|------------|
|                                                   | 1                                                                | 2         | 3          |
| рН электролита                                    | 3,0...5,0                                                        | 3,0...8,0 | 8,0...10,0 |
| Анодная плотность тока, А/м <sup>2</sup>          | 125,0                                                            | 250,0     | 500,0      |
| Температура электролита, °С                       | 50                                                               | 70        | 90         |
| Концентрация NaCl, кг/м <sup>3</sup>              | 15,0                                                             | 30,0      | 45,0       |
| Количество электричества, кА•ч/кг исходного сырья | 0,6                                                              | 0,9       | 1,2        |

Согласно ортогональному плану реализованы опыты, построены математические модели и определены оптимальные условия процессов электрохимического окисления грубого растительного сырья: рН 4,0...5,0, анодная плотность тока 140,0...150,0 А/м<sup>2</sup>, температура электролита 60...90°С, концентрация хлорида натрия 20,0...30,0 кг/м<sup>3</sup>, количество электричества 1,0...1,2 кА•ч/кг исходного сырья.

Продукты, полученные в оптимальных режимах обработок ржаной соломы и древесных (березовых, осиновых) опилок, содержат сахаров 5,0...6,3% (в том числе глюкозы до 5,0%) от исходного сырья.

Предложенный метод защищен патентами на способ и установку переработки грубого растительного сырья и планируется к использованию в кормопроизводстве.

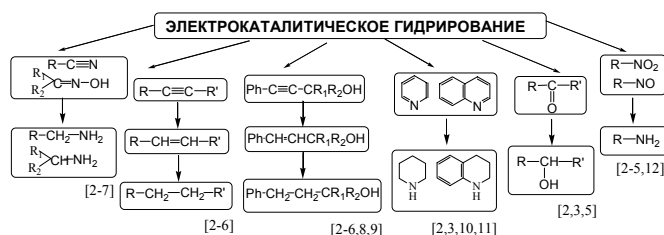
## ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

И. В. Кирилос, Н. М. Иванова, Е. В. Кулакова,  
Е. А. Соболева, Г. К. Макашева

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК»,  
г. Караганда, Казахстан

Основным направлением проведенных научных исследований является изучение электрохимической системы с катодом, активированным металлом-катализатором (электрод Кирилоса), и процессов электрокаталитического восстановления органических соединений различного строения. В электрокаталитической системе восстановлено свыше 100 органических соединений с ненасыщенными связями при плотностях тока до  $15 \text{ кА/м}^2$  и с высокими выходами продуктов<sup>1-12</sup>.

Примеры гидрирования веществ и ссылки на публикации:



<sup>1</sup> Кирилос И. В. Интенсификация электрохимических процессов: сборник. – М.: Наука, 1988. С. 138 – 148.

<sup>2</sup> Кирилос И. В. Электрокаталитическое гидрирование. Алма-Ата: Наука КазССР. 1981. 134 с.

<sup>3</sup> Томилов А. П., Кирилос И. В. Катодные синтезы органических препаратов. – Алма-Ата: Наука КазССР. 1982. 144 с.

<sup>4</sup> Кирилос И. В. Электрокаталитическое гидрирование органических соединений. Алма-Ата: Наука КазССР, 1990. 128 с.

<sup>5</sup> Кирилос И. В, Мулдахметов М. З. Электрокатализ в синтезе лекарственных веществ. Алматы: Гылым, 1998. 100 с.

<sup>6</sup> Кирилос И. В. и др. Электрокатализ в синтезе душистых веществ. Караганда: Изд-во КарГУ, 2006. 173 с.

<sup>7</sup> Филимонова В. И. и др. // Электрохимия. 1996. Т. 32. С. 154.

<sup>8</sup> Бекенова У. Б. и др. // Электрохимия. 2003. С. 1359.

<sup>9</sup> Соболева Е. А. и др. // Электрохимия. 2007. С. 113.

<sup>10</sup> Тусупбекова Г. К. и др. // Химико-фармацевтический журнал. 1989. С. 866.

<sup>11</sup> Тусупбекова Г. К. и др. // Химико-фармацевтический журнал. 1989. С. 1120.

<sup>12</sup> Иванова Н. М. и др. // Журнал. прикладной химии. 2009. Т. 82. С. 428.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА ГДЭ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Л. С. Козлова, А. А. Козлов, В. Т. Новиков

ГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет

им. Д. И. Менделеева»

Россия, г. Москва, novas@muctr.ru

В данной работе проводились исследования по электрохимическому получению разбавленных растворов пероксида водорода для медицинского применения. Интерес связан с разработкой и широким использованием методов лечения, которые объединяют общим термином «oxidative therapy».

В предыдущих исследованиях по катодному синтезу пероксида водорода в качестве источника кислорода использовался атмосферный воздух. В данной работе проведены исследования по восстановлению медицинского кислорода, а также

кислорода, образующегося на аноде электролизной ячейки, путем подачи его на сажевый газодиффузионный электрод. Результаты представлены в табл. 1.

**1. Концентрации и выходы по току пероксида водорода  
в зависимости от плотности тока  
для различных источников кислорода**

| Источник кислорода    | $i$ , мА/см <sup>2</sup><br>(видимой поверхности) | $E_{\text{кат}}$ , В<br>(х.с.э) | $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ,<br>моль/л | ВТ, % |
|-----------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------|-------|
| Медицинский избаллона | 2,0                                               | -0,223                          | 4,6                                    | 99    |
|                       | 4,1                                               | -0,225                          | 5,46                                   | 64    |
|                       | 6,1                                               | -0,285                          | 2,8                                    | 22    |
| Воздух                | 2,0                                               | -0,225                          | 2,34                                   | 55    |
|                       | 4,1                                               | -0,258                          | 1,82                                   | 22    |
|                       | 6,1                                               | -0,295                          | 2,73                                   | 21    |
| Из анодной камеры     | 2,0                                               | -0,227                          | 2,31                                   | 55    |
|                       | 4,1                                               | -0,268                          | 1,7                                    | 20    |
|                       | 6,1                                               | -0,310                          | 2,8                                    | 22    |

Выход по току пероксида водорода в случае восстановления медицинского  $\text{O}_2$  существенно выше, чем кислорода воздуха. В то же время значения выхода по току  $\text{H}_2\text{O}_2$ , при восстановлении кислорода, образующегося на аноде, практически совпали с результатами восстановления кислорода воздуха. Очевидно, в анодном процессе кислород образуется в количестве в два раза меньшем, чем необходимо для протекания катодного процесса.

При использовании в электрохимическом синтезе электродов, модифицированных нанесением эмульсии углеродных нанотрубок во фторопласте или Nafion®, выход по току  $\text{H}_2\text{O}_2$  в случае восстановления кислорода воздуха достигает 85...99% (табл. 2), что мало отличается от результатов, полученных при восстановлении медицинского кислорода на электродах без каталитически активного слоя из нано-трубок (табл. 1).

**2. Концентрации и выходы по току пероксида водорода,  
полученного на сажевых ГДЭ до и после модификации УНТ  
на основе эмульсии Nafion® после 30 минут электролиза  
в гальваностатическом режиме**

| Вид электрода            | $i$ , мА/см <sup>2</sup><br>(видимой поверхности) | $E_{\text{кат}}$ , В<br>(х.с.э) | $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ,<br>ммоль/дм <sup>3</sup> | ВТ, % |
|--------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------|-------|
| Без каталитического слоя | 2,0                                               | -0,225                          | 2,34                                                  | 55    |
|                          | 4,1                                               | -0,258                          | 1,82                                                  | 22    |
|                          | 6,1                                               | -0,295                          | 2,73                                                  | 21    |
| С каталитическим слоем   | 2,0                                               | -0,28                           | 4,07                                                  | 96    |
|                          | 4,1                                               | -0,297                          | 4,71                                                  | 55    |
|                          | 6,1                                               | -0,343                          | 3,49                                                  | 27    |

Исследования показали, что нанесение катализатора повышает выходы по току при всех исследованных плотностях тока, снижение выходов с его увеличением, возможно, связано с возрастанием катодного потенциала и, соответственно, с появлением канала дальнейшего восстановления пероксида водорода до воды<sup>3</sup>.

<sup>3</sup> Астахов И. И. Кинетика сложных электрохимических реакций. М.: Наука, 1981. 312 с.

# РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИКАТОВ

Е. Я. Ситнер

Институт проблем химической физики РАН  
Россия, г. Черноголовка, [sitner@icp.ac.ru](mailto:sitner@icp.ac.ru)

В связи с обострением проблемы охраны окружающей среды происходит переоценка различных методов получения органических веществ промышленностью. На первый план выходят вопросы разумного расходования природных ресурсов, малоотходности и высокой селективности. Развитие химической промышленности будет в значительной степени зависеть от того, насколько эффективно будут решаться вопросы экологии.

Традиционно используемые методы химической технологии сопровождаются образованием значительных объемов сточных вод, накоплением огромных количеств трудно утилизируемых солевых отходов, загрязненных органикой. Эти недостатки наносят вред окружающей среде, часто – непоправимый.

Одним из перспективных направлений снижения негативного воздействия промышленности на человека и окружающую его среду может стать создание производств на основе электрохимических процессов, позволяющих отказаться от применения химических окислителей и восстановителей, минимизировать или полностью исключить образование минеральных солей при синтезе и выделении продуктов, более эффективно использовать сырье и материалы. Кроме того, они позволяют разрабатывать унифицированные технологические схемы для выпуска широкого ассортимента малотоннажных продуктов.

На основании ранее проведенных работ по созданию технологий получения химикатов-добавок, в том числе по созданию опытно-промышленного производства, предлагается системный подход к разработке различных технологических процессов, включающих стадию электросинтеза целевых продуктов.

Схема 1

## Системный подход к разработке технологий на базе электрохимического синтеза

| I. Обоснование выбора объекта исследования |                                                                        |                                                                                                              |                                   |
|--------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Потребность подтвержденная заказчиком      | Отсутствие или высокая стоимость сырья окислителей или восстановителей | Низкая селективность действующего технологического процесса, неудовлетворительное качество целевого продукта | Низкая экологичность производства |

| II. Анализ данных по традиционным химическим технологиям |                                                            |                                                                          |
|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Известные способы получения продукта                     | Оценка экологичности возможных методов получения продуктов | Существующие подходы, приемы и методы минимизации экологической нагрузки |

| III. Комплексное исследование электрохимических стадий |                           |                                            |                                           |                                        |                                 |
|--------------------------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------|
| Анализ литературных данных                             | Лабораторные исследования |                                            |                                           |                                        |                                 |
|                                                        | Электродные процессы      | Выбор оптимальной конфигурации электролита | Обоснование выбора электродных материалов |                                        | Выбор конструкции электролизера |
|                                                        |                           |                                            | на основании прототипного синтеза         | на основании коррозионных исследований |                                 |

|                               |
|-------------------------------|
| Решение о целесообразности    |
| Дополнительные исследования   |
| Выбор конструктивного решения |

| VI. Разработка химических и физико-химических стадий |                                    |                                |                                  |                                  |
|------------------------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Подготовка сырья                                     | Способ выделения целевого продукта | Способ регенерации электролита | Пути повышения качества продукта | Разработка аналитических методик |

|                                           |
|-------------------------------------------|
| V. Оптимизация стадий и процессов в целом |
|-------------------------------------------|

|                                               |
|-----------------------------------------------|
| VI. Разработка технологической схемы процесса |
|-----------------------------------------------|

|                                                               |
|---------------------------------------------------------------|
| VII. Выдача рекомендаций для проведения укрупненных испытаний |
| Переход к малоотходной технологии                             |

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ В СУСПЕНЗИЯХ. СИНТЕЗ НАНООРГАНИЗОВАННЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ СЛОИСТОГО СТРОЕНИЯ

А. А. Степанов, Н. Д. Лененко, А. С. Голубь, Ю. Н. Новиков

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН  
Россия, г. Москва, [stepanov@ineos.ac.ru](mailto:stepanov@ineos.ac.ru)

Интеркаляционные соединения на основе дихалькогенидов металлов слоистого строения и, в первую очередь, дисульфида молибдена представляют интерес для разработки новых смазочных материалов, фотоактивных электродов, материалов для оптоэлектронных устройств. Синтез подобных соединений часто затруднен из-за многостадийности процедуры и неустойчивости промежуточно образующихся соединений.

Мы разработали новый простой и легко масштабируемый метод интеркалирования дихалькогенидов металлов IVb – VIb группы, заключающийся в электрохимическом восстановлении соответствующего дихалькогенида, суспендированного в электролите в присутствии тетраалкиламмонийных катионов.

Найдено, что таким образом могут быть синтезированы интеркаляционные соединения различных дихалькогенидов металлов с тетраалкиламмонийными катионами с выходом от 60 до 100%.

Изучено влияние условий электролиза на выход целевых продуктов. Показано, что использование медиаторов электронного переноса (преимущественно ароматических соединений) значительно повышает выход целевых соединений.

Определены основные параметры электролиза, обеспечивающие высокую эффективность процесса: плотность тока, материал катода и анода, концентрация реагентов.

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

### А

Адамадзиева Н. А.  
Аксиментьева Е. И.  
Алафердов А. Ф.  
Алиев З. М.  
Аминджанов А. А.

Антипин И. С.  
Андрюхина Е. Ю.  
Анкудинова И. А.  
Арефьев Я. Б.

### Б

Багаева Н. Б.  
Бакунин Е. С.  
Беднарская Л. М.  
Белоглазкина Е. К.  
Бекназарова Н. С.  
Берберова Н. Т.

Березкин М. Ю.  
Будникова Ю. Г.  
Булдакова Л. Ю.  
Бумбер А. А.  
Бурилов В. А.  
Бондаренко В. Н.

### В

Васильева Е. А.  
Варнин В. П.  
Волошин Я. З.

Верещагин А. Н.  
Войт А. В.

### Г

Гаврилова Г. В.  
Герчик О. М.  
Гринберг В. А.  
Громадский Д. Г.

Головашин В. Л.  
Голубь А. С.  
Горбачев А. С.  
Гультия В. П.

### Д

|                                               |                                               |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Дегтярева Е. Э.<br>Демчина И. И.<br>Дик Т. А. | Додон Е. С.<br>Долганов А. В.<br>Долгих О. В. |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|

Е

|             |  |
|-------------|--|
| Евчук О. Н. |  |
|-------------|--|

Ж

|               |              |
|---------------|--------------|
| Жданова Е. Н. | Жукова И. Ю. |
|---------------|--------------|

З

|                                                       |                                                 |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Загуменнов В. А.<br>Зейналова С. А.<br>Земскова Л. А. | Зык Н. В.<br>Зяблицева Е. В.<br>Зяблицева М. П. |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|

И

|                                  |                                               |
|----------------------------------|-----------------------------------------------|
| Иванова Н. М.<br>Иловайский А. И | Изотов В. Ю.<br>Исаев А. Б.<br>Ишметова Р. И. |
|----------------------------------|-----------------------------------------------|

К

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Каабак Л.В<br>Каган Е. Ш.<br>Калинин А. А.<br>Калужина С. А.<br>Карпенко М. А.<br>Карпинец А. П.<br>Кашаев А. С.<br>Кашпаров И. И.<br>Кашпарова В. П.<br>Килимник А. Б.<br>Кирилюс И. В.<br>Ковальчук Е. П.<br>Ковалышин Я. С.<br>Ковалев С.В.<br>Ковбуз М. А.<br>Козлов А. А.<br>Колзунова Л. Г.<br>Колягин Г. А.<br>Комарова Н. С.<br>Конарев А. А.<br>Кондракова Е. Ю.<br>Коновалов А. И. | Корниенко В. Л.<br>Корниенко Г. В.<br>Коротаева Л. М.<br>Костюк Н. Н.<br>Коткин А. С.<br>Котлярова Е. А.<br>Кошелева А. М.<br>Кошечко В. Г.<br>Краснов С. А.<br>Кривенко А. Г.<br>Кругляк О. С.<br>Крутько Д. П.<br>Кузнецов В. А.<br>Кузнецов В. В.<br>Кулакова Е. В.<br>Кулаковская С. И.<br>Куликов А. В.<br>Куриганова А. Б.<br>Курмаз В. А.<br>Кутырева М. П.<br>Курысь Я. И.<br>Курявый В. Г. |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Л

|                                                                                                      |                                                                         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Лазарев С.И.<br>Лебедев А. Ю.<br>Лененко Н. Д.<br>Леонтьев И. Н.<br>Леонтьева Д. В.<br>Леонова М. Ю. | Ли Е. А.<br>Лисицын Ю. А.<br>Лут Е. А.<br>Лялин Б. В.<br>Лянгузов Н. В. |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|

М

|                                                                         |                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Магдесиева Т. В.<br>Магомедова Д. Ш<br>Магомедова З. М.<br>Мажуга А. Г. | Меркулова В. М.<br>Минаев Б. Ф.<br>Михальченко Л. В.<br>Мишура А. М. |
|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|

Макашева Г. К.  
Максимов Н. Г.  
Мамедов В. А.  
Манжос Р. А.  
Матерн А. И.  
Махова Н. Н.  
Мендкович А. С.

Моисеева А. А.  
Монастырский Л. С.  
Морозов В. И.  
Морозова А. П.  
Мочалова О. В.  
Мустафина А. Р.

Н

Настапова Н. В.  
Неверов С. В.  
Нестюк Н. В.  
Нижниковский Е.А.

Никишин Г. И.  
Новиков В. Т.  
Новиков Ю. Н.  
Носенко В. К.

О

Омарова К. О.  
  
Орлова Е. В.  
Осипова В. П.

Охлобыстин А. О.  
Охлобыстина А. В.

П

Пандяк Н. Л.  
Петросян В. А.  
Поддельский А. И.

Поткин В. И.  
Походенко В. Д.

Р

Рахимов Р. Д.  
Решетняк А. В.  
Ромашкина Р. Б.  
Рудаков Д. А.

Рубинская Т. Я.  
Русаков А. И.  
Русинов Г. Л.  
Рыбакова И. А.

С

Сафонов В. А.  
Семченко Ф. М.  
Сергиенко В. И.  
Свиридова Л. Н.  
Сиволобова О. А.  
Сигачева В. Л.  
Сидоров П. О.  
Сизова Н. А.  
Симбирцева Г. В.  
Синяшин О. Г.  
Ситнер Е. Я.  
Скрыпникова Е. А.  
Смирнов М. К.

Смирнова Н. В.  
Смолянинов И. В.  
Соболева Е. А.  
Соловьева С. Е.  
Соцкая Н. В.  
Стенина Е. В.  
Степанов А. С.  
Степанов А. А.  
Степнова Н. П.  
Стрелец В. В.  
Сухов А. В.  
Сыроешкин М. А.

Т



|                                  |                                        |
|----------------------------------|----------------------------------------|
| Толмачева Л. Н.<br>Томилов А. П. | Титов В. Е.<br>16, 99<br>Турыгин В. В. |
|----------------------------------|----------------------------------------|

## У

|                |                |
|----------------|----------------|
| Улахович Н. А. | Усманова Г. Ш. |
|----------------|----------------|

## Х

|                                                  |                               |
|--------------------------------------------------|-------------------------------|
| Харламова Т. А.<br>Хибиев Х. С.<br>Хидиров Ш. Ш. | Хохлов В. А.<br>Худенко А. В. |
|--------------------------------------------------|-------------------------------|

## Ч

|                               |                                |
|-------------------------------|--------------------------------|
| Чаенко Н. В.<br>Чепеняк П. А. | Черданцева Е. В.<br>Чоба М. А. |
|-------------------------------|--------------------------------|

## Ш

|                                                   |                                                  |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Шаповал Г. С.<br>Шевелева И. В.<br>Шевченко А. П. | Шестаков А. Ф.<br>Шинкарь Е. В.<br>Широкий В. Л. |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------|

## Э

|               |             |
|---------------|-------------|
| Элинсон М. Н. | Эрлих А. В. |
|---------------|-------------|

## Я

|                                |                                            |
|--------------------------------|--------------------------------------------|
| Янилкин В. В.<br>Янченко М. Ю. | Яхваров Д. Г.,<br>Яцишин М. Н.<br>128, 129 |
|--------------------------------|--------------------------------------------|

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                 |  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ .....                                                                                         |  |
| 1. МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ<br>ОРГАНИЧЕСКИХ, ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ<br>И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ..... |  |
| 2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ .....                                                                               |  |
| 3. ЭЛЕКТРОХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ И НАНОРАЗМЕРНЫХ<br>СИСТЕМ .....                                                       |  |
| 4. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ<br>ЭЛЕКТРОХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....                             |  |
| АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ .....                                                                                       |  |