

УДК 543.252

ПОЛЯРОГРАФИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ — ПРОИЗВОДНЫХ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

С. Г. Майрановский

Описано электрохимическое поведение большого числа элементоорганических производных, содержащих непереходный элемент. Рассмотрен механизм электродных процессов и влияние на него условий проведения электролиза, главным образом на ртутном капающем электроде.

Библиография — 156 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Ртутьорганические соединения	604
II. Магнийорганические соединения	612
III. Производные алюминия	614
IV. Соединения бора	614
V. Соединения таллия	616
VI. Производные элементов IV группы. Подгруппа кремния	619
VII. Производные фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута	629

Полярография довольно широко используется при изучении элементоорганических соединений. Тем не менее до сих пор отсутствуют работы, в которых были бы собраны воедино имеющиеся в литературе данные. В настоящем обзоре сделана попытка весьма коротко обобщить и систематизировать результаты многочисленных исследований производных непереходных элементов.

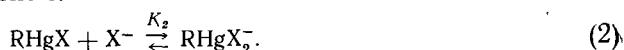
I. РТУТЬОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Эти соединения представляют для полярографии особый интерес, так как они могут образовываться при взаимодействии со ртутью некоторых деполяризаторов (например, галогенпроизводных, серусодержащих соединений, некоторых альдегидов и кетонов), а также промежуточных и конечных продуктов электродных процессов, например при восстановлении иодониевых солей¹. Образование ртутьорганических соединений, если оно протекает достаточно быстро, существенно изменяет характер и механизм электродного процесса, поэтому при изучении электродных процессов необходимо всегда иметь это в виду.

Впервые подробно поведение арилмеркуриевых солей RHgX изучено в^{2, 3}. Было найдено, что в 50%-ных водно-этанольных растворах на поляграммах наблюдаются две одноэлектронные волны, причем на $E_{\frac{1}{2}}$ первой волны заметное влияние оказывает природа аниона X^- ^{2, 4}. Ртутьорганические соли способны диссоциировать^{5, 6}:



а если в растворе содержится электролит, содержащий тот же анион X^- , то образуются комплексы:



Восстановление катиона RHg^+ протекает обратимо⁴:

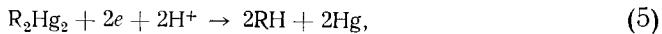


Образовавшийся радикал RHg^\cdot , димеризуясь, дает весьма неустойчивую «органическую каломель» R_2Hg_2 . Предположение об образовании органической каломели^{7, 8} было высказано после всестороннего обсуждения возможностей протекания реакции электровосстановления ртутьорганических солей. Образование такой каломели доказано на основании хронопотенциометрических исследований⁹, в частности, установления природы продуктов взаимодействия ртутьорганических солей между собой и с металлической ртутью, между различными дизамещенными ртутями^{10, 11}, а также изучения продуктов совместного восстановления двух разных ртутьорганических солей и восстановления соли на электроде, покрытом адсорбированным симметричным ртутьорганическим соединением¹⁰⁻¹².

Органическая каломель довольно быстро путем диспропорционирования (которое, по-видимому, является обратимым^{10, 13}) превращается в симметричное ртутьорганическое соединение:



Органическая каломель необратимо восстанавливается на электроде^{2, 10, 14-16}:



чему соответствует вторая волна на полярограммах ртутьорганических солей.

Не исключена возможность, что образование органической каломели может происходить и по так называемому «механизму электрохимической десорбции», когда образовавшийся на электроде радикал взаимодействует с исходным веществом и одновременно принимает с электрода второй электрон, а также, правда, с меньшей вероятностью, и по «гидридному» механизму, при котором продукт присоединения при потенциале первой волны двух электронов к исходному ртутьорганическому катиону RHg^+ взаимодействует с исходным катионом RHg^+ ¹³.

Время жизни органической каломели R_2Hg_2 (до ее диспропорционирования по реакции (4)) понижается в ряду¹² изменения природы R: $C_2H_5 > \text{цикло-}C_5H_9 > n-C_3H_7 > \text{изо-}C_3H_7 \approx n-C_5H_{11} \gg \text{мезитил} > \beta\text{-нафтил} > C_6H_5 \gg CH_2=CH$. Установлено, что ни органическая каломель $(RHg)_2$, ни асимметричная каломель $ArHgHgAlk$ не могут диссоциировать на свободные радикалы¹³.

Обратимый характер переноса первого электрона и сопутствующие ему химические реакции обусловливают особенности формы первой волны и влияния на ее параметры различных факторов^{4, 15}. Так, если X не является галогеном, то в отсутствие ионов галогенов в растворе форма первой волны описывается⁴ уравнением обратимого одноэлектронного процесса с последующим быстрым бимолекулярным взаимодействием электродных продуктов в приэлектродном слое раствора¹⁶:

$$E = \epsilon_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i^{2/3}}{i_d - i}, \quad (6)$$

где ϵ_0 — не зависящий от концентрации¹⁶ так называемый характеристический потенциал.

При восстановлении $RHgX$, где X — галоген, в отсутствие галогенионов в растворе ионы галогена возникают у электродной поверхности в результате электродного процесса (реакция (1)), причем их при-

электродная концентрация тем выше, чем больше сила тока. Образовавшиеся ионы галогена реагируют с исходной солью RHgX по реакции (2), что приводит к смещению потенциала к более отрицательным величинам, подобно тому как это имеет место в случае объемных катализических волн в небуферных средах, когда в результате процесса возникают ионы OH⁻, при условии, что высота волны еще пропорциональна концентрации катализатора¹⁶. Форма волны в обоих этих случаях описывается выражением

$$E = \text{const} - \frac{RT}{F} \ln K_2 - \frac{RT}{F} \ln \frac{i^{3/2}}{i_{\text{пр.}} - i},$$

причем с увеличением концентрации деполяризатора в 10 раз E_{η_2} волны становится отрицательнее на 40 мв.

При съемке полярограмм галогенной ртутьорганической соли в растворе, содержащем избыток этого галогенного иона, форма волны вследствие протекания реакции (2), подобно случаю объемных катализических волн в буферных растворах, описывается уравнением (6), причем величина ϵ_0 становится отрицательнее с ростом концентрации галогена в растворе⁴. Для этилмеркургалогенов E_{η_2} первой волны становится отрицательнее в ряду производных Cl \rightarrow Br \rightarrow I.

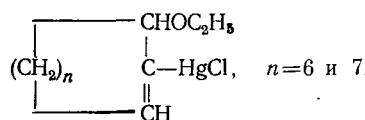
На примере первой обратимой волны восстановления 3-пиридилмеркурацетата показано¹⁵, что ее E_{η_2} потенциал, в соответствии с теорией Коутецкого и Гануша¹⁷ для обратимого процесса с последующей быстрой димеризацией электродных продуктов, становится менее отрицательным с ростом периода капания электрода и с увеличением концентрации деполяризатора. Точно так же, в соответствии с теорией¹⁸ необратимых электродных процессов, для которых скорость переноса электрона конкурирует с бимолекулярной реакцией вступающих в электрохимическую реакцию частиц, E_{η_2} второй волны становится отрицательнее с ростом концентрации деполяризатора¹⁵; правда, в случае ртутьорганических солей наблюдается дополнительный сдвиг E_{η_2} , обусловленный ингибирированием процесса адсорбированными продуктами реакции.

Природа радикала R влияет на легкость восстановления, причем характеристический потенциал ϵ_0 (или E_{η_2}) становится менее отрицательным с понижением кислотности рK_a соответствующего углеводорода RH¹⁹. Однако линейной связи между этими величинами нет. В диметилформамиде (ДМФ) на фоне 0,1 N (C₂H₅)₄NClO₄ для перхлоратов соответствующих ртутьорганических солей ϵ_0 первых волн равны¹⁹ для разных R: CH₃—0,612; C₂H₅—0,594, n-C₃H₇—0,613; n-C₅H₁₁—0,535; C₆H₅—0,544, C₆H₅CH₂—0,370 в (нас. к. э.) при 25° С.

У производных фенилрутных солей адсорбируются на электроде не только катионы исходных соединений, но и свободные радикалы, образующиеся при переносе на них электрона²⁰. Димеризация радикалов при этом носит поверхностный характер, т. е. радикалы димеризуются, находясь в адсорбированном на электроде состоянии. Волна в этом случае описывается не уравнением (6), но подобным ему выражением, в котором ток в числителе под знаком логарифма берется в степени 1/2²¹. Вольтамперометрическим методом с линейно изменяющимся потенциалом и обращением тока определены²⁰ константы скорости поверхностной димеризации (или константы скорости образования симметричного соединения, ибо в работе²⁰ предполагается, что образование органической каломели является очень быстрым и обратимым процессом, за которым следует более медленная прямая реакция (4)) свободных радикалов фенилрутти и ряда их производных с заместителями в бензольном

кольце. Для фенилртутных свободных радикалов при 25°C константа скорости поверхности димеризации близка к $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^2/\text{сек} \cdot \text{моль}$. Введение электронооттягивающих заместителей в фенильное кольцо замедляет, а электронодонорных — увеличивает скорость димеризации, причем между логарифмом константы скорости и величиной σ заместителя имеется удовлетворительная корреляция²⁰.

Следует отметить, что в случае очень большого по размерам остатка R в ртутьорганической соли RHgX скорость димеризации свободных радикалов RHg^{\cdot} замедляется настолько, что перестает влиять на полярографические характеристики волн; такое положение, по-видимому, имеет место, согласно данным²², при восстановлении *цис-2-хлормеркуро-3-этоксициклоундекена* и соответствующего циклоденена:



Эти соединения в 50%-ном водном диоксане дают по две волны — восстановление до свободного радикала, который далее восстанавливается с отщеплением металлической ртути. Первая волна имеет обратимый характер, ее форма описывается обычным уравнением для обратимых волн (Гейровского — Ильковича), с числом переносимых электронов, равным 1; ее E_{η} не зависит от концентрации деполяризатора в растворе; оба эти фактора позволяют сделать вывод об отсутствии быстрой димеризации радикалов. При электролизе раствора этих соединений в ДМФ при температуре жидкого азота он приобретает глубокую желтую окраску, сохраняющуюся длительное время; однако при повышении температуры до комнатной окраска, свойственная свободным радикалам, исчезает через несколько минут²². Последнее обстоятельство также свидетельствует о сравнительной устойчивости получаемых радикалов. Вторая волна на полярограммах этих соединений необратима, ее E_{η} становится отрицательнее с ростом концентрации деполяризатора. Значения E_{η} обеих волн зависят от pH. Следует отметить, что хотя авторы²² говорят о диффузионной природе обеих волн, тем не менее первая волна заметно ниже второй ($i'_{\text{пр}}/i''_{\text{пр}} \approx 2/3$) и имеет сравнительно высокий температурный коэффициент (увеличивающийся с ростом температуры от 21 до 42°C с 2,2 до $3,8\% \cdot \text{град}^{-1}$). По-видимому, первая волна имеет частично кинетическое ограничение.

В тех же условиях изучены²³ также *транс-2-хлормеркуро-3-метоксициклоундекен* и *-циклогидиен* ($n=8$ и 10 в приведенной выше общей формуле, в которой этоксильная группа заменена на метоксильную); они дают по две одноэлектронные волны, $i_{\text{пр}}$, которых не зависит, а E_{η} — зависит от pH. Первая волна обратима, вторая — необратима; на первой стадии процесса возникают свободные радикалы, которые либо димеризуются, либо, принимая второй электрон, выделяют ртуть и образуют ненасыщенное соединение. Отмечено, что переход от *цис*-изомеров к *транс*- и увеличение размеров цикла приводят к сдвигу E_{η} обеих волн к менее отрицательным потенциалам²³. Величины E_{η} первых волн замещенных в ядре броммеркурфенилацетатов не коррелируют с σ -константами Гаммета²⁴. Подобная корреляция между E_{η} первых волн и характером заместителя отсутствует и у других α -оксомеркургалогенных солей²⁴.

Фторалифатические ртутьорганические соли дают две волны восстановления $\text{C}-\text{Hg}$ -связи, однако в некоторых случаях в

процессе участвует больше двух электронов, по-видимому, вследствие электрохимического расщепления С—F-связи¹⁴.

Перфторфенилмеркурбромид в 30%-ном водном метаноле на фоне 1 M перхлората натрия дает две волны, $E_{1/2}$, которых (при концентрации деполяризатора $2 \cdot 10^{-4} M$) равны соответственно $-0,02$ и $-0,31$ в (относительно водного нас. к. э.). Гальваностатически показано, что на первой стадии восстановления образуется перфтордифенилртуть, способная образовывать на электроде до десяти адсорбированных слоев²⁵.

Хлорид и ацетат 3-пиридилртути¹⁵ в водных буферных растворах дают по две одноэлектронные диффузионные волны восстановления (из них первая — обратимая), $E_{1/2}$, которых с ростом pH выше 5,0 становится отрицательнее (при pH 4 значения $E_{1/2}$ волны, независимо от природы аниона, равны соответственно 0,0 и $-0,37$ в); волны искажены адсорбцией продуктов реакции, вследствие чего на полярограммах обнаруживается гистерезис¹⁵.

2-(Пиперидино)-этилмеркурхлорид и 2-(диэтиламино)-этилмеркурхлорид восстанавливаются в две одноэлектронные стадии (их $E_{1/2}$ в 50%-ном водном этаноле равны $-0,345$ и $-0,70$ в для первого вещества и $-0,35$ и $-0,62$ в — для второго); в ДМФ значения $E_{1/2}$ волны заметно отрицательнее²⁶. Продуктами восстановления являются: на первой стадии — симметричное дизамешенное ртуть, на второй — вторичный амин (пиперидин или диэтиламин соответственно) и этилен; третичные амины в продуктах электролиза обнаружены лишь в виде следов²⁶.

2-Тиенилмеркурхлорид¹⁵ в буферных растворах дает две одноэлектронные волны (при pH < 8 первая волна скрыта током анодного растворения ртути); $E_{1/2}$ волн становится отрицательнее с ростом pH; при pH > 9 значение $E_{1/2}$ второй волны перестает зависеть от pH, ее $E_{1/2} = -0,86$ в (нас. к. э.); первая волна имеет обратимый характер, на ее $E_{1/2}$ влияет последующая димеризация электродных продуктов.

2-Ацетил-5-тиенилмеркурбромид в 30%-ном водном диметилформамиде на фоне 1 M перхлората натрия дает три волны восстановления, из которых первые две (с $E_{1/2} = -0,06$ и $-0,73$ в (нас. к. э.)) одноэлектронные диффузионные волны отвечают восстановлению ртуть-органической части молекулы, а третья — восстановление кетогруппы образующегося в результате первых двух процессов ацетилтиофена²⁷. При гальваностатическом изучении броммеркурацетилтиофена обнаружено, что он образует полислои при адсорбции на поверхности ртутного электрода.

Подобно другим органомеркуриевым солям ведут себя при полярографировании и продукты присоединения ртутных(II) солей к олефинам в метаноле, типа RCH(OCH₃)CH₂HgX (где X — кислотный остаток): они дают на полярограммах две волны восстановления, из них первая имеет обратимый характер и отвечает образованию адсорбирующегося на ртуть радикала R'Hg[·] ($E_{1/2}$ этой волны не зависит от pH, но зависит от природы аниона), вторая — необратимому восстановлению радикала (или «каломели») до R'H с освобождением Hg⁰²⁸.

Соли меркурэтанола (хлориды или ацетаты) XHgC₂H₄OH в нейтральных или щелочных буферных растворах дают две не зависящие от pH одноэлектронные диффузионные волны с $E_{1/2} = -0,45$ и $-1,10$ в (для хлорида) и $-0,63$ и $-1,30$ в (для ацетата); при подкислении растворов высота первой волны возрастает за счет убыли второй, так что при pH < 5 остается одна двухэлектронная волна²⁹. Препартивный электролиз при потенциалах, отвечающих первой волне, дает симметричное соединение дизетанолртуть³⁰, при потенциалах второй волны

образуются этиловый спирт и этилен, причем доля этанола возрастает при подщелачивании раствора; в кислых же растворах выход этилена приближается к 100%²⁹. Возможно, что образование этанола обусловлено восстановлением возникающей при электролизе симметричной диэтанолртути³⁰.

2 - Хлормеркур-3,3,3-трифторметанол-1 и его простые эфиры $\text{CF}_3\text{CH}(\text{HgCl})\text{CH}_2\text{OR}$ в 80%-ном этаноле на фоне 0,1 N KCl дают по две одноэлектронные диффузионные волны (для R=H значения $E_{1/2}$ равны соответственно $-0,37$ и $-0,080$ в (нас. к. э.)). При подкислении раствора первая волна растет за счет убыли второй, так что в кислой среде имеется лишь одна вторая волна с $E_{1/2} = -0,37$ в³¹. При электролизе в кислой среде при потенциале первой волны происходит протонизация промежуточно образующегося радикала с дальнейшим переносом второго электрона, в результате которого рвется эфирная связь и образуется олефин $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$; при потенциале второй волны в нейтральных или щелочных средах происходит разрыв C—Hg- и C—F-связей с образованием дифтораллилового спирта (или его эфира) $\text{CF}_2=\text{CHCH}_2\text{OR}$ ³¹.

o-Оксифенилмеркурхлорид в водных буферных растворах дает на полярограммах две обычные одноэлектронные диффузионные волны. Однако на фоне буфера, содержащего азотную кислоту (0,05 M $\text{HNO}_3 + 0,45 \text{ NaNO}_3$), вследствие очень низкой растворимости промежуточного продукта, образующегося на электроде в результате переноса первого электрона, наблюдается необычный характер волн³²: $E_{1/2}$ первой волны с ростом концентрации деполяризатора становится отрицательнее из-за торможения процесса продуктом реакции, а у второй волны ток в нижней ее части не зависит от концентрации деполяризатора, а верхняя часть имеет почти прямоугольную форму, т. е. поднимающаяся часть волны резко, под углом переходит в площадку предельного тока. Отсутствие зависимости тока нижней части волны от концентрации исходного вещества объясняется^{33, 34} постоянной поверхностью концентраций вступающего в реакцию соединения, обусловленной его высокой адсорбируемостью и очень низкой растворимостью. Выведены³² уравнения для форм обеих волн и зависимости $E_{1/2}$ первой волны от концентрации деполяризатора, которые правильно передают особенности волн восстановления *o*-оксифенилмеркурхлорида в азотокислом растворе.

Как и обычные ртутьорганические соли, восстанавливаются соли ферроцилртути, а также ртутные соли циклопентадиенилтрикарбониллов марганца и рения³⁵; правда, четкие двухступенчатые — каждая отвечает переносу одного электрона — волны восстановления (по ртути) удается получить лишь в 90%-ном диоксане на фоне 0,1 M перхлората тетраэтиламмония (в этих условиях ферроцен, а также атомы марганца и рения указанных соединений в электродный процесс не вступают); карборанилртутная соль в той же среде дает две двухэлектронные волны: первая отвечает восстановлению до Hg^0 и карборана, вторая — восстановлению последнего. Как и следовало ожидать, введение заместителей в кольцо ферроцена вызывает изменение $E_{1/2}$ обеих волн на полярограммах ферроцилмеркурхлорида, однако сдвиг $E_{1/2}$ очень мал³⁵, что согласуется с низкой проводимостью индукционного эффекта из одного ферроценового кольца в другое.

В последнее время показано³⁶, что перенос первого электрона в зависимости от условий может протекать как обратимо, так и необратимо: аллилмеркур- и фенилмеркулгалогенные соли в системе этанол — вода (1 : 1) и этанол — бензол (1 : 1) дают обратимые волны, тогда как в без-

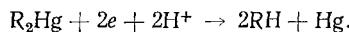
водных диметилформамиде и ацетонитриле первые волны необратимы и их $E_{\frac{1}{2}}$ не зависят от природы галогена соли.

Вторые волны восстановления на полярограммах ртутьорганических солей, как уже отмечалось, отвечают восстановлению «органической каломели» по реакции (5). Величина $E_{\frac{1}{2}}$ этих волн часто зависит от pH в кислой среде и не зависит — в щелочной². При этом, учитывая возможность протекания обратимой реакции диспропорционирования (4), следовало бы ожидать, что образовавшиеся по этой реакции симметричные ртутьорганические соединения R_2Hg должны восстанавливаться при тех же потенциалах, что и радикалы RHg^{\cdot} . Однако в действительности волны симметричных ртутьорганических соединений обычно расположены при более отрицательных потенциалах, чем волны R_2Hg_2 . Наличие отдельных волн R_2Hg_2 и R_2Hg^{\cdot} обусловлено сравнительно невысокой скоростью установления равновесия (4).

Следует отметить, что различие между значениями $E_{\frac{1}{2}}$ волн восстановления HgR_2 и RHg^{\cdot} тем меньше, чем ниже абсолютная величина $E_{\frac{1}{2}}$ волны HgR_2 ³⁵. Если ртутьорганическая соль восстанавливается очень легко, то различие между величинами $E_{\frac{1}{2}}$ первой и второй волн становится малым, так что иногда (как, например, в случае солей карбонаилртути) обе волны сливаются в одну двухэлектронную волну³⁵.

Между $E_{\frac{1}{2}}$ второй волны восстановления $RHgX$ и сродством радикала R^{\cdot} к электрону имеется линейная зависимость, что позволяет оценивать сродство радикала к электрону из полярографических данных³⁵.

Симметричные ртутьорганические соединения восстанавливаются необратимо с потреблением двух электронов в одной стадии³⁷.



На величину $E_{\frac{1}{2}}$ волны pH раствора, как правило, не влияет; подобное влияние, т. е. предшествующая протонизация, имеет место лишь в случае, когда у R имеются основные группы (например, карбонильная).

В некоторых случаях адсорбированное на ртутном электроде симметричное соединение достаточно быстро взаимодействует со ртутью, образуя свободные радикалы RHg^{\cdot} или органическую каломель⁹, которые восстанавливаются при менее отрицательных потенциалах; в этом случае на полярограммах наблюдаются две волны, причем вторая из них отвечает восстановлению не прореагировавшего **со ртутью симметричного соединения**⁹.

Легкость восстановления R_2Hg зависит от полярности связи R—Hg: чем полярнее эта связь, тем легче происходит восстановление³⁷. Наиболее легко протекает восстановление α -оксортутьорганических соединений. Так, например, для волны восстановления $Hg(C_6H_5CHCOOC_2H_5)_2$ в 50%-ном водном метаноле на фоне 0,1 M $NaBF_4$ значение $E_{\frac{1}{2}} = -0,36$ в (нас. к. э.), тогда как для дибензилртути в тех же условиях $E_{\frac{1}{2}} = -1,64$ в³⁷. Дифенилртуть в ДМФ на фоне 0,1 M перхлората тетраэтиламмония дает волну с $E_{\frac{1}{2}} = -2,21$ в (относительно 0,1 M Et_4NI/Hg_2I_2 в ДМФ).

Наиболее положительное значение $E_{\frac{1}{2}}$, равное $-0,18$ в (нас. к. э.), получено для волны восстановления дицианида ртути в воде, причем в отличие от других симметричных ртутьорганических соединений волна имеет обратимый характер³⁸. Диферроценилртуть, наоборот, восстанавливается при крайне отрицательных потенциалах (в ДМФ на фоне 0,1 M перхлората тетрабутиламмония $E_{\frac{1}{2}} \approx -2,68$ в относительно водного нас. к. э.)³⁵.

Дифенилртуть в диметоксистане на фоне перхлората тетрабутиламмония дает волну с $E_{\eta_2} = -3,32$ в (относительно $\text{Ag}/\text{AgClO}_4 \cdot 1 \cdot 10^{-3} M$ электрода); в тех же условиях E_{η_2} волн восстановления перхлордифенилртути и перфтордифенилртути равны соответственно $-2,63$ и $-1,81$ в¹⁴.

На полярограммах перфтордифенилртути²⁵ в 30%-ном водном метаноле на фоне 1 M NaClO_4 имеется одна диффузионная двухэлектронная волна, значение E_{η_2} которой не зависит от рН и равно $-1,06$ в (нас. к. э.). При гальваностатическом восстановлении полислоев адсорбированной на ртутном электроде перфтордифенилртути при малых плотностях тока имеется лишь одна задержка, при больших — две: первая отвечает восстановлению из первого слоя, вторая — из остальных²⁵. Перфтордифенилртуть использовалась в качестве модельного соединения для изучения влияния строения двойного электрического слоя на восстановление адсорбированного деполяризатора³⁹, а также влияния частичной десорбции деполяризатора на емкостном участке кривой заряжения при гальваностатическом восстановлении вещества, адсорбированного на поверхности висящей ртутной капли⁴⁰.

бис-(2-Ацетилтиенил-5)ртуть в 30%-ном водном диметилформамиде на фоне, 1,0 M перхлората натрия дает две волны, из которых первая (с $E_{\eta_2} = -1,29$ в) отвечает разрыву связей C—Hg, а вторая — восстановлению образовавшегося ацетилтиофена²⁷.

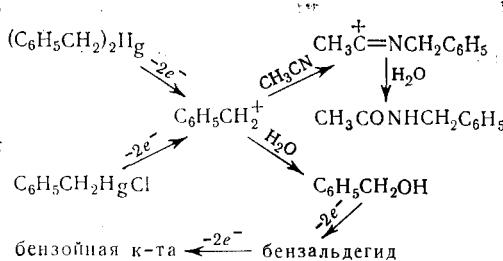
бис-(2,5-Дифенил-1,3-оксазол-4-ил)ртуть в ДМФ на платиновом покоющимся дисковом электроде при линейном изменении потенциала дает на вольтамперограммах три пика восстановления⁴¹. Потенциал первого пика $E_p = -1,96$ в (нас. к. э.) при скорости изменения потенциала V , равной 20 мв/сек, сдвигается в катодную сторону при увеличении V , что указывает на необратимую химическую реакцию, следующую за обратимым переносом электрона. Значение отношения тока пика к V^{η_2} увеличивается с ростом V ; это характерно для процесса со слабой адсорбцией деполяризатора⁴². Первый пик отвечает разрыву C—Hg-связей, два других — восстановлению образовавшегося производного оксазолина, не содержащего ртути.

бис-2-(Пиперидино)-этилртуть в 50%-ном водном этиловом спирте восстанавливается до пиперидина ($E_{\eta_2} = -1,5$ в), но не дает волн восстановления в ДМФ²⁸.

Для различных ртутьорганических соединений сильно различаются величины наклонов волн (т. е. величины находимого из опыта кажущегося коэффициента переноса $\alpha_{\text{эксп.}}$). Это одна из причин отсутствия строгой корреляции между E_{η_2} и значениями σ Тафта (или Гаммета) заместителей. Однако для производных дифенилртути с различными заместителями в кольце (когда величина $\alpha_{\text{эксп.}}$ сохраняется приблизительно постоянной) довольно хорошо соблюдается корреляционное уравнение $E_{\eta_2} = 2\sigma\rho$, где σ — константа Гаммета заместителей, фактор 2 отражает наличие двух групп в обоих бензольных кольцах, $\rho = +0,49$ в³⁷. Хорошая корреляция наблюдается также между произведением $\alpha_{\text{эксп.}} \cdot E_{\eta_2}$ и величинами кислотной диссоциации р K_a углеводородов RH, образованных радикалами R^{19, 37}, на основании чего предложена шкала кислотности CH-кислот насыщенных ароматических и непредельных углеводородов, полифторированных и карбонилсодержащих соединений, баренов и некоторых других соединений⁴³. Следует, однако, отметить, что по данным⁴⁴ с р K_a CH-кислот лучше коррелируют величины E_{η_2} , а не произведения $\alpha_{\text{эксп.}} \cdot E_{\eta_2}$; в работе⁴⁴ оценены величины р K_a ферроцена, а также цикlopентадиенилтрикарбонилов марганца и рения.

Полярографический метод был успешно применен для изучения кинетики и равновесий при взаимодействии дифенилртути с дицианртутью, *бис*-(трихлорметил) ртутью и *бис*-фенилацетиленидом ртути⁴⁵, а также дифенил- и ди-*p*-анизилртути с некоторыми карбонилсодержащими симметричными ртутьорганическими соединениями в растворе ДМФ⁴⁶.

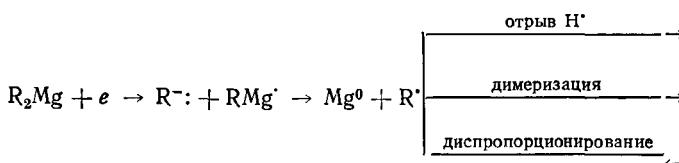
Ртутьорганические соединения на врачающемся Pt-аноде в CH_3CN на фоне $0,1 \text{ M NaClO}_4$ при наложении линейно-изменяющегося потенциала дают четкие волны окисления, $E_{p/2}$ которых (при $V=20 \text{ в/сек}$) равны: 1,28 (*n*-пропилмеркурхлорид), 1,53 (бензилмеркурхлорид), 1,58 (дибензилртуть), 1,95 (фенилмеркуртетрафторборат), 1,84 (дифенилртуть) (относительно Ag в $0,01 \text{ N AgClO}_4$). Волны полностью необратимы. На основании результатов препаративного электролиза в CH_3CN и $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$ (10%) предложены следующие схемы процессов:



т. е. на первой стадии всегда происходит разрыв C—Hg-связи и образуется карбониевый катион. Отмечено, что в присутствии воды на процесс оказывают влияние анионы фона⁴⁷.

II. МАГНИИОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Диалкилмагниевые производные R_2Mg в растворах диметоксиэтана дают анодные волны окисления с $n=2$ (продуктами являются R_2Hg и Mg^{2+}), но не восстанавливаются; волны восстановления (с $n=1$) наблюдаются лишь в том случае, когда R образует сравнительно устойчивый карбанион⁴⁸. Величины $E_{1/2}$ для волн восстановления (относительно $10^{-3} \text{ M AgClO}_4/\text{Ag-электрода}$) для R=бензил, аллил и циклопентадиенил равны соответственно $-2,74$; $-2,65$ и $-2,50 \text{ в}$. Механизм процесса может быть записан в виде⁴⁸



Гриньяровские реактивы $RMgX$, «натуральные» или «синтетические», т. е. смесь $R_2Mg + MgX_2$ (если $R \neq \text{CH}_3$), дают по две волны восстановления (с $R=\text{CH}_3$ — одну волну): кулонометрический электролиз на площадке тока как первой, так и второй волны дает $n=1$, причем потенциал $E_{1/2}$ первой волны близок к $E_{1/2} \text{ MgX}_2$ ($-2,47 \text{ в}$), для второй волны $E_{1/2} = -2,70 \div -2,80 \text{ в}$. Сделана попытка объяснить⁴⁸ механизм процесса на основании предположения о быстром установлении равновесия Шленка:



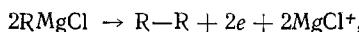
и о восстановлении на первой стадии MgX_2 .

Система гриньяровский реагент — диэтиловый эфир на Mg-электроде при гальваностатическом импульсном изучении (с обращением тока) указывает на протекание как катодных (образование Mg^0), так и анодных (растворение Mg^0) процессов; введение в раствор кислорода, ацетона или этилбромида изменяет форму кривых⁴⁹.

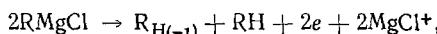
Гриньяровские реагенты в эфире и тетрагидрофуране (ТГФ) при восстановлении на катоде из блестящей Pt дают металлический Mg, а при анодном окислении — парафиновые и этиленовые углеводороды⁵⁰.

В растворах ТГФ на вращающихся электродах из платинированной и гладкой платины, а также из золота снимались поляризационные кривые окисления⁵¹ алкилмагнийхлоридов; концентрации деполяризаторов брались довольно высокими ($0,2$ — $0,6\text{ M}$), что обеспечивало достаточную электропроводность раствора без добавления индифферентного электролита. Наиболее легко окисление протекает на платинированной платине, несколько труднее — на золотом электроде и наиболее трудно — на гладкой платине. По уменьшению легкости окисления производные Гриньара, содержащие различные радикалы, располагаются в ряд: трет-бутил->>этан->изопропил, винил->*n*-бутил->метил->фенил. На фоне этих гриньяровских реагентов в ТГФ вольтамперометрически на вращающихся электродах из Pt и Au прослеживалось течение восстановления этими реагентами нафтацена (в концентрациях $5 \cdot 10^{-6}$ и $5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$) до анион-радикала. Установлено, что последовательность уменьшения легкости окисления RMgCl совпадает с рядом понижения их способности восстанавливать углеводороды⁵¹.

Вольтамперограммы на вращающемся платинированном платиновом электроде в атмосфере аргона и смеси аргона с водородом при разных давлениях водорода (т. е. на водородном электроде) в ТГФ на фоне перхлоратов лития и тетрабутиламмония и в отсутствие фона — для высоких концентраций деполяризаторов — снимались для ряда реагентов Гриньара и дизамещенных магнийорганических соединений⁵². При окислении реагентов Гриньара процессы могут быть описаны общими уравнениями

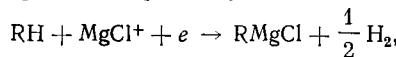


или

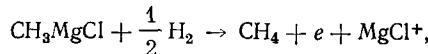


т. е. с димеризацией и дисмутацией образующихся радикалов соответственно ($\text{R}_{\text{H}(-1)}$ означает олефин, образовавшийся из R).

При катодной поляризации электрода в атмосфере аргона наблюдается ток, отвечающий, вероятно, процессу



причем RH образуется вследствие разложения RMgCl следами влаги⁵². При введении в раствор водорода появляется четкая анодная волна, высота которой растет при увеличении парциального давления водорода; для CH_3MgCl эта волна отвечает, по-видимому, процессу



т. е. окислению водорода, катализируемому реагентом Гриньара (концентрация последнего намного больше, чем водорода), так что высота волны отвечает диффузионному току по растворенному водороду. Эта анодная волна, вместе с катодной волной катализируемого MgCl^+ восстановления метана, отвечает редокс-системе; потенциал нулевого тока в этой системе на водородном электроде соответствует равновесному по-

тенциалу системы. Величина этого потенциала при прочих равных условиях зависит от основности реагента Гриньара (или, учитывая равновесие Шленка, — см. уравнение (7) — R_2Mg), что в свою очередь, позволило по вольтамперометрическим кривым на водородном электроде количественно определить основность ряда реагентов Гриньара⁵². Установлено, что основность $RMgCl$ несколько выше, чем $RMgBr$. Показано также, что в ТГФ в известной мере имеет место диссоциация $RMgX$ на RMg^+ и X^- ⁵².

В ТГФ на фоне 0,25 M $(C_4H_9)_4NClO_4$ на Pb-аноде диэтилмагний и этилмагнийбромид дают очень четкие волны окисления с $E_{1/2} = -1,72$ и $-1,73$ в (относительно Ag/0,01 M $AgClO_4$ в ТГФ); высоты волн на порядок ниже диффузионных токов и определяются реакциями со свинцом электрода. Конечным продуктом в обоих случаях является тетраэтилсвинец⁵³. Химическим взаимодействием этих деполяризаторов со свинцом объясняется намного более легкое окисление их на Pb- по сравнению с Pt-анодом⁵³.

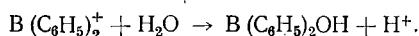
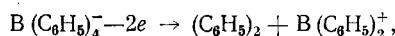
III. ПРОИЗВОДНЫЕ АЛЮМИНИЯ

Тетраэтилалюминат натрия $(C_2H_5)_4AlNa$ в ТГФ на фоне 0,25 M $(C_4H_9)_4NClO_4$ на свинцовом микроэлектроде дает четкую волну окисления с $E_{1/2} = -1,25$ в (относительно Ag/10⁻² M $AgClO_4$ в ТГФ); высота волны ограничена предшествующей химической реакцией взаимодействия деполяризатора и промежуточного продукта со свинцом электрода. Конечными продуктами электроокисления являются триэтилалюминий и тетраэтилсвинец⁵³. Триэтилалюминий в тех же условиях не окисляется на Pb-электроде вплоть до потенциалов растворения свинца $-0,6$ в⁵³.

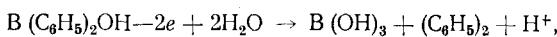
Изопропилат алюминия при высоких концентрациях (до 0,1 M) в абсолютном изопропиловом спирте на фоне LiCl дает на ртутном капельном электроде небольшую кинетическую катодную волну разряда ионов водорода с $E_{1/2} = -1,45$ в (относительно Ag в том же растворе)⁵⁴.

IV. СОЕДИНЕНИЯ БОРА

Тетрафенилборат-ион окисляется из водных растворов на графитовом аноде, давая два пика окисления^{55, 56}. Первый из них отвечает процессу



Эта волна не зависит от pH, и ее потенциал полулука $E_{p/2} = 0,216$ в (относительно нас. NaCl-каломельного электрода). Второй пик отвечает процессу



причем его $E_{p/2}$ зависит от pH⁵⁶

$$E_{p/2} = 0,92 - 0,057 \text{ pH}.$$

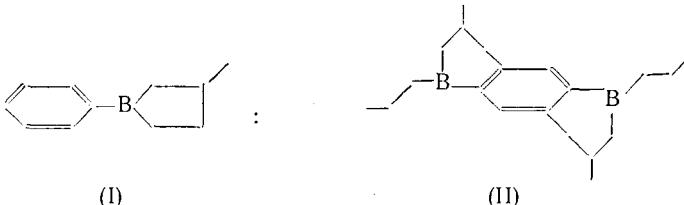
На графитовом аноде две волны получены также в безводных ацетонитриле и диметилформамиде на фоне перхлората лития⁵⁶. На Pt-аноде удается наблюдать лишь одну волну⁵⁷, однако после соответствующей

анодной обработки поверхности Pt-анода на нем также наблюдаются обе волны окисления тетрафенилборат-иона⁵⁸.

1,2-бис-(дифенил) борат-ион дает при вольтамперометрическом окислении одну 2e-волну⁵⁹.

Диалкил(диарил) бор R₂B ведет себя как псевдометаллический ион⁶⁰; его комплексы с ацетилацетоном (AcAc) в моноглиме на фоне (C₄H₉)₄NClO₄ дают необратимые одноэлектронные диффузионные волны с E_{1/2} (относительно 1 mM Ag⁺/Ag-электрода): —2,16 в для B(C≡≡CC₆H₅)₂; —2,40 в для B(C₆H₅)₂; —2,66 в для B(C₂H₅)₂⁶⁰. Электролиз (C₆H₅)₂BAcAc при потенциале —2,48 в дал продукт, который в результате анодного окисления при —0,3 в регенерирует исходное соединение (C₆H₅)₂BAcAc. Комплексы BR₂ с 1,3-дифенил-1,3-пропандионом дают по две одноэлектронных волны с E_{1/2}, равными —1,60 и —2,66 в для (C₂H₅)₂B; —1,90 и 2,80 в для (C₆H₅)₂B⁶⁰.

Метилпроизводные фенилборолана (I) и производные дибориндацена (II)



в сухом ДМФ на фоне 0,1 M иодистого тетрабутиламмония дают одноэлектронные обратимые волны, отвечающие образованию анион-радикалов; их E_{1/2} равны соответственно —1,96 и 1,46 в (относительно ртути на дне ячейки); в тех же условиях E_{1/2} волн нафталина и антрацена равны —1,94 и 1,48 в. Таким образом, введение бора заметно облегчает перенос электрона на π-электронную ароматическую систему⁶¹. На полярограммах дибориндацена имеется также вторая волна восстановления, отвечающая необратимому электродному процессу.

Продукты окисления воздухом или гидролиза указанных соединений — дибутиловый эфир бензольной кислоты C₆H₅B(O₂C₄H₉)₂ и тетрабутиловый эфир p-бензольдиборной кислоты (C₄H₉O)₂BC₆H₅B(O₂C₄H₉)₂ также восстанавливаются в указанных выше условиях полярографирования, E_{1/2} их волн равны —2,02 и —1,93 в соответственно⁶¹.

Барены (карбораны) представляют собой борсодержащие полидирические ароматические системы (B₁₀H₁₀C₂RR'). На фоне 0,1 N перхлората тетраэтиламмония в ДМФ они дают диффузионные волны восстановления, причем для барена (*o*-барена) E_{1/2}=—2,51 в, для необарена (*m*-барена) E_{1/2}=—2,8 в (нас. к. э.)⁶², тогда как *p*-барен не дает волн³⁰. Введение фенила в положении 1 (к атому углерода) заметно облегчает восстановление (для 1-фенил-*o*-барена E_{1/2}=—1,95 в, для 1-фенилнеобарена E_{1/2}=—2,45 в), однако 3-фенил-*o*-барен (E_{1/2}=—2,59 в) восстанавливается труднее, чем *o*-барен⁶². На основании изучения большого числа производных установлено, что в случае *o*-баренов влияние заместителей на E_{1/2} волн проявляется сильнее, чем для *m*-баренов (необаренов)⁶². Следует отметить, что введение метильной группы в положение 1 *o*-барена облегчает его восстановление^{62, 63}.

При восстановлении баренов происходит перенос одного электрона, по-видимому, с образованием анион-радикала⁶³.

С-Галогенпроизводные изомерных баренов дают, как правило, на полярограммах в ДМФ по две волны, из которых первая, от-

вечающая электрохимическому разрыву связи С-галоген, в два раза выше второй волны. Наиболее легко восстанавливаются производные *o*-барена, наиболее трудно — *p*-барена⁶³. В отличие от галогенных производных бензола и бензила 1-хлорметил- и 1-бромметил-*o*-барены (их $E_{1/2} = -2,03$ и $-1,21$ в (нас. к. э.) восстанавливаются труднее, чем 1-хлор- и 1-бромбарен соответственно ($-1,19$ и $-0,56$ в)⁶³. 1,12-дигалоген-*p*-барены дают по две 2e-волны отщепления галогена⁶³.

При переходе от иод- к бром- и хлор-С-производным баренов значения $E_{1/2}$ становятся отрицательнее; так, например, для 1-галогенипроизводных *p*-барена $E_{1/2}$ в ДМФ на фоне перхлората тетраадециламмония равны соответственно $-0,53$; $-0,99$ и $-2,14$ в (нас. к. э.)⁶⁴. Интересно, что эти соединения не восстанавливаются на платиновом электроде.

Очень важно отметить, что В-галогенпроизводные баренов восстанавливаются очень трудно, причем $E_{1/2}$ почти не зависит от природы галогена: так, для 10-галоген-*o*-баренов в ДМФ на фоне 0,1 M $(C_4H_9)_4NBr$ значения $E_{1/2}$ близки к $-2,18$ в (нас. к. э.)⁶⁴.

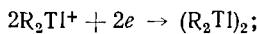
Бис-о--Баренилртуть и *бис-т-*-баренилртуть и их производные дают волны восстановления в ДМФ, причем $E_{1/2}$ этих волн были использованы⁶⁵ для оценки кислотности связей С—Н соответствующих производных *o*- и *t*-баренов. Для этой же цели ряд производных *бис-*(*o*-, *m*- и *p*)-баренилрутти исследован полярографически в разных растворителях⁶⁶.

Карбрафосфораны восстанавливаются несколько легче карбонанов, причем, как и у последних, легкость восстановления уменьшается в ряду изомеров *o*-, *m*- и *p*-⁶⁷. У *o*-карбафосфоборана в ДМФ на фоне 0,1 M $(C_2H_9)_4NClO_4$ величина $E_{1/2} = -2,30$ в (нас. к. э.).

У карбаарсаборанов $E_{1/2}$ становится отрицательнее в последовательности *m*-, *p*-, *o*- . На полярограмме *o*-изомера перед основной волной имеется горбообразная предволна; *m*- и *p*-карбаарсабораны восстанавливаются несколько легче соответствующих изомеров карбафосфоборанов⁶⁷.

V. СОЕДИНЕНИЯ ТАЛЛИЯ

Диалкилталлийбромиды R_2TlBr в 30%-ном водном растворе изопропилового спирта, забуференном до pH 7, при $R = n\text{-}C_3H_7$ и $n\text{-}C_4H_9$ дают на полярограммах по три приблизительно одинаковых по высоте волны, из которых первая и третья имеют диффузионную природу; перед первой волной наблюдается адсорбционная предволна⁶⁸. Первая волна отвечает процессу



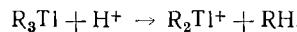
для $R = C_3H_7$ значение $E_{1/2} = -0,922$ в, для $R = C_4H_9$ значение $E_{1/2} = -0,895$ в. Диэтилталлийбромид, в отличие от его гомологов, не дает на полярограммах предволны, а его первая волна ($E_{1/2} = -1,000$ в) отвечает переносу двух электронов, по-видимому, с образованием $C_2H_5Tl(I)$ ⁶⁸.

В водных буферных растворах Бриттон—Робинсона с $pH < 7$ диалкилталлийбромиды дают четкую одноступенчатую волну, $E_{1/2}$ которой не зависит от pH и становится положительнее с ростом алкильной цепи: от $-1,07$ в для CH_3 до $-0,92$ в для $n\text{-}C_5H_{11}$. При $pH > 7$ наблюдается вторая волна, приписанная восстановлению продуктов гидролиза⁶⁹.

В ДМФ диалкилталлийбромиды дают четыре катодных волны; при добавлении в раствор фенола (как донора протонов) третья и четвертая

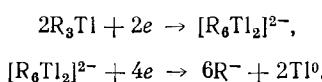
волны становятся положительнее; в избытке донора протонов наблюдаются лишь две волны, высоты которых относятся между собой как 1 : 2, что отвечает восстановлению до R_2Tl^{\cdot} и далее до Tl^0 соответственно⁶⁹.

В отсутствие доноров протонов первичный продукт одноэлектронного восстановления R_2Tl^{\cdot} либо диспропорционирует до Tl^0 и R_3Tl , либо восстанавливается далее до Tl^0 . В присутствии доноров протонов происходит быстрая регенерация катионов диалкилталлия:



поэтому в кислых водных растворах наблюдается одноступенчатая волна восстановления R_2Tl^{\cdot} ⁶⁹.

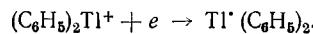
Триалкилталлий в ДМФ восстанавливается, по-видимому⁶⁹, в две стадии:



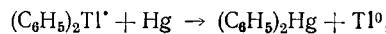
Трифенилталлий (III) в ДМФ дает две волны, $E_{1/2} = -1,76$ и $-2,55$ в⁶⁹.

Хлористый дифенилталлий в ДМФ на фоне 0,05 M перхлората тетраэтиламмония дает две волны, $E_{1/2}$ которых относительно водного нас. к. э. равны $-0,79$ и $-2,58$ в соответственно⁷⁰. Однако при длительном (несколько дней) стоянии такого раствора над ртутью волна падает и перед ней появляется новая волна ($E_{1/2} = -0,46$ в), отвечающая разряду ионов Tl^{\cdot} . Таким образом, дифенилртуть может образовываться на ртутном электроде не только при электровосстановлении дифенилталлия (см. дальше), но и в результате его взаимодействия со ртутью⁷⁰.

У катиона дифенилталлия (III) в водных фосфатных буферных растворах на полярограммах имеются три волны восстановления; высоты двух первых изменяются пропорционально концентрации деполяризатора и ограничены диффузией; третья волна с ростом концентрации стремится к пределу⁷¹. Значения $E_{1/2}$ первой и третьей волн с ростом концентрации дифенилталлия становятся отрицательнее, $E_{1/2}$ второй волны — положительнее; $E_{1/2}$ второй и третьей волн изменяются с pH, а первой — нет. Съемка электрокапиллярных кривых по периоду капания указывает на сильную адсорбцию исходного вещества и еще большую — промежуточных продуктов восстановления. При preparativном электролизе при потенциалах предельного тока всех трех волн на 1 моль исходного вещества образуется 1 моль Tl^0 в амальгаме и различные количества дифенилртути, а на второй и третьей волнах — также бензол⁷¹. Первичным процессом является перенос одного электрона

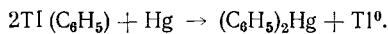


Образовавшийся радикал взаимодействует по нескольким направлениям: реагирует со ртутью

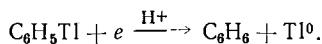


диспропорционирует в адсорбированном на ртути состоянии, давая дифенилртуть, Tl^0 и трифенилталлий, который быстро гидролизуется до бензола и дифенилталлия (причем восстановление последнего является причиной большего, чем один, числа электронов, определяемых кулонометрически для первой волны). Радикал $(C_6H_5)_2Tl^{\cdot}$ может также гидролизоваться до бензола и неорганических производных Tl , которые восстанавливаются на ртутном капельном электроде.

Вторая волна отвечает переносу 1 e на радикал $(C_6H_5)_2Tl^{\cdot}$ с образованием бензола и фенилталлия (I), который быстро взаимодействует со ртутью:



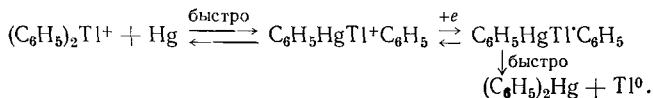
Третья волна отвечает процессу



В 1 мМ растворе при pH 7 значения $E_{1/2}$ волн равны соответственно: $-0,62$, $-0,94$ и $-1,42$ в (нас. к. э.)⁷¹.

Иная трактовка механизма процесса дается в работе⁷⁰.

Производные дифенилталлия, имеющие заместители в *p*-положении (OCH_3 , CH_3 , H , Cl , $COOCH_3$), а также *m*- CH_3 -производное, в водных 1 М растворах ацетата калия дают по три волны восстановления, из которых первые две имеют диффузионный характер, тогда как предельный ток третьей волны определяется адсорбционными явлениями. По мнению авторов работы⁷⁰, первой волне предшествует очень быстрое взаимодействие производных таллия со ртутью, а образовавшийся продукт обратимо принимает электрон:



Второй волне отвечает дальнейшее восстановление $C_6H_5HgTl^{\cdot}C_6H_5$ с потреблением двух электронов. Однако высота второй волны не достигает диффузионного тока, отвечающего переносу двух электронов (по-видимому, за счет торможения электродного процесса адсорбированными на электроде веществами, главным образом дифенилртутью). При потенциале третьей волны происходит десорбция дифенилртути, так что эта волна отвечает восстановлению деполяризатора, не восстановленного в условиях второй волны; на фарадеевский ток третьей волны накладывается также скачок емкостного тока, обусловленный его увеличением вследствие десорбции дифенилртути. Эта схема восстановления подтверждена данными хронопотенциометрического изучения производных дифенилталлия⁷⁰.

Монофенилталлий (III) дает в водных средах на полярограммах адсорбционную предволну и три одноэлектронные диффузионные волны. Значения $E_{1/2}$ и первой, и второй волн не зависят от концентрации деполяризатора и pH ($E_{1/2} = -0,01$ и $-0,50$ в (нас. к. э.) соответственно), $E_{1/2}$ третьей волны становится отрицательнее с ростом pH и с увеличением концентрации деполяризатора. Электролиз на i_{pr} . первой волны дает дифенилртуть и Tl^+ ; на i_{pr} . второй волны также получена дифенилртуть и Tl^0 ; третья волна отвечает восстановлению монофенилталлия (I) C_6H_5Tl , образовавшегося на предыдущей стадии⁷². В диметилформамиде $(C_6H_5)_2TlBr$ и $C_6H_5TlCl_2$ дают по две волны, первая из которых отвечает восстановлению до Tl^0 , а вторая (с $E_{1/2} = -2,55$ в) — восстановлению дифенилртути⁶⁹.

На Pt-микрокатоде в безводном ДМФ дифенилталлий-катион дает две необратимые диффузионные волны с $E_{1/2} = -0,85$ и $-1,70$ в (нас. к. э.); первая отвечает переносу 1 e и образованию радикалов $(C_6H_5)_2Tl^{\cdot}$, которые, диспропорционируя, дают металлический таллий и трифенилталлий; восстановлению последнего отвечает вторая волна, ко-

торая вдвое выше первой⁷³. При восстановлении трифенилталлия образуется Tl^0 и бензол; первичным продуктом электролиза при $-30^\circ C$ является Tl^0 и $(C_6H_5)_4Tl^{+73}$.

VI. ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ; ПОДГРУППА КРЕМНИЯ

Волны восстановления органохлорсиланов, хотя и плохо воспроизводимые, были получены в растворах безводного ацетона⁷⁴; волны, которые можно использовать для количественного определения органохлорсиланов, получены в растворах пиридина и его смесях с водой⁷⁴. Волна в этом случае отвечает разряду пиридиниевого иона, образовавшегося вследствие сольволиза органохлорсилана.

Этилтрихлоргерман в смеси бензол — метanol (3 : 2) на фоне 0,1 N LiCl дает четкую диффузионную волну с $n=3$, отвечающую отщеплению всех атомов Cl и образованию радикала $C_2H_5Ge^{+}$, дающего полимерный продукт. Наблюдаемая в кислых водных растворах (до pH 4,0) волна искажена сильной адсорбцией исходного деполяризатора и продуктов реакции; с ростом концентрации деполяризатора высота волны достигает предела (при $c>0,5\text{ mM}$), а ее $E_{1/2}$ становится отрицательнее. Анализ электрокапиллярных и $i-t$ -кривых показал, что при потенциале $-1,06\text{ eV}$ (нас. к. э.) в нижней части волны происходит перестройка адсорбционного слоя: деполяризатор на поверхности электрода заменяется продуктом реакции. Показано, что в бензол-метанольной среде ни деполяризатор, ни продукт реакции не адсорбируются на ртутном электроде⁷⁵.

Моногермиллермиллы и бис-гермиллермы производные дифенила (заместители находятся в положениях 4 или 4 и 4') в безводном ДМФ дают обратимые волны, отвечающие образованию анион-радикалов; $E_{1/2}$ волн равны $-1,94 \div -2,07\text{ eV}$ относительно потенциала ртутного дна (фон не указан). Отмечено, что производные Si несколько электроотрицательнее, чем Ge, а производные Sn наиболее электроотрицательны⁷⁶.

Бис-триметилсилильные и бис-триметилгермилльные производные полифениленов $(CH_3)_3M(C_6H_4)_mM(CH_3)_3$ (где $m=1, 2, 3, 4$; M=Si или Ge) в ДМФ дают одноэлектронные обратимые волны, за исключением 1,4-бис-(триметилгермил)бензола, который полярографически неактивен. Полифенильные производные дают вторую одноэлектронную волну, отвечающую образованию дианиона; низкая стабильность последнего, приводящая к отщеплению $(CH_3)_3Si-$ или $(CH_3)_3Ge-$ групп, обуславливает неполную обратимость второй волны. С ростом m величина $E_{1/2}$ первой волны становится положительнее, а обратимость второй волны повышается⁷⁷.

С целью выяснения того, как влияет силильный мостик на сопряжение между двумя дифенильными группами, сняты⁷⁸ обычные и переменно-токовые полярограммы (с фиксацией сигнала основной и второй гармоник) ряда соединений. Показано, что первые волны отвечают обратимому переносу одного электрона (в скобках даны значения редокс-потенциалов E^0 первых волн восстановления в ДМФ на фоне 0,1 M перхлората тетрабутиламмония; электрод сравнения — Ag в насыщенном растворе ДМФ иодида тетрабутиламмония); исследованы 4-триметилсилилдифенил ($-1,897$); 4,4'-ди(триметилсилил)дифенил ($-1,805$); бис-(4-дифенилил)диметилсилан ($-1,853$); 4,4'-бис-(4-дифенилилдиметилсилил)дифенил ($-1,750$), для сравнения изучены углеводороды: дифенил ($-1,999$); бис-(4-дифенилил)метан ($-2,019$) и 4,4'-бис-(4-фенилбензил)дифенил ($-2,024$). Таким образом, введение силильной группы сдвигает редокс-потенциал

к менее отрицательным значениям по сравнению с величиной для соответствующего углеводорода; однако сопоставление с данными УФ-спектров привело авторов⁷⁸ к выводу, что сильный мостик в значительной степени препятствует сопряжению между двумя дифенильными группами.

Изучено⁷⁹ полярографическое поведение α -нафтилполисилилов: ArSiMe_3 , ArSiMe_2Ar , ArSi_2Me_5 , $\text{Ar}(\text{SiMe}_2)_2\text{Ar}$, ArSi_3Me_7 , $\text{Ar}(\text{SiMe}_2)_3\text{Ar}$, $\text{AgCH}_2\text{SiMe}_3$ ($\text{Ag}-\alpha$ -нафтил, $\text{Me}=(\text{CH}_3)$, а также (для сравнения) нафталина и α -метилнафталина. В ДМФ на фоне 0,05 M иодида тетрабутиламмония монафтилпроизводные дают по одной обратимой одноэлектронной диффузационной волне, дипроизводные — по две таких же волны. Величины $E_{1/2}$ (измеренные по трехэлектродной схеме относительно Ag (0,1 M AgNO_3 в ДМФ) для перечисленных соединений равны соответственно (в скобках приведены значения $E_{1/2}$ для вторых волн): $-2,845$; $-2,781$ ($-3,038$); $-2,842$; $-2,816$ ($-2,983$); $-2,838$; $-2,822$ ($-2,924$); $-3,006$; $-2,946$ и $-2,964$ в. Введение триметилсилильной группы облегчает перенос электрона в ядро нафталина; еще больше облегчает его введение в конец сильной цепи второго нафтилового ядра. Однако с увеличением длины сильной цепи влияние второго ядра уменьшается ($E_{1/2}$ становится отрицательнее), и одновременно облегчается перенос второго электрона на второе ядро; это указывает на торможение передачи влияния через сильные мостики⁷⁹.

1,4-бис-Триметилсилил (гермил) нафталины дают по одной обратимой 1e-волне. Отмечено, что производные Si восстанавливаются несколько легче, чем Ge⁷⁷. Введение триметилсилильной группы в молекулу нафталина сдвигает обратимую одноэлектронную волну восстановления (в ДМФ на фоне 0,1 M иодида тетрабутиламмония) к менее катодным потенциалам (во второе положение на ~ 10 мв, в первое — на ~ 50 мв); при введении двух групп восстановление облегчается еще больше, достигая 150 мв для 1,4-бис-триметилсилильных производных. Введение же трет-бутильной группы (или двух таких групп) в молекулу нафталина, наоборот, затрудняет восстановление: максимальный эффект ~ 110 мв для 2,7-ди-трет-бутилпроизводного⁸⁰.

Введение в молекулу иодалкана триалкилсилильной группы несколько облегчает электрохимический разрыв связи C—I, хотя этот эффект может быть обусловлен не только электроотрицательным действием группы, но и повышением адсорбируемости органической молекулы⁸¹. Важным следствием введения триалкилсилильной группы в молекулу иодалкана является стабилизация свободного радикала⁸², образующегося в качестве промежуточного продукта восстановления иодпроизводных. В результате такой стабилизации двухэлектронная волна делится на две одноэлектронные ступени, причем $E_{1/2}$ каждой из них коррелирует с электроотрицательностью триалкилсилильного заместиеля⁸².

Об электронооттягивающих свойствах триалкилсилильной группы свидетельствуют также и другие данные. Так, введение этой группы в параположение нитробензола облегчает обратимый перенос первого электрона на нитрогруппу (в безводном ДМФ) на ~ 100 мв⁸³; восстановление в ДМФ моно- и дисиланафтенов облегчается на 200—400 мв по сравнению с нафталином, тогда как сам аценафтен восстанавливается несколько труднее нафталина⁸⁴. Атом кремния в 5,5-диметил-5,10-дигидродиензо-[*b*, *e*]-силионе несколько конкурирует⁸⁵ даже с карбонильной группой, облегчая электрохимическое восстановление последней (значение $E_{1/2}$ одноэлектронной обратимой волны в ДМФ равно $-1,64$ в относительно ртути в 0,1 M растворе перхлората тетрабутиламмония).

Фенилтриметилсилан при восстановлении в растворе безводного метиламина на Pt-катоде в присутствии LiCl в электролизере с диафрагмой дает продукты отщепления триметилсилильной группы и гидрирования бензола; в электролизере без диафрагмы за счет действия образующегося на аноде метиламида лития главным продуктом восстановления является 1,4-дигидрофенилтриметилсилан⁸⁶.

Трифенилсилик хлорид и трифенилгермил хлорид в безводном диметоксистане дают по одноэлектронной волне, их $E_{\eta_2} = -3,1$ и $-2,8$ в относительно Ag/AgClO_4 (1 mM)-электрода; образующиеся при этом продукты, по мнению авторов, — результат замены атома хлора на водород⁸⁷. Однако авторы⁸⁷ не указывают, откуда берется для реакции атомарный водород.

Галогенпроизводные трифенилгермана весьма подробно изучены в работе⁸⁸. В качестве растворителя использовался 1,2-диметоксистан, фон — $0,1 \text{ M}$ перхлорат тетрабутиламмония, электрод сравнения — серебро в насыщенном растворе AgNO_3 в том же растворителе.

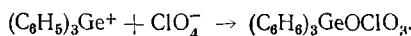
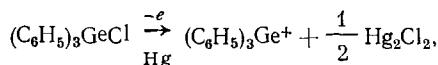
Трифенилфторгерман дает одну поляографическую волну восстановления, имеющую, судя по наклону, обратимый характер. Ее $E_{\eta_2} = -3,1 \text{ в}$, а высота волны формально отвечает диффузионному току с переносом половины электрона. При введении в раствор увеличивающихся количеств спиртов или воды на площадке предельного тока этой волны (не изменяющей при этом ни высоты, ни E_{η_2}) появляется ирастет новая волна, E_{η_2} которой сдвигается к менее отрицательным потенциалам так, что в избытке указанных доноров протонов она достигает высоты первоначальной волны и, сливаясь с ней, дает одну необратимую диффузионную волну с $n=1$.

Вольтамперометрические исследования с линейно изменяющимся потенциалом (в отсутствие донора протонов) обнаруживают лишь один катодный пик, свойства которого указывают на необратимый характер процесса. Это означает, что процесс в общем является квазиобратимым; образующийся в результате переноса электрона на исходную молекулу анион-радикал взаимодействует, по предположению авторов⁸⁸, с другой молекулой исходного соединения, давая димерный электрохимически неактивный анион-радикал, чем и объясняется половинное значение числа электронов. Отсутствие анодного пика радикала при вольтамперометрии с наложением треугольных импульсов свидетельствует о том, что константа скорости образования димера $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}(\text{F}) \dots (\text{F})\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ выше, чем $10^5 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$. Димер, очевидно, неустойчив и медленно превращается в растворе в более устойчивые соединения; этим, видимо, объясняется образование осадка гексадифенилдигермана при стоянии раствора после электролиза.

Непосредственно после электролиза выделена окись гексадифенилдигермана $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}]_2\text{O}$, которая образуется при взаимодействии димерного анион-радикала с водой или перекисями, некоторые количества которых всегда присутствуют в растворителе. Анодный пик ионов фтора на вольтамперограммах с обращением потенциала свидетельствует о достаточно быстрых взаимодействиях димерного радикала, при которых высвобождаются анионы фтора. При введении в раствор доноров протонов димерный анион-радикал протонируется, после чего он или продукт его превращения принимает новый электрон, чему отвечает появление новой волны на полярограмме.

Трифенилхлоргерман⁸⁸ дает необратимую одноэлектронную диффузионную волну восстановления с $E_{\eta_2} = -2,85 \text{ в}$. Добавление воды или спиртов не изменяет катодную волну, но вызывает появление анод-

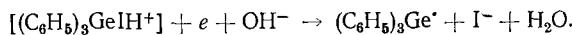
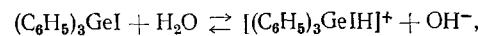
ной диффузионной одноэлектронной волны. В результате катодного процесса образуется трифенилгермильный радикал и анион хлора. Радикалы, димеризуясь, дают гексафенилдигерман (главный продукт промышленного электролиза при высоких концентрациях исходного вещества), взаимодействуя с перекисями, образуют гидроокись трифенилгермила $(C_6H_5)_3GeOH$ и окись гексадифенилдигермила (основной продукт при низких концентрациях исходного вещества). При электролизе образуется также некоторое количество трифенилгермана, видимо, за счет отнятия атома водорода гермильным радикалом от растворителя — диметоксистана. Анодная волна обусловлена взаимодействием со ртутью (она отсутствует на Pt-электроде):



Образование перхлората с ковалентной связью доказано УФ-спектральным изучением продукта, выделенного после электролиза на площадке тока анодной волны. Этот продукт (а также специально синтезированный перхлорат трифенилгермила) дают на полярограммах катодную волну с $E_{1/2} \approx -1,6$ в, тогда как катодная волна раствора сразу после анодного электроокисления имеет $E_{1/2} \approx -0,2$ в. По мнению авторов⁸⁸, это указывает на то, что образовавшийся германиевый катион первоначально дает с перхлорат-анионом ионную пару, которая затем превращается в ковалентное соединение.

Трифенилбромгерман⁸⁸ ведет себя подобно трифенилхлоргерману; единственное отличие — он дает анодную волну и в отсутствие воды или спиртов. Для одноэлектронной катодной диффузионной волны $E_{1/2} = -2,63$ в, для анодной — $-0,14$ в.

У трифенилиодгермана⁸⁸ на полярограммах имеются две катодные волны с $E_{1/2} = -1,9$ и $-2,45$ в (первая — кинетически ограниченная, суммарный ток обеих волн диффузионный с $n=1$) и анодная одноэлектронная с $E_{1/2} = -0,36$ в. При добавлении в раствор воды первая катодная волна растет за счет убыли второй; уменьшается также анодная волна, но при этом появляется и растет новая анодная волна с $E_{1/2} = -0,95$ в, которая, как показано, обусловлена анодным процессом свободных иодид-анионов. При электролизе при потенциале первой катодной волны уменьшается и вторая волна; единственный продукт электролиза — окись гексафенилдигермана. Вторая волна отвечает отщеплению иодид-аниона и образованию трифенилгермильного радикала; первая — обусловлена, по мнению авторов⁸⁸, процессами:



В избытке воды происходит гидролиз исходного вещества с образованием иодид-аниона и гидроокиси трифенилгермила.

Алкилгалогенипроизводные олова $R_{4-x}Cl_xSn$, где $x=1 \div 3$, были предметом изучения многих исследователей^{87, 89-104}, однако механизм ее восстановления еще окончательно не выяснен. Электродное поведение этих соединений осложняется очень сильной адсорбцией на электроде как исходных веществ, так и продуктов реакции^{94, 96, 97, 100-104}, а также диссоциацией, обусловливающей появление кинетических ограничений тока^{99, 100, 102}.

Так, для диметилдихлоролова¹⁰⁰ высота первой волны (не считая адсорбционную предволну) при повышении pH падает по кривой, напоминающей кривую диссоциации (выражающей зависимость концентрации или доли недиссоциированной кислоты от pH раствора); одновременно появляется и растет вторая волна, так что полярографическое $pK_a' = 9,05$, что выше потенциометрически определенных pK_a ступенчатого замещения Cl^- на OH^- (4,5 и 8,0¹⁰⁰).

На примере дихлордиэтилолова показано¹⁰⁰, что суммарная высота волны отвечает переносу лишь одного электрона, поэтому процесс можно представить схемой^{87, 96, 98}:



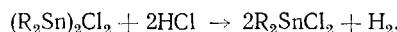
Присоединение электрона протекает обратимо⁹⁶, причем димеризация образовавшихся радикалов идет на самой поверхности электрода, поэтому¹⁰⁵ форма волны (при низких концентрациях деполяризатора) описывается⁹⁶ уравнением

$$E = \varepsilon_0 - 0,065 \lg \frac{i^{1/2}}{i_{\text{np.}} - i}. \quad (10)$$

Здесь уместно упомянуть, что система $\text{R}_6\text{Sn}_2/\text{R}_3\text{Sn}^+$ обратима на платинированном Pt-электроде в метаноле и смеси метанол — бензол ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ и C_4H_9)¹⁰⁶.

При повышении концентрации деполяризатора — диэтилдихлоролова — волна разделяется на несколько ступеней^{96–98}, первая из которых напоминает по природе предволну Брдички (адсорбционные предволны Брдички появляются на полярограммах при сильной адсорбции на электроде продукта реакции или его комплекса с исходным деполяризатором; высота адсорбционной предволны с ростом концентрации деполяризатора вырастает до некоторой величины, определяемой полным монослойным заполнением поверхности электрода адсорбированным веществом; при дальнейшем увеличении концентрации деполяризатора высота предволны остается неизменной). Появление двух адсорбционных предволн может быть обусловлено¹⁰⁷ послойным заполнением поверхности.

Очень важной особенностью⁹⁸ полярографического поведения диалкилдихлоролова является постепенный рост отношения высоты суммарной волны к концентрации деполяризатора с увеличением последней, а также повышение определяемого на опыте микрокулонометрически числа электронов, особенно в кислых средах, что, по мнению авторов работы⁹⁸, связано с частичной регенерацией деполяризатора по реакции



Однако в работе⁶¹ одноэлектронный процесс (8) с последующей димеризацией (9) приписывается лишь восстановлению триалкилгалогенолова (кстати, известно¹⁰⁸, что при электролизе хлористого трифенилолова на катоде образуется гексафенилдиолово), тогда как, по мнению авторов работы⁹⁹, полное восстановление бутилтрихлоролова и дубитилдихлоролова протекает с участием соответственно трех и двух электронов. Двухэлектронное восстановление диалкилдихлоролова принимается также в работах^{94, 100, 109}. Рассмотрим теперь поведение отдельных представителей класса оловоорганических соединений.

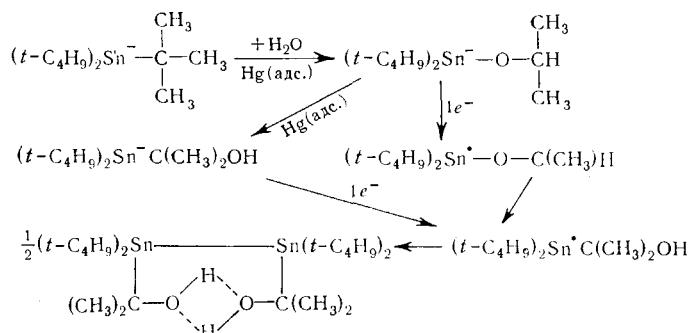
Триметилхлоролово¹⁰³ в водных растворах дает две одноэлектронные волны, высоты которых не зависят от pH, тогда как $E_{1/2}$ с ростом pH становится отрицательнее (для второй волны — лишь в сильнощелочной среде). Перед второй волной имеется адсорбционная предволнна. При повышении концентрации деполяризатора в небуферной среде первая волна делится на две ступени, из них первая отвечает восстановлению катионной формы вещества, а вторая — гидроокиси $(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}$, которая диссоциирует очень медленно. Первая волна соответствует образованию свободных радикалов $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^{\cdot}$, которые, димеризуясь, дают нерастворимое в воде гексаметилдиолово (последнее не восстанавливается на ртутном электроде в тетрагидрофуране вплоть до $-2,7$ в). Вторая волна¹⁰³ обусловлена восстановлением радикала до аниона $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^-$ (который далее присоединяет протон), а не восстановлением гексаметилдиолова; подобный процесс предполагается для второй волны при восстановлении хлористого трифенилолова⁸⁷.

На полярограммах ди-*трет*-бутилолова $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ в сильно разбавленных (по деполяризатору) водных растворах HClO_4 имеется одна диффузионная волна восстановления с $E_{1/2} = -0,55$ в; эта волна имеет обратимый характер и не зависит от pH¹¹⁰. При введении в раствор увеличивающихся количеств хлорид-ионов волна сдвигается к более отрицательным потенциалам, раздваивается и уменьшается по высоте, приобретая кинетический характер, а в 5 M HCl практически полностью исчезает вследствие образования ряда комплексов. Изучено также комплексообразование в ацетатных, хлорид-аммиачных и карбонатных буферных растворах. В миллимолярных растворах ди-*трет*-бутилолова имеется адсорбционная предволнна и две одноэлектронные волны; на первой стадии образуются свободные радикалы, дающие димерные продукты. Полярограммы сильно искажены адсорбцией деполяризатора и особенно — электродных продуктов. Отмечено, что наличие двух *трет*-бутильных групп у олова облегчает перенос первого и затрудняет перенос второго электрона по сравнению с диэтильными или диметильными производными, а также значительно стабилизирует четырехкоординационное состояние олова¹¹⁰.

трет-Бутилдиэтилолово¹¹¹ в виде галогенида на кислых фонах в 20%-ном этаноле дает одноэлектронную обратимую волну с адсорбционной предволнной; при pH 4,6 значение $E_{1/2}$ волны $\approx -1,1$ в (нас.к.э.). При повышении pH обратимость волны уменьшается, она сдвигается к более катодным потенциалам, и вслед за ней появляется вторая необратимая волна, высота которой ниже, чем первой. В 1,0 N NaOH значения $E_{1/2}$ волн равны $-1,45$ и $-1,70$ в. Препартивным электролизом показано, что при потенциале первой волны образующиеся радикалы димеризуются, давая ди-*трет*-бутилтетраэтилдиолово. Тот же продукт имеется и при потенциале второй волны; по-видимому, образовавшийся на второй стадии процесса бутилдиэтилстаннан $\text{C}_4\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnH}$ частично реагирует с исходным деполяризатором, давая димер.

На полярограммах бромида ди-*трет*-бутилэтилолова в кислых растворах, содержащих 20% этанола, имеются две катодные волны (при pH 4,6 величины $E_{1/2} = -1,05$ и $-1,45$ в (нас. к. э.)), которым предшествует адсорбционная предволнна. Первая волна, обратимая, диффузионная, отвечает переносу одного электрона. Характер второй волны не был установлен; эта волна исчезает при введении в раствор поверхностно-активных веществ. В щелочной среде имеется одна одноэлектронная волна. Ее потенциал $E_{1/2}$ в 1 N NaOH равен $-1,55$ в. Волны искажены сильной адсорбцией исходного вещества и продуктов, поэтому их вид изменяется при увеличении концентрации деполяризатора. При электролизе получено тетра-*трет*-бутилдиэтилдиолово.

Поведение катиона три-*трит*-бутилолова¹¹² заметно отличается от моно- и ди-*трит*-бутилпроизводных. В кислых растворах в 20%-ном метаноле имеется основная обратимая волна ($E_{\eta_2} = -0,6$ в при pH 1,9) и адсорбционная предволнна. Предельный ток волны носит частично кинетический характер, хотя кулонометрически определенное число электронов, отвечающее этой волне, равно 1. При стоянии раствора над ртутью волна медленно уменьшается, и при потенциале $\sim -1,1$ в вырастает до 1e-уровня новая волна. В щелочной среде имеется три волны, сумма первых двух отвечает переносу 1e-, высота третьей волны также соответствует одноэлектронному процессу. Электрокапиллярные кривые свидетельствуют о сильной адсорбции исходного деполяризатора и продуктов реакции. На основании ИК- и ЯМР-спектроскопического изучения продуктов препаративного электролиза предложена общая схема процесса, предполагающая сравнительно быструю реакцию адсорбированного на электроде деполяризатора с водой, при которой отщепляется в виде метана метильная группа и образуется кислородный мостик; возникающий при этом продукт, дающий волну с $E_{\eta_2} = -0,6$ в при pH 1,9, медленно перегруппировывается в адсорбированном состоянии в соединение (волна с $E_{\eta_2} = -1,1$ в):



В общем, с ростом числа алкильных радикалов у олова величина E_{η_2} волн становится отрицательнее^{92, 95}, причем для тетраалкилолова волн восстановления наблюдать не удалось¹⁰⁹. При увеличении длины алкильных заместителей значение E_{η_2} волн восстановления оловоорганических солей становится менее отрицательным⁹².

Бутилтрихлоролово, дибутилдихлоролово и трибутилхлоролово изучены также методом переменнотоковой полярографии¹⁰⁴. Показано, что адсорбируемость этих соединений на ртутном электроде повышается с увеличением числа бутильных групп. Наиболее подробно исследовано трибутилхлоролово; продукт его восстановления на первой волне адсорбируется намного сильнее, чем исходный деполяризатор, после второй ступени восстановления образуется неадсорбирующийся продукт. При повышении температуры резко повышается высота пика, отвечающего второй стадии восстановления, что подтверждает его кинетическую природу. Электрохимическая реакция второй стадии необратима, наличие пика на полярограммах переменного тока приписано изменению емкости двойного слоя, вызываемому восстановлением поверхностно-активного промежуточного продукта до неактивного конечного вещества¹⁰⁴. При введении изопропилового спирта в водный раствор высота пика, соответствующего первой волне, несколько снижается, тогда как пик, отвечающий второй стадии

восстановления, без существенного изменения высоты резко смещается к более катодным потенциалам; интересно, что почти так же изменяется при этом и потенциал пика десорбции изопропанола, расположенный до пика второй волны. В присутствии трибутилхлоролова резко снижается пик десорбции изопропанола, что объясено конкурирующей адсорбцией двух веществ. Этот эффект увеличивается с ростом температуры.

Аквадиэтилолово ($(C_2H_5)_2Sn^{2+} \cdot nH_2O$), как показано методом вольтамперметрии с линейно изменяющимся потенциалом, дает при восстановлении весьма коротковивущие бирадикалы диэтилолова, которые быстро полимеризуются. Низкомолекулярные полимеры могут быть анодно окислены до исходного аквадиэтилолова, окисление высокополимеров сопровождается потерей части этильных групп¹¹³.

Трифенилолово (хлорид) в диметоксиэтане на фоне перхлората тетрабутиламмония дает две волны⁸⁹, из них первая, одноэлектронная ($E_{1/2} \approx -1,6 \text{ в}$), отвечает образованию радикалов, быстро превращающихся в димер, а вторая, проявляющаяся при крайне отрицательных потенциалах, соответствует восстановлению димера (гексафенилдиолова) до анионов трифенилолова. Фторид трифенилолова в водных растворах дает одну необратимую одноэлектронную волну восстановления до гексафенилдиолова, сильно адсорбирующегося на электроде¹⁰¹.

Наиболее подробно поведение трифенилолова (ацетата и гидроокиси) в буферных растворах, приготовленных на 50%-ном (объемн.) этаноле, изучено в¹⁰². В широком диапазоне pH на полярограммах имеются три волны; высоты первых двух не зависят от pH, третья становится видимой при pH 4,75, достигает максимальной высоты при pH 7,3 и затем при повышении pH падает по форме кривой диссоциации. Величины $E_{1/2}$ первой и второй волн становятся отрицательнее с ростом pH (в нейтральных и щелочных растворах $\Delta E_{1/2}/\Delta pH \approx -60 \text{ мв}$); $E_{1/2}$ третьей от pH не зависит ($E_{1/2} = -1,35 \text{ в}$); $E_{1/2}$ первой и второй волн при pH 7 соответственно равны $-0,62$ и $-0,90 \text{ в}$ (нас. к. э.). При введении в раствор соли тетрабутиламмония третья волна исчезает, вторая становится более растянутой. Показано, что первая волна является адсорбционной предволной; суммарная высота первых двух волн отвечает одноэлектронному диффузионному току. Вторая волна имеет обратимый характер, третья — необратимый. При высоких концентрациях деполяризатора высоты второй и третьей волн перестают расти с ростом концентрации. На первой стадии образуется сильно адсорбирующийся радикал трифенилолова, который либо димеризуется в электрохимически неактивное гексафенилдиолово, либо восстанавливается далее (третья волна) до аниона трифенилолова (после электролиза при потенциалах площадки предельного тока третьей волны на полярограммах раствора проявляется анодная волна с $E_{1/2} = -0,4 \text{ в}$, отвечающая окислению гидрида трифенилолова ($(C_6H_5)_3SnH$ до исходного катиона трифенилолова; после электролиза при потенциале второй волны анодная волна не появляется).

Предложена¹⁰² методика определения микроколичеств (до $10^{-8} M$) трифенилолова путем накопления адсорбированных радикалов в результате предварительного электролиза исследуемого раствора на покрытой ртутью вращающейся платиновой проволочке (2 мин при $-1,0 \text{ в}$ (нас. к. э.)) с последующим анодным окислением адсорбированных радикалов. При увеличении времени предэлектролиза или повышении концентрации исходного соединения высота анодного пика перестает увеличиваться, по-видимому, вследствие димеризации части радикалов.

трифенилолова в неактивное гексафенилдиолово; при низких поверхностных концентрациях радикалов их димеризация не наблюдается.

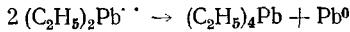
Гексафенилдиолово в диметоксистане дает $2e$ -волну при $-2,9$ в (относительно в 1 мМ AgClO_4/Ag -электрода), отвечающую образованию анионов трифенилолова⁸⁷, однако в водно-спиртовой среде гексафенилдиолово электрохимически неактивно¹⁰².

Кислородсодержащие оловоорганические соединения. Триалкилстанильные эфиры метакриловой кислоты и простые эфиры $R_3\text{SnOSnR}_3$ (где $R=\text{C}_2\text{H}_5$ и C_4H_9) в водных буферных растворах дают по две катодные волны; значения $E_{1/2}$ волны почти не зависят от природы изученных соединений (что, по-видимому, объясняется их легким гидролизом, например, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOSn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOH}$) и составляют $-1,40 \div -1,50$ в (нас. к. э.) и $-1,74 \div -1,78$ в для первой и второй волн соответственно (впервые волны для $R=\text{C}_2\text{H}_5$ несколько отрицательнее, чем для $R=\text{C}_4\text{H}_9$)¹¹⁴.

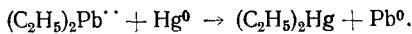
Разработан¹¹⁵ полярографический метод определения весьма малых количеств оловоорганических соединений (до концентраций $3,4 \cdot 10^{-7}$ моль/л), используемых в качестве фунгисидов: проводят электролиз анализируемого раствора на фоне 12%-ной HCl на катоде в виде висящей ртутной капли при потенциале $-0,8$ в (нас. к. э.) в течение 5 мин, после чего снимают анодную вольтамперную кривую растворения олова из амальгамы (скорость изменения потенциала $0,6$ в/мин), и по высоте пика рассчитывают концентрацию оловоорганического соединения в исходном растворе. Метод испытан на примерах бензилтрихлорида, октилтрихлорида и дibenзилдихлорида олова, а также бензилоловянной кислоты.

В одной из первых работ⁸⁹ по свинецорганическим соединениям снимали полярограммы хлористого триэтилсвинца на фоне водных растворов KCl ; предположили, что в результате одноэлектронного перехода образуется радикал триэтилсвинец.

Акватиэтилсвинец $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}^{2+}n\text{H}_2\text{O}$ восстанавливается¹¹⁶ с переносом $2e$ до бирадикалов, которые частично диспропорционируют



(чему способствует повышение концентрации исходного вещества), а оставшаяся часть взаимодействует со ртутью:

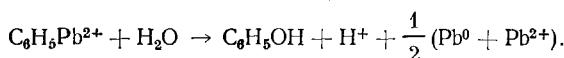


Триалкилбромиды свинца изучены в 30%-ном изопропиловом спирте¹¹⁷. Триэтилбромид свинца дает две волны, из них первая (с $E_{1/2} \approx -0,7$ в) отвечает переносу $1e$ с последующей димеризацией получающихся радикалов до гексаэтилдисвинца. При повышении концентрации деполяризатора эта волна раздваивается, причем первая ступенька по характеру отвечает адсорбционной предволне. Вторая волна на полярограммах триэтилбромида свинца ($E_{1/2} \approx -1,35$ в (нас. к. э.)) имеет горбообразную форму и, по мнению автора работы¹¹⁷, отвечает не восстановлению гексаэтилдисвинца, а неустановленному процессу с участием исходного соединения. Поведение триалкилхлоридов свинца подробно изучено в¹⁰⁹.

Гидроокись триэтилсвинца¹¹⁸ в водных буферных растворах дает две волны, не зависящие от pH ($E_{1/2} = -0,73$ и $-1,50$ в (нас. к. э.)).

Гексаэтилдисвинец¹¹⁹ дает четкую волну в безводном этаноле на фоне $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ ($E_{1/2}$ от $-1,8$ до $-2,0$ в относительно ртути на дне ячейки), и может быть определен полярографически в качестве примеси в тетраэтилсвинце, который полярографически неактивен¹⁰⁹.

Фенилтриацетатсвинец¹²⁰ в 20%-ном водном метаноле в кислой среде дает три одноэлектронные диффузионные волны с $E_{\eta} = +0,1; -0,4$ и $-0,8$ в (нас. к. э.). При $-0,9$ в имеется небольшая псевдоволна, обусловленная увеличением емкостного тока вследствие десорбции продуктов реакции. Первые две волны обратимы, третья — необратима. После электролиза при потенциале площадок первой и второй волн получены дифенилртуть и двухвалентный свинец — результат медленного распада образующихся на электроде продуктов: $C_6H_5Pb(COO)_2^{\cdot}$ и $C_6H_5Pb(COO)^{''}$ соответственно; изучена кинетика распада этих радикалов. После электролиза при потенциале третьей волны найдены лишь следы дифенилртути. При стоянии растворов в течение нескольких дней первая волна уменьшается и раздваивается, раздваивается также вторая волна; это объяснено заменой ацетатных групп гидроксильными. В продуктах электролиза стоявших растворов, помимо дифенилртути и Pb^{2+} , найдены также фенол и металлический свинец, которые образуются по реакции



Дифенилдиацетатсвинец¹²¹ в кислых и сильнощелочных буферных растворах, содержащих 20% метанола, дает анодную волну окисления и две двухэлектронные волны восстановления и предволну, которые с ростом концентрации деполяризатора и при повышении pH становятся отрицательнее (в области pH 5—12 вещество очень плохо растворимо). Вследствие изменения коэффициента диффузии волны в щелочной среде несколько ниже, чем в кислой. В 1 M $HClO_4$ при концентрации вещества $\sim 1 \text{ mM}$ значения E_{η} волн равны: $\sim +0,1$ (анодн.), $-0,10$ (предволн.), $-0,40$ и $-0,53$ в (нас. к. э.). Дифенилдиацетатсвинец сравнительно быстро реагирует со ртутью электрода ($k = 1,55 \cdot 10^{-4} \text{ см/сек}$) с образованием дифенилртути и Pb^{2+} , поэтому провести препаративный электролиз на ртутном катоде не удается; предполагается, что на первой волне образуется весьма неустойчивый бирадикал дифенилсвинца, который быстро дисмутирует до гексафенилдисвинца и металлического свинца (Pb^0), а также реагирует со ртутью, давая дифенилртуть и Pb^0 . На второй волне восстановления бирадикал дает бензол и Pb^0 ¹²¹.

Трифенилсвинец (взятый в виде гидроокиси) на фоне буферных растворов в 20%-ном метаноле восстанавливается в две стадии, перед соответствующими им волнами имеется адсорбционная предволн.¹²¹ Суммарная высота волн отвечает диффузионному процессу с переносом $4e$. На фоне 1 M $HClO_4$ для 1 mM раствора E_{η} волны равны соответственно $-0,17$ (предволн.); $-0,43$ и $-0,55$ в (нас. к. э.); при уменьшении концентрации деполяризатора E_{η} предволны становятся менее отрицательным, E_{η} второй волны — более отрицательным, E_{η} первой волны не меняется. С ростом pH значение E_{η} первой волны до pH 9 не меняется, затем становится отрицательнее, E_{η} второй волны становится отрицательнее до pH 5,5, при более высоких pH — от pH не зависит. Первая волна отвечает переносу $1e$ с образованием радикала $(C_6H_5)_3Pb^{\cdot}$, который быстро взаимодействует со ртутью, давая дифенилртуть и металлический свинец. При потенциале второй волны главными продуктами восстановления являются бензол и свинец.

При анодном окислении гидроокиси трифенилсвинца образуются Pb^{2+} , дифенилртуть и ионы фенилртути¹²¹. Полярограммы искажены (особенно сильно при высоких концентрациях деполяризатора) адсорбционными явлениями; для второй волны наблюдается гистерезис — несо-

впадение волны при прямом и обратном изменении поляризующего напряжения.

Трифенилхлорсвинец и дифенилдихлорсвинец в диметоксиэтане взаимодействуют со ртутью, давая дифенилртуть и металлический свинец⁸⁷, однако соответствующие ацетаты в тех же условиях не реагируют со ртутью. Дифенилдиацетат свинца дает⁸⁷ две одноЭлектронные волны ($E_{1/2} = -1,1$ и $-1,6$ в относительно 1 mM AgClO_4 (в диметоксиэтане)/Ag-электрода); электролиз при потенциале предельного тока второй волны дает количественно дифенилртуть.

Трифенилацетат свинца в диметоксиэтане на первой $1e$ -волне ($-1,4 \text{ в}$) дает радикал трифенилсвинец, однако электролиз при $i_{\text{пр}}$ этой волны дал дифенилртуть, а не гексафенилдисвинец, т. е. взаимодействие указанных радикалов со ртутью идет значительно быстрее, чем их димеризация⁸⁷; вторая волна ($E_{1/2} = -2,2 \text{ в}$) отвечает переносу $2e$ на образовавшийся радикал (до аниона трифенилсвинца). Легкость присоединения электрона возрастает при переходе в ряду соединений $\text{Si} \rightarrow \text{Ge} \rightarrow \text{Sn} \rightarrow \text{Pb}$ ⁸⁷.

Гексафенилдисвинец в диметоксиэтане дает $2e$ -волну, отвечающую образованию аниона трифенилсвинца ($E_{1/2} = -2,0 \text{ в}$ относительно $1,0 \text{ mM AgClO}_4/\text{Ag-электрода}$)⁸⁷. Следует отметить, что система $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Pb}_2/(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}^+$ на платинированном Pt-электроде в растворе смеси метанол — бензол обратима¹²².

VII. ПРОИЗВОДНЫЕ ФОСФОРА, МЫШЬЯКА, СУРЬМЫ И ВИСМУТА

Из трехзамещенных фосфинов восстанавливаются при полярографировании лишь триарилпроизводные^{123—125}. В ДМФ на фоне $9 \cdot 10^{-2} M$ иодистого тетраэтиламмония для обратимой $1e$ -волны трифенилфосфина $E_{1/2} = -2,670 \text{ в}$ (относительно нас. к. э.). Первичным продуктом является анион-радикал^{123—126}. Продуктами препартивного электролиза является дифенилфосфин и бензол.

Бензилдифенилфосфин дает $2e$ -волну, отвечающую отщеплению бензильной группы. Замена фенильных групп на нафтильные заметно облегчает восстановление¹²⁵.

Трифениларсенин, трифенилстибин и трифенилвисмутин дают $2e$ -волны¹²³; значение $E_{1/2}$ волны $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$ в ДМФ равно $-2,790 \text{ в}$ (относительно водного нас. к. э.)¹²⁵.

Трифенилфосфин, дифенилфосфин и особенно α -карбоксиалкилфосфины вызывают каталитическое выделение водорода. Каталитические волны резко увеличиваются (кроме растворов трифенилфосфина) при добавлении солей Co(II), Co(III) и Ni(II). В присутствии Co(III) каталитическую волну водорода вызывает даже незамещенный фосфин PH_3 ; волна, вызываемая PH_3 в кислых растворах (рН 3—5), видна даже при $10^{-7} M \text{ PH}_3$ ¹²⁷.

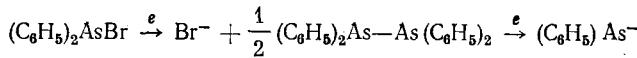
В ацетонитриле на фоне $0,1 M \text{ LiClO}_4$ определены значения $E_{1/2}$ волн окисления ряда триарилфосфинов, триариларсенинов и стибинов, для трифенильных производных (при 25° относительно водного нас. $\text{KCl}-\text{AgCl}/\text{Ag-электрода}$) равные соответственно 0,12; 0,43 и 0,46 в. Высоты волн отвечают переносу $1e$. При препартивном анодном окислении получен продукт $[(\text{Ar}_3\text{X})_2\text{Hg}](\text{ClO}_4)_2$, где $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ или Sb ¹²⁸.

Дифенилгалогенные (ацетатные, перхлоратные) производные фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута в диметоксиэтане дают необратимые волны восстановления¹²⁹; для дифенилхлорфосфора наблюдается лишь одна $1e$ -волна с $E_{1/2} = -3,3 \text{ в}$ (относительно

1 мМ AgClO_4/Ag -электрода) ¹²⁹:

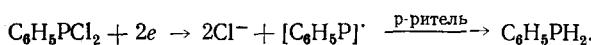


Бромистый дифенилмышьяк дает две 1e-волны, причем промежуточным продуктом является тетрафенилдимышьяк ¹²⁹:



($E_{\text{h}} = -0,9$ в и $-2,7$ в относительно 1 мМ AgClO_4/Ag -электрода). Подобным же образом восстанавливается и одифенилсурыма ($E_{\text{h}} = -1,0$ и $-2,5$ в) и дифенилвисмутхлорид ($E_{\text{h}} = -1,0$ и $-2,3$ в), однако анион дифенилвисмута нестабилен и разлагается с выделением металлического Bi^{129} .

Фенилдихлориды фосфора и мышьяка в диметоксиэтане восстанавливаются в одну 2e-стадию:

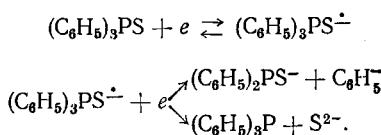


Для фосфора $E_{\text{h}} = -2,5$ в, для мышьяка $E_{\text{h}} = -0,9$ в ¹²⁹.

Окись триарилфосфинов дают в ДМФ одну обратимую 1e-волну ^{125, 126}; их восстановление протекает легче соответствующих фосфинов. Так, значение E_{h} окиси трифенилфосфина в ДМФ равно $-2,490$ в (относительно водного нас. к. э.) ¹²⁵.

Окись трифенилфосфина сильно адсорбируется на ртутном электроде из водных растворов, поэтому она широко используется в качестве ингибитора электродных процессов ¹³⁰, ее ингибиторные свойства, хотя и в меньшей мере, проявляются также в водно-метанольных ¹³¹ и метанольных растворах ¹³². Подробно изучено влияние природы и концентрации индифферентной соли, а также присутствия деполяризатора — азобензола — на адсорбцию окиси трифенилфосфина на ртутном электроде из метанольных растворов ¹³².

Сульфид трифенилфосфина дает три волны (E_{h} равны $-2,415$, $-2,530$ и $-2,700$ в (относительно водного нас. к. э.)), процесс отвечает схеме ¹²⁵:



Третья небольшая волна на полярограммах отвечает восстановлению трифенилфосфина.

Селенид трифенилфосфина в ДМФ дает 1e-волны с величинами E_{h} , равными $-2,145$ и $-2,690$ в ¹²⁵.

Окиси и сульфида триариларсина восстанавливаются в ДМФ, давая по две волны; E_{h} первой волны менее отрицательны, чем у соответствующих исходных триариларсинов ¹²⁵.

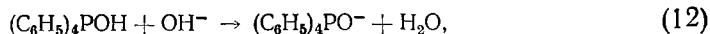
Окиси диэтиларсина в ДМФ дают 2e-волны, отвечающие отщеплению арила ¹³³; при введении в раствор фенола волна растет и раздваивается, так что при четырех-пятикратном избытке фенола имеются две 2e-волны; при этом вторая волна отвечает восстановлению кислорода протонированной частицы ¹³³.

Четвертичные соли фосфония, арсония и стибония изучены полярографически в многочисленных работах (подробную свод-

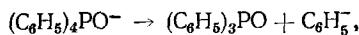
ку работ, а также полярографическую характеристику большого числа солей фосфония и арсония в водных растворах можно найти в¹³⁴).

Тетрафенилфосфоний-катион дает на полярограммах три волны восстановления; из них первая соответствует переносу 1e, при этом образуется трифенилфосфин и фенильный радикал; третья волна отвечает восстановлению фосфина¹²³. Природа второй волны не была установлена. В работе¹²⁶ этот механизм процесса подвергается сомнению. В ДМФ первая волна (по данным, полученным с переключателем Калусека) является необратимой¹²⁶, однако по аналогии с восстановлением четвертичных аммониевых соединений¹³⁵, а также на основании величины наклона нижней части полулогарифмического графика волны в водной среде^{134, 136} перенос первого электрона можно считать обратимым или полуобратимым; тогда на основании изгиба верхней части полулогарифмического графика (см. рис. 3 в¹³⁴) и значительного сдвига E_{1/2} волны к менее отрицательным потенциалам с ростом концентрации деполяризатора и периода капания электрода можно предположить, что после переноса электрона имеет место быстрая поверхностная (фосфины сильно адсорбируются на электроде¹²⁷) бимолекулярная реакция образовавшихся свободных радикалов, которая ведет к возникновению трифенилфосфина, фенильных радикалов и дифенила, обнаруживаемого после электролиза¹²⁴.

В последнее время показано¹³⁷, что сильное влияние на характер процессов, протекающих при восстановлении солей тетрафенилфосфония, оказывают содержащиеся в некоторых неводных средах (если не приняты специальные меры для их удаления) незначительные количества ионов гидроксила. Установлено¹³⁷, что при полярографировании в ДМФ, из которого были специально удалены ионы OH⁻ (образующиеся в нем при хранении его в стеклянной посуде), вторая волна на полярограмме катиона тетрафенилфосфония соответствует восстановлению окиси трифенилфосфина. Если в растворе органического растворителя присутствуют малые количества ионов OH⁻, то высота второй волны растет, а предельный ток первой волны оказывается меньше диффузионного тока, отвечающего переносу 1e; при этом число электронов оказывается меньше единицы на величину отношения концентраций [OH⁻]/[(C₆H₅)₄P⁺] в растворе. Это связано с протеканием очень быстрых реакций:



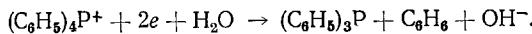
за которыми следует сравнительно медленный процесс



ограничивающий в определенных условиях (например, при очень низких температурах) высоту второй волны на полярограммах восстановления катиона тетрафенилфосфония, и далее реакция



Поскольку обычно ДМФ и ацетонитрил содержат небольшое количество воды (0,1—0,2 и 0,4% соответственно), то первая стадия восстановления протекает по схеме (в отсутствие ионов OH⁻ в растворе):



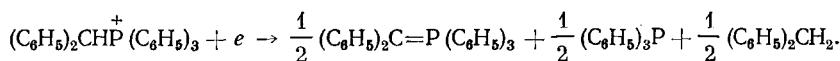
Далее, образовавшиеся ионы OH⁻ взаимодействуют со второй молеку-

лой исходного катиона по реакции (11), так что формально высота первой волны соответствует переносу $1e$. Поэтому при препаративном электролизе соли тетрафенилфосфония при потенциале площадки первой волны в ДМФ и ацетонитриле, не содержащих OH^- , с выходом $\sim 50\%$ получены $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ и со 100%-ным выходом — бензол, что подтверждает приведенную схему процесса. В соответствии с этой схемой добавление в ДМФ муравьиной кислоты, подавляющей реакции (11) и (12), приводит к увеличению высоты первой волны до уровня двухэлектронного диффузационного тока. Подобное же, но в значительно меньшей мере, действие оказывает введение в раствор ионов Li^+ (связывающих гидроксил-ионы), а также воды. Последнее объясняется¹³⁷ тем, что гидратированные ионы гидроксила намного менее активны, чем сольватированные в ДМФ или ацетонитриле.

Обратимый характер переноса первого электрона на различные фосфоневые соли, содержащие три фенильные группы, показан в¹³⁸.

Величина $E_{1/2}$ тетрафенилфосфина в водном растворе равна $-1,680$ в (нас. к. э.)¹³⁴; при последовательной замене C_6H_5 -групп на CH_3 или C_2H_5 значение $E_{1/2}$ становится более отрицательным. Так, при последовательном переходе от метилтрифенилфосфина к trimетилфенилфосфину значения $E_{1/2}$ равны соответственно $-1,862$; $-2,087$ и $-2,271$ в¹³⁴. При замене радикала C_6H_5 в тетрафенилфосфине на другие группы $E_{1/2}$ волны восстановления сдвигается к более отрицательным потенциалам в ряду заместителей¹³⁶: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 > (\text{O})\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C}(\text{CH}_3)_3 > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3$.

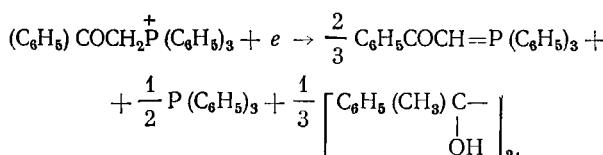
Бензгидрiltrифенилфосфоний-катион в ацетонитриле на фоне 0,1 M перхлората тетраэтиламмония дает две одноэлектронные волны¹³⁹, отвечающие соответственно образованию илида и его восстановлению. Добавление в раствор фенола (донара протонов) приводит к увеличению вдвое высоты первой волны и исчезновению второй. На фоне иодистого тетрабутиламмония наблюдается также третья волна, отвечающая трифенилфосфину. Эти же три волны на том же фоне имеются и на полярограмме, снятой в ДМФ. Процесс может быть представлен общей схемой



Возникновение илида объяснено¹³⁹ отрывом протона от исходного катиона бензгидрiltrифенилфосфония при его взаимодействии с очень сильным основанием — анионом дифенилметила, образующимся на электроде при переносе электрона на дифенилметильный радикал, который в свою очередь возникает, наряду с трифенилфосфином, в результате сравнительно медленного распада первичного электродного продукта — свободного радикала, образующегося при обратимом переносе одного электрона на исходный катион. В присутствии донора протонов происходит обычный $2e$ -разрыв связи $\text{C}-\text{P}$.

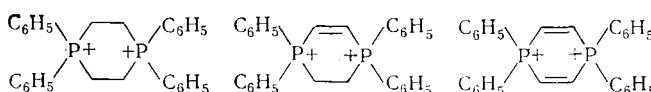
Бензил trifенилфосфоний-катион ведет себя аналогично бензгидрiltrифенилфосфонию, давая в ацетонитриле на фоне соли тетраалкиламмония две волны, а на фоне соли тетрабутиламмония в ДМФ или гексаметаполе — по три волны¹³⁹.

Фенацил trifенилфосфоний-катион¹³⁹ в ацетонитриле дает три волны. Первая отвечает переносу $1e$; вторая волна, необычно низкая, соответствует, как доказано, восстановлению образующегося ацетофенона (до бензпинакона) и третья, более высокая, чем первая, отвечает восстановлению илида и дальнейшему восстановлению ацетофенона. Общая схема процесса такова:



Алкилиден-бис-трифенилфосфониевые соли $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\cdot\cdot\cdot\overset{+}{\text{P}}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Br}_2$ при малых n восстанавливаются легче обычных солей (при $n=1$ значение $E_{1/2}=-1,195$ в); с ростом n величина $E_{1/2}$ становится отрицательнее ($E_{1/2}\approx-1,8$ в при $n=4-6$), а затем вновь положительнее¹³⁴.

Соли 1,1,4,4-тетрафенилдифосфонийциклогексана, -гексена и -2,5-гексадиена



Их многочисленные производные изучены в сухом ДМФ на ртутном капающем и платиновом микроэлектроде¹⁴⁰ с использованием 0,1 М перхлората тетраэтиламмония в качестве индифферентного электролита. Производное дифосфонийгексана дает одну 2e-волну с $E_{1/2}=-1,84$ в (на ртутном электроде, относительно нас. к. э.); производные дифосфонийгексена и дифосфонийгексадиена восстанавливаются значительно легче: их первые волны обратимы и отвечают переносу 1e с образованием катион-радикалов; $E_{1/2}$ этих волн равны соответственно $-0,75$ и $-0,56$ в. Особенно подробно изучена соль 2,5-ди-трет-бутил, 1,1,4,4-тетрафенилдифосфонийциклогексадиена-2,5; она дает две одноэлектронные волны ($E_{1/2}=-0,723$ и $-1,08$ в), причем первая обратима, вторая — нет. Добавление к ДМФ воды до 10% не влияет на высоту первой волны, но в присутствии следов HClO₄ первая волна растет за счет уменьшения второй, так что с ростом концентрации кислоты остается одна двухэлектронная волна с $E_{1/2}=-0,675$ в.

Авторы¹⁴⁰ считают, что в результате переноса 2e образуется до сих пор не известное соединение — производное дифосфобензола, которое обладает основными свойствами и может протонироваться по атомам углерода; по своему характеру оно напоминает диалид. Электрохимическое восстановление исходной соли в водно-этанольной среде дает продукт без разрыва кольца — производное 1,4-дифосфонийциклогексана¹⁴¹, что, по мнению авторов¹⁴⁰, подтверждает промежуточное образование дифосфобензола. Введение заместителей в положения 2 и 5 кольца бифосфонийциклогексадиена вызывает изменение $E_{1/2}$ в соответствии с индуктивным эффектом этих заместителей (кроме ди-трет-бутильных). Подобным же образом влияет на $E_{1/2}$ замена фенильных групп на другие заместители у атомов фосфора или введение заместителей в фенильные кольца. Отмечено, что на Pt-электроде волны выражены лучше, так как на ртутном они искажены адсорбционными явлениями¹⁴⁰.

Дианион трифенилтрифосфина ($(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_3^{2-}$ в тетрагидрофуране на фоне перхлората тетрабутиламмония дает анодную волну окисления при $-1,4$ в (относительно 0,1 N Ag⁺/Ag-электрода), причем продуктами реакции являются, по-видимому¹⁴², пентафенилцикlopentafosfin ($(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5$) и гексафенилциклогексаfosfin ($(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_6$). На основании, главным образом, электрохимического поведения дианиона трифенилтрифосфина сделан вывод, что это соединение имеет линейную структуру, а не циклическую как это предполагалось ранее¹⁴³.

Пентафенилцикlopентафосфин (C_6H_5P)₅ и гексафенилциклогексафосфин (C_6H_5P)₆¹⁴² в тетрагидрофуране на фоне перхлората тетрабутиламмония (концентрация не указана) ведут себя электрохимически одинаково, давая на ртутном капающем электроде двухэлектронную необратимую волну восстановления с $E_{1/2} = -2,62$ в (0,1 N Ag^+/Ag -электрод сравнения) и наклоном полулогарифмического графика, соответствующим 63 мв. При циклической вольтамперометрии на платиновом сферическом микроэлектроде имеется катодный пик с $E_{p/2} = -2,8$ в и при обращении поляризации — три анодных пика с $E_{p/2} = -1,9$; $-1,4$ и $-1,0$ в соответственно, причем средний анодный пик идентичен пику окисления дианиона трифенилтрифосфина. Предполагают, что при восстановлении образуется неустойчивый дианион (C_6H_5P)⁻ⁿ ($n=5,6$), который быстро разрушается, так что анодные пики отвечают окислению образовавшихся продуктов.

Подобное же электрохимическое поведение наблюдается и для тетрафенилциклофосфина, а также алкильных производных полициклофосфинов¹⁴⁴, для которых величина $E_{p/2}$ катодного пика хорошо коррелирует с σ -константами Тафта алкильных групп (на полученную прямую укладывается также значение $E_{p/2}$ фенилпроизводных).

Соли арсонаия ведут себя подобно солям фосфония, но восстанавливаются легче; их $E_{1/2}$ на $\sim 0,3$ в положительнее, чем у соответствующих фосфониевых производных¹³⁴. В зависимости от природы заместителей наблюдается одна или две ступени восстановления.

Гексафенилгексаарсцин (C_6H_5As)₆, подобно фосфорному аналогу, при циклической вольтамперометрии на Pt-электроде дает катодный пик с $E_{p/2} = -2,8$ в, а при анодной поляризации дает три пика окисления со значениями $E_{p/2}$, равными $-2,0$; $-1,5$ и $-1,2$ в¹⁴². При исчерпывающем электровосстановлении образуется новое восстанавливающееся с $E_{p/2} = -3,0$ в вещество, по-видимому, нейтральный диарсцин; подобные дифосфины электрохимически неактивны.

На полярограммах тетраметилстибония в водных растворах имеются одна двухэлектронная необратимая волна с $E_{1/2} = -1,490$ в (нас. к. э.), отвечающая образованию триметилстибина и метана¹⁴⁵.

Триметилфенилстибоний, диметилдифенилстибоний, метилтрифенилстибоний и тетрафенилстибоний в водных средах дают по две диффузионные одноэлектронные волны¹⁴⁵. Первые волны соответствуют обратимому переносу электрона, в результате которого возникает радикал — тетразамещенный стибин, быстро реагирующий со ртутью с образованием тризамещенного стибина и ртутьорганического радикала; последний в результате диспропорционирования дает двузамещенное ртутьорганическое производное. Значения $E_{1/2}$ первых волн указанных соединений равны соответственно $-1,195$; $0,900$; $-0,710$ и $-0,635$ в (нас. к. э.). Вторые волны необратимы. Величины $E_{1/2}$ обеих волн не зависят от pH в изученном интервале pH 4—12. При электролизе на площадке предельного тока обеих волн образуются тризамещенный стибин и углеводород (бензол или метан), однако образование углеводорода не является следствием восстановления ртутьорганического радикала (как предполагалось в¹³⁴ на основании совпадения $E_{1/2}$ второй волны тетрафенилстибония и иона фенилртути). Это следует из того, что при электролизе одновременно отщепляются и метильная и фенильная группы, причем соотношение между отщепляемыми группами в результате электролиза при потенциалах первой и второй волн различно. Отмечено, что в отличие от алкиларилфосфониевых и арсониевых ионов природа отщепляющейся при электровосстановлении тетразамещенных стибониевых ионов группы определяется устойчи-

востью не только образующегося при этом углеводородного радикала, но и производного стибина¹⁴⁵. Второй волне отвечает перенос электрона, а затем и протона на тетразамещенный радикал стибина; при этом образуются тризамещенный стибин и углеводород.

Отмечено, что с увеличением числа фенильных групп значительно повышается адсорбируемость метилфенилстибионевых ионов на ртутном электроде.

Препартивный электролиз раствора тетрафенилстибона при потенциале плато первой волны дал только трифенилстибин и дифенилртуть (ни бензола, ни дифенила в продуктах не обнаружено); показано¹⁴⁶, что вторая волна на полярограммах тетрафенилстибона соответствует восстановлению образовавшейся на первой стадии процесса дифенилртути.

Тетратолилистыбоний дает в водных растворах две одноэлектронные волны, из которых первая имеет обратимый характер¹⁴⁷.

Тетрафенилвисмут-катион, как указано в¹⁴⁵ со ссылкой на неопубликованные результаты, в водных растворах дает две одноэлектронные волны.

Пентафенилфосфор¹³⁷ в ДМФ на фоне 0,1 M иодистого тетрабутиламмония дает одну необратимую волну; потенциал пика при вольтамперометрии (с линейным изменением потенциала) равен —2,75 в (относительного водного нас. к. э.).

Эфиры фосфорной кислоты (от триметил- до трифенилфосфатов) в водном 1 M растворе KCl дают на осциллополярограммах $dE/dt = f(E)$ лишь емкостный катодный зубец; триалкилфосфиты дают дополнительный зубец, связанный с образованием соединений со ртутью¹⁴⁸.

В ДМФ три(*p*-нитрофенил)fosfat дает пять волн восстановления: первая имеет адсорбционную природу, вторая — диффузионную с $n=2$, третья кинетическую; четвертая и пятая волны сильно искажены максимумами, и их природа не установлена. В результате процесса, отвечающего второй волне, образуется дианион $[(NO_2C_6H_4O)_3PO]^{2-}$, который, взаимодействуя с растворителем, медленно превращается в *p,p'*-динитробифенил- и мононитрофенилфосфат $(NO_2C_6H_4O)PO(OH)_2$ ¹⁴⁹.

Бис(*p*-нитрофенил)фосфат $(NO_2C_6H_4O)_2P(O)OH$ дает в ДМФ три волны, из которых вторая — диффузионная — с $n=2$ соответствует образованию дианиона, превращающегося при реакции с растворителем в *p,p'*-динитробифенил и фосфорную кислоту¹⁵⁰.

Эфиры фенил- и β -стирилфосфоновой и фосфиновой кислот в ДМФ дают одну или две одноэлектронные катодные волны, первая из них имеет обратимый характер^{126, 151}; при этом стирилфосфнаты восстанавливаются почти на 0,5 в легче самого стирола. Интересно, что $E_{1/2}$ волн стирилфосфоната и стирилфосфината почти одинаковы (—1,45 и —1,81 в и —1,45 и —1,85 в соответственно относительно потенциала ртути в 0,08 M иодистом тетраэтиламмонии)¹⁵¹.

Двухэлектронные одноступенчатые волны восстановления в ДМФ дают также эфиры винилфосфоновой $CH_2=CHP(O)(OC_2H_5)_2$ и дивинилфосфоновой кислот $(CH_2=CH)_2P(O)OC_2H_5$ (их $E_{1/2}=-2,02$ и —1,87 в (относительно ртути в 0,08 M $(C_2H_5)_4NI$)¹²⁶.

Диэтилароилфосфонаты $C_6H_5CO(PO)(OC_2H_5)_2$ при восстановлении на ртутном капельном электроде в ацетонитриле дают кислые диэтилфосфонаты и бензоин; в присутствии бензойной кислоты образуются диэтил- α -оксиарилметилфосфонаты¹⁵².

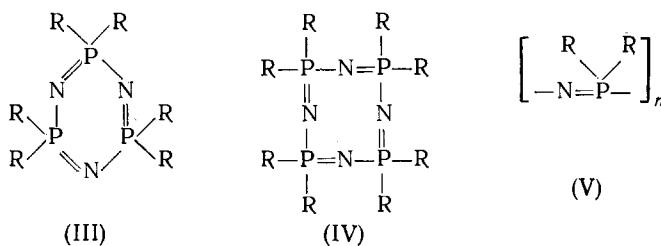
α -Диазофенилметандиэтилфосфонат $C_6H_5C(N_2)P(O) \cdot (OC_2H_5)_2$ и его замещенные в *p*-положении фенильного кольца в 20%-ном водном диоксане на фоне 1 M LiClO₄ дают по одной необрати-

мой диффузионной $2e$ -волне ($E_{1/2}$ незамещенного соединения равно $-1,18$ в (нас. к. э.)), отвечающей замене диазогруппы на два водородных атома¹⁵³. Значение $E_{1/2}$ замещенных производных изменяется в соответствии с уравнением Гаммета с константой $\rho = +0,098$. В тех же условиях этиловый эфир α -диазофенилуксусной кислоты дает волну с $E_{1/2} = -1,17$ в, т. е. влияние Р(О)(OC₂H₅)₂-группы на восстановление диазогруппы почти такое же, как и карбэтокси-группы¹⁵³.

На врачающемся дисковом Pt-электроде изученные фосфонаты дают одноэлектронные диффузионные волны, у некоторых производных имеющие обратимый характер.

Фосфорилированные α -кетоны типа RC(O)P(O)RR' в ДМФ и ацетонитриле при R=CH₃ принимают первый электрон необратимо, а при R=C₆H₅ — обратимо¹⁵⁴.

Органоциклофосфазины, имеющие шестичленный (III), восьмичленный (IV) циклы или полимерную линейную структуру (V)



($n \approx 15$; R=C₆H₅, OC₆H₅, OCH₂CF₃ и др.), восстанавливаются в ДМФ на фоне 0,1 M иодистого тетрабутиламмония, давая первую одноэлектронную волну, за которой непосредственно перед разрядом фона наблюдается еще одна очень нечеткая волна, отвечающая переносу второго электрона¹⁵⁵. Отмечено, что размер цикла почти не влияет на $E_{1/2}$ первой волны (при R=C₆H₅ значение $E_{1/2}$ для (III) равно $-2,65$ в (нас. к. э.), для (IV) $-2,67$ в). Следует отметить, что кулонометрический электролиз (III) при потенциале предельного тока первой волны показал полную регенерацию деполяризатора; другими словами, первая волна имеет каталитический характер. Циклическая вольтамперометрия указывает на нестабильность анион-радикалов, образующихся при переносе первого электрона¹⁵⁵.

В этом обзоре приведены основные сведения по полярографическому поведению элементоорганических соединений непереходных элементов; краткую сводку данных по поведению производных переходных элементов читатель может найти в недавно вышедшей в русском переводе книге Ч. Манна и К. Барнес¹⁵⁶.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. L. Colichman, J. T. Matschiner, J. Org. Chem., 18, 1124 (1953).
2. R. Benesh, R. E. Benesh, J. Am. Chem. Soc., 73, 3391 (1951).
3. R. E. Benesh, R. Benesh, J. Phys. Chem., 56, 648 (1952).
4. К. П. Бутин, И. П. Белецкая, А. Н. Рябцев, О. А. Рeutов, Электрохимия, 3, 1318 (1967).
5. R. Barbieri, J. Bjerrum, Acta Chem. Scand., 19, 469 (1965).
6. G. Schwarzenbach, M. Schellenberg, Helv. chim. acta, 48, 28 (1965).
7. B. G. Gowenlock, J. J. Trotman, J. chem. Soc., 1957, 2114.
8. B. G. Gowenlock, P. P. Jones, D. W. Overall, Там же, 1958, 535.
9. А. Н. Кашин, В. В. Стрелец, Н. Н. Овсянников, К. П. Бутин, В. Н. Алексеев, И. П. Белецкая, Л. Л. Кноц, Г. А. Тедорадзе, А. Б. Эршлер, Электрохимия, 7, 1586 (1971).
10. А. Б. Эршлер, В. В. Стрелец, А. Н. Кашин, К. П. Бутин, Там же, 9, 423 (1973).

11. K. P. Butin, A. B. Ershler, V. V. Strelets, A. N. Kashin, I. P. Beletskaya, O. A. Reutov, K. Marcusova, J. Organomet. Chem., 64, 171 (1974).
12. A. N. Кашин, В. В. Стрелец, К. П. Бутин, И. П. Белецкая, Л. Л. Кноц, В. Н. Алексеев, А. Б. Эршлер, Электрохимия, 7, 1587 (1971).
13. A. B. Ershler, V. V. Strelets, K. P. Butin, A. N. Kashin, J. Electroanal. Chem., 54, 75 (1974).
14. R. E. Dassy, W. Kitching, T. Psarras, R. Salinger, A. Chen, T. Chivers, J. Am. Chem. Soc., 88, 460 (1966).
15. C. Degrand, E. Laviron, Bull. soc. chim. France, 1968, 2228, 2233.
16. C. Г. Майрановский, ЖФХ, 33, 691 (1959).
17. J. Koutecky, V. Hanuš, Coll. Czech. Chem. Comm., 20, 124 (1955).
18. C. Г. Майрановский, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 2140.
19. K. P. Butin, I. P. Beletskaya, A. N. Kashin, O. A. Reutov, J. Organomet. Chem., 10, 197 (1967).
20. E. Laviron, L. Roullier, Electrochim. acta, 18, 237 (1973).
21. C. Г. Майрановский, Каталитические и кинетические волны в полярографии, «Наука», М., 1966, стр. 208.
22. M. Lalithambika, S. S. Katiyar, D. Devaprabhakara, J. Elecroanal. Chem., 31, 219 (1971).
23. S. S. Katiyar, M. Lalithambika, D. Devaprabhakara, Electrochim. acta, 17, 2077 (1972).
24. К. П. Бутин, Канд. диссерт., МГУ, 1965.
25. А. Б. Эршлер, А. Н. Кашин, К. П. Бутин, И. П. Белецкая, Электрохимия, 7, 953 (1971).
26. J. H. Wagenknecht, J. Electrochem. Soc., 119, 1494 (1972).
27. А. Н. Кашин, И. М. Левинсон, К. П. Бутин, А. Б. Эршлер, Электрохимия, 7, 981 (1971).
28. B. Fleet, R. D. Jee, Ext. Abstr. of 20-th Meeting CITCE, Prague, 1970, p. 398.
29. А. П. Томилов, О. Н. Темкин, И. А. Есикова, Р. М. Флид, С. М. Макарочкина, О. А. Кондакова, В. А. Долинчук, Электрохимия, 5, 722 (1969).
30. И. А. Есикова, О. Н. Темкин, А. П. Томилов, Р. М. Флид, Н. Н. Яковлева, ЖФХ, 44, 264 (1970).
31. В. Р. Полищук, М. М. Гольдин, Л. Г. Феоктистов, Л. С. Герман, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 322.
32. T. Murayama, M. Morioka, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 2129 (1973).
33. B. Kastening, L. Holleck, Talanta, 12, 1263 (1965).
34. А. Б. Эршлер, Г. А. Тедорадзе, М. Фахми, К. П. Бутин, Электрохимия, 2, 319 (1966).
35. L. I. Denisovich, S. P. Gubin, J. Organomet. Chem., 57, 87 (1973).
36. L. I. Denisovich, S. P. Gubin, Там же, 57, 99 (1973).
37. К. П. Бутин, И. П. Белецкая, О. А. Рeutов, Электрохимия, 2, 635 (1966).
38. L. Newman, D. N. Hume, J. Am. Chem. Soc., 83, 1795 (1961).
39. Н. Н. Овсянников, В. Н. Алексеев, А. Н. Кашин, Л. Л. Кноц, Г. А. Тедорадзе, А. Б. Эршлер, Электрохимия, 8, 1543 (1972).
40. А. Б. Эршлер, Н. Н. Овсянников, В. Н. Алексеев, А. Н. Кашин, Л. Л. Кноц, Э. М. Подгаецкий, Г. А. Тедорадзе, Там же, 9, 1087 (1973).
41. G. L. Smith, P. Zuniga, J. W. Rogers, Analyt. Chem. acta, 56, 312 (1971).
42. R. H. Wopshall, I. Shain, Anal. Chem., 39, 1514 (1967).
43. К. П. Бутин, И. П. Белецкая, А. Н. Кашин, О. А. Рeutов, ДАН, 175, 1055 (1967).
44. L. I. Denisovich, S. P. Gubin, J. Organomet. Chem., 57, 109 (1973).
45. I. P. Beletskaya, K. P. Butin, V. N. Shishkin, O. A. Reutov, Там же, 23, 31 (1970).
46. И. П. Белецкая, К. П. Бутин, В. Н. Шишкун, В. Ф. Гомзяков, И. Ф. Гунькин, О. А. Рeutов, ЖОрХ, 10, 2009 (1974).
47. M. Fleischmann, D. Pletcher, G. Sundholm, J. Electroanal. Chem., 31, 51 (1971).
48. T. Psarras, R. E. Dassy, J. Am. Chem. Soc., 88, 5132 (1966).
49. H. Göhr, A. Seiler, Chem. Ing. Techn., 42, 196 (1970).
50. L. Martinot, Bull. Soc. chim. Belg., 75, 711 (1966); 76, 617 (1967).
51. C. Chevrot, M. Troupel, J.-C. Folest, J. Perichon, C. r., 273C, 493 (1971).
52. C. Chevrot, J.-C. Folest, M. Troupel, J. Perichon, J. Electroanal. Chem., 54, 135 (1974).
53. M. Fleischmann, D. Pletcher, C. J. Vance, J. Organomet. Chem., 40, 1 (1972).
54. С. Г. Майрановский, Н. П. Родионов, В. П. Гультьяй, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1974, 79.
55. P. J. Elving, D. L. Smith, Anal. Chem., 32, 1849 (1960).
56. W. R. Turner, P. J. Elving, Там же, 37, 207 (1965).
57. D. H. Geske, J. Phys. Chem., 63, 1962 (1959).
58. W. R. Turner, P. J. Elving, J. Phys. Chem., 69, 1067 (1965).
59. T. Mc. Kinney, D. H. Geske, C. A., 62, 1327h (1965).
60. L. H. Toporcer, R. E. Dassy, S. I. E. Green, Inorg. Chem., 4, 1649 (1965).

61. H. Bock, W. Fuss, Z. Naturforsch., 26B, 525 (1971).
62. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, А. П. Снякин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 197.
63. К. П. Бутин, В. И. Станко, Н. А. Белоконева, Г. А. Анорова, Т. В. Климова, И. П. Белецкая, ДАН, 188, 819 (1969).
64. В. И. Станко, К. П. Бутин, Н. А. Белоконева, И. П. Белецкая, ЖОХ, 40, 2228 (1970).
65. В. И. Станко, В. И. Брегадзе, А. И. Климова, О. Ю. Охлобыстин, А. Н. Кашин, К. П. Бутин, И. П. Белецкая, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 421.
66. А. Н. Кашин, К. П. Бутин, В. И. Станко, И. П. Белецкая, Там же, 1969, 1917.
67. Л. И. Захаркин, В. И. Кысикин, Там же, 1971, 2052.
68. G. Costa, Ann. chim. (Rome), 40, 559 (1950).
69. K. Issleib, S. Naumann, H. Matschiner, B. Walther, Z. anorg. allg. Chem., 381, 226 (1971).
70. K. P. Butin, V. V. Strelets, I. F. Gunkin, I. P. Beletskaya, O. A. Reutov, J. Organomet. Chem., 85, 123 (1975).
71. J. S. Di Gregorio, M. D. Morris, Anal. Chem., 40, 1286 (1968).
72. S. Faleschini, G. Pilloni, L. Dorette, J. Electroanal. Chem., 23, 261 (1969).
73. S. Zecchin, G. Pilloni, J. Electroanal. Chem., 36, 117 (1972).
74. E. Abrahamson, Ch. Reynolds, Anal. Chem., 24, 1827 (1952).
75. J.-P. Colliard, M. Devaud, C. r., 274C, 333 (1972).
76. M. D. Curtis, A. L. Allred, J. Am. Chem. Soc., 87, 2554 (1965).
77. A. L. Allred, L. W. Bush, Там же, 90, 3352 (1968).
78. F. Correa-Duran, A. L. Allred, D. E. Glover, D. E. Smith, J. Organomet. Chem. 49, 353 (1973).
79. C. G. Pitt, R. N. Carey, E. C. Toren, Jr., J. Am. Chem. Soc., 94, 3806 (1972).
80. A. G. Evans, B. Jerome, N. H. Rees, J. C. S. Perkin Trans. II, 1973, 447.
81. С. Г. Майрановский, В. А. Пономаренко, Н. В. Барашкова, А. Д. Снегова, ДАН, 134, 385 (1960).
82. С. Г. Майрановский, В. А. Пономаренко, Н. Б. Барашкова, М. А. Кадина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1951.
83. В. М. Казакова, И. Г. Макаров, М. Е. Курек, Е. А. Чернышев, Ж. структ. хим., 9, 525 (1968).
84. И. Г. Макаров, В. М. Казакова, Н. Г. Толстикова, Е. А. Чернышев, Там же, 10, 595 (1969).
85. И. Г. Макаров, В. М. Казакова, Н. Г. Комаленкова, Л. Н. Шамшин, Е. А. Чернышев, ДАН, 195, 1368 (1970).
86. R. A. Benkeser, C. A. Tuncher, J. Organomet. Chem., 13, 139 (1968).
87. R. E. Dassy, W. Kitching, T. Chivers, J. Am. Chem. Soc., 88, 453 (1966).
88. R. J. Boczkowski, R. S. Bottei, J. Organomet. Chem., 49, 389 (1973).
89. L. Riccoboni, Gazz. Chim. Ital., 72, 47 (1942).
90. G. Costa, Там же, 80, 42 (1950).
91. G. Costa, Ann. Chim., 41, 207 (1951).
92. В. Ф. Торопова, М. К. Сайкина, Сб. статей по общей химии, 1, 210 (1953).
93. H. Jehring, Z. Chemie, 3, 34 (1963).
94. M. Devaud, C. r., 263C, 1269 (1966).
95. H. Mehner, H. Jehring, H. Kriegsmann, J. Organometal. Chem., 15, 97 (1968).
96. Вяч. Н. Флеров, Ю. М. Тюрина, ЖОХ, 38, 1669 (1968).
97. Ю. М. Тюрина, Вяч. Н. Флеров, В. К. Гончарук, Там же, 41, 494 (1971).
98. Ю. М. Тюрина, Вяч. Н. Флеров, Э. А. Никитина, Электрохимия, 5, 903 (1969).
99. H. Mehner, H. Jehring, H. Kriegsmann, J. Organometal. Chem., 15, 107, (1968).
100. I. Žežula, K. Markušová, Coll. Czech. Chem. Comm., 37, 1081 (1972).
101. A. Vanachayangkul, M. D. Morris, Anal. Lett. 1, 885 (1968).
102. M. D. Booth, B. F. Fleet, Anal. Chem., 42, 825 (1970).
103. K. Markušová, I. Žežula, Coll. Czech. Chem. Comm., 40, 13 (1975).
104. H. Jehring, H. Mehner, H. Kriegsmann, J. Organomet. Chem., 17, 53 (1969).
105. С. Г. Майрановский, Каталитические и кинетические волны в полярографии, «Наука», М., 1966, стр. 209.
106. L. Dořetka, G. Tagliavini, J. Organomet. Chem., 13, 203 (1968).
107. Ю. М. Тюрина, Вяч. Н. Флеров, Электрохимия, 6, 1548 (1970).
108. L. Riccoboni, Atti ist. Veneto sci., 96, II, 183 (1937); C. A., 33, 7207g.
109. М. К. Сайкина, Уч. зап. Казанск. ун-та, 116, 129 (1956).
110. P. Leroux, M. Devaud, Bull. Soc. chim. France, 1973, 2254.
111. M. Devaud, M.-C. Langlois, Там же, 1974, 2759.
112. P. Leroux, M. Devaud, Там же, 1974, 2763.
113. M. D. Morris, J. Electroanal. Chem., 16, 569 (1968).
114. Д. А. Кошкин, Т. Л. Шкорбатова, Л. Д. Пегусова, Н. А. Воронков, ЖОХ, 39, 1777 (1969).
115. H. Woggon, H. Säuberlich, W.-J. Uhde, Z. anal. Chem., 260, 268 (1972).

116. *M. D. Morris*, J. Electroanal. Chem., 20, 263 (1969).
117. *G. Costa*, Ann. chim. (Rome), 40, 541 (1950).
118. *Н. А. Коршунов, Н. И. Малюгина*, ЖОХ, 31, 1062 (1961).
119. *Л. Н. Вертиолина, И. А. Коршунов*, Хим. наука и пром-сть, 4, 136 (1959).
120. *J.-P. Colliard, M. Devaud*, Bull. Soc. chim. France, 1973, 1541.
121. *J.-P. Colliard, M. Devaud*, Там же, 1972, 4068.
122. *L. Dorretti, G. Tagliavini*, J. Organomet. Chem., 13, 195 (1968).
123. *S. Wawzonek, J. H. Wagenknecht*, Polarography 1964, ed. *G. Hills*, Intersci., N. Y., 1966, p. 1035.
124. *K. S. V. Santhanam, A. J. Bard*, J. Am. Chem. Soc., 90, 1118 (1968).
125. *H. Matschiner, A. Tschach, A. Steinert*, Z. Anorg. Allg. Chem., 373, 237 (1970).
126. *A. B. Ильясов, Ю. М. Каргин, Я. Л. Левин, И. Д. Морозова, Б. В. Мельников, А. А. Вафина, Н. Н. Сотникова, В. С. Галеев*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 770.
127. *K. Issleib, H. Matschiner, S. Naumann*, J. Electroanal. Chem., 16, 563 (1968).
128. *L. Horner, J. Haufe*, Chem. Ber., 101, 2921 (1968).
129. *R. E. Dessy, T. Chivers, W. Kitching*, J. Am. Chem. Soc., 88, 467 (1966).
130. *B. Kastening, G. Kasemifard*, Ber. Bunzenges. Phys. Chem., 74, 551 (1970).
131. *S. L. Gupta, L. Holleck*, Z. Naturforsch., 27b, 573, 634 (1972).
132. *S. L. Gupta, L. Holleck*, J. Electroanal. Chem., 57, 203 (1974).
133. *Ю. М. Каргин, Н. И. Семахина, Б. Д. Чернокальский, А. С. Гельфонд, Г. Х. Камай*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2488.
134. *L. Horner, J. Haufe*, Electroanalyt. Chem., 20, 245 (1969).
135. *C. J. Nyman, J. L. Ragle, P. F. Linde*, Anal. Chem., 32, 352 (1960).
136. *L. Horner, F. Röttger, H. Fuchs*, Chem. Ber., 96, 3141 (1963).
137. *J. M. Savéant, Su Khac Binh*, Electrochim. acta, 20, 21 (1975).
138. *H. Matschiner, K. Issleib*, Z. anorgan. Chem., 354, 60 (1967).
139. *J. M. Saveant, Su Khac Binh*, Bull. soc. Chim. France, 1972, 3549.
140. *R. D. Rieke, R. A. Copenhafer, A. M. Aguiar, M. S. Chattha, J. C. Williams, Jr.*, J. Electroanal. Chem., 42, 309 (1973).
141. *J. H. Stocker, R. M. Jenevein, A. M. Aguiar, G. W. Prejean, N. A. Portnoy*, J. Chem. Soc., Chem. Communns, 1971, 1478.
142. *T. J. DuPont, J. L. Mills*, Inorg. Chem., 12, 2487 (1973).
143. *K. Issleib, K. Krech*, Chem. Ber., 99, 1310 (1966).
144. *T. J. DuPont, L. R. Smith, J. L. Mills*, J. Chem. Soc., Chem. Communns, 1974, 1001.
145. *G. L. Kok, M. D. Morris*, Inorg. Chem., 11, 2146 (1972).
146. *M. D. Morris, P. S. McKinney, E. C. Woodbury*, J. Electroanal. Chem., 10, 85 (1965).
147. *H. E. Affsprung, A. B. Gainer*, Anal. chim. acta, 27, 578 (1962).
148. *H. Sohr*, Chem. Zvesti, 16, 316 (1962).
149. *K. S. V. Santhanam, L. O. Wheeler, A. J. Bard*, J. Am. Chem. Soc., 89, 3386 (1967).
150. *K. S. V. Santhanam, A. J. Bard*, J. Electroanal. Chem., 25, App. 9 (1970).
151. *Я. А. Левин, Ю. М. Каргин, В. С. Галеев, В. И. Саникова*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 411.
152. *K. D. Berlin, D. S. Rulison, P. Arthur*, Anal. Chem., 41, 1554 (1969).
153. *W. Jugelt, W. Lamm, F. Pragst*, J. Prakt. Chem., 314, 193 (1972).
154. *Г. А. Савичева, М. Б. Газизов, А. В. Ильясов, А. И. Разумов*, ЖОХ, 37, 2785 (1967).
155. *H. R. Allcock, W. J. Birdsall*, Inorg. Chem., 10, 2495 (1971).
156. *Ч. Манн, К. Барнес*, Электрохимические реакции в неводных системах, «Химия», М., 1974.

Ин-т органической химии им. Н. Д. Зелинского, АН СССР,
Москва