


| | | |
|---|---------------------------------|---|
| Наименование НИР: Исследование механизма реакции разрыва связи N-O в ароматических гидросиламинах. | | <p>Руководитель</p>  <p>Русаков Александр Ильич, ректор, д.х.н.</p> |
| Заказчик, программа: Министерство образования и науки РФ, государственное задание на выполнение НИР вузу. | | |
| Номер: 3.7900.2013 | Внутренний шифр: ЗН-1100 | |
| Сроки выполнения: 2013г. | Коды ГРНТИ: 31.15.15 | |
| Место выполнения: НОЦ «Физическая органическая химия», кафедра общей и физической химии, факультет биологии и экологии | | |

Аннотация НИР:

Методом циклической вольтамперометрии определены термодинамические и кинетические параметры восстановления и окисления изомерных N-нитрофенилгидросиламинов, соответствующих аминов и продуктов конденсации (гидразинов и азосоединений), а также окисления анионов гидросиламинов в апротонных средах. Методами циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и численного моделирования функций отклика указанных методов установлено, что механизм инициированного переносом электрона разрыва связи N-O в N-нитрофенилгидросиламинах не описывается классической схемой ЕСЕ, а включает реакции переноса протона, а так же конкурирующие реакции нуклеофильного замещения гидроксильной группы анионом анилина и гидросиламина с образованием соответственно гидразинов и азосоединения. Для всех стадий установленного механизма впервые экспериментально определены кинетические и термодинамические параметры. На основании экспериментальных данных и результатов неэмпирических квантовохимических расчетов разработана теоретическая модель реакции разрыва связи N-O в ароматических гидросиламинах.

Новизна результатов обусловлена комплексным использованием современных экспериментальных (циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия, кулонометрия) и теоретических (квантовохимические расчеты в рамках теории функционала плотности, численное моделирование функций отклика) методов. Комплексный подход позволил не только установить общий механизм процесса электровосстановления N-арилгидросиламинов, но и выявить связь кинетических и термодинамических параметров ключевых стадий с электронной структурой реагентов.

Ряд полученных результатов являются пионерскими и не уступают мировому уровню. К их числу относится установление наличия в механизме электровосстановления N-нитрофенилгидросиламина двух, упомянутых выше, реакций нуклеофильного замещения, конкуренция которых зависит от условий проведения электролиза. Реакция образования производных гидразина доминирует в условиях полубесконечной диффузии деполяризатора (т.е. в условиях электроаналитических методов), а реакция образования азосоединения в условиях принудительной конвекции (электролиз при контролируемом потенциале).

Полученные результаты могут быть использованы в различных областях физической химии, в частности при решении вопросов масштабируемости электрохимических процессов, а также при разработке новых методов синтеза, включающих реакции восстановления нитросоединений, ключевой стадией которых является образование гидросиламинов.