

УДК 543.252

ПОЛЯРОГРАФИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ —  
ПРОИЗВОДНЫХ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

С. Г. Майрановский

Описано электрохимическое поведение большого числа элементоорганических производных, содержащих непреходный элемент. Рассмотрен механизм электродных процессов и влияние на него условий проведения электролиза, главным образом на ртутном каплюющем 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 непреходных элементов.

## I. РТУТЬОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Эти соединения представляют для полярографии особый интерес, так как они могут образовываться при взаимодействии со ртутью некоторых деполаризаторов (например, галогенпроизводных, серусодержащих соединений, некоторых альдегидов и кетонов), а также промежуточных и конечных продуктов электродных процессов, например при восстановлении иодониевых солей<sup>1</sup>. 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 арилртутиевых солей  $RHgX$  изучено в<sup>2,3</sup>. Было найдено, что в 50%-ных водно-этанольных растворах на полярограммах наблюдаются две одноэлектронные волны, причем на  $E_{1/2}$  первой волны заметное влияние оказывает природа аниона  $X^{-2,4}$ . Ртутьорганические соли способны диссоциировать<sup>5,6</sup>:



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



Восстановление катиона  $RHg^+$  протекает обратимо <sup>4</sup>:

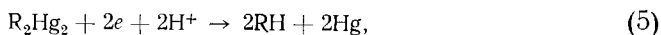


Образовавшийся радикал  $RHg^{\cdot}$ , димеризуясь, дает весьма неустойчивую «органическую каломель»  $R_2Hg_2$ . Предположение об образовании органической каломели <sup>7, 8</sup> было высказано после всестороннего обсуждения возможностей протекания реакции электровосстановления ртутьорганических солей. Образование такой каломели доказано на основании хронопотенциометрических исследований <sup>9</sup>, в частности, установления природы продуктов взаимодействия ртутьорганических солей между собой и с металлической ртутью, между различными дизамещенными ртутью <sup>10, 11</sup>, а также изучения продуктов совместного восстановления двух разных ртутьорганических солей и восстановления соли на электроде, покрытом адсорбированным симметричным ртутьорганическим соединением <sup>10-12</sup>.

Органическая каломель довольно быстро путем диспропорционирования (которое, по-видимому, является обратимым <sup>10, 13</sup>) превращается в симметричное ртутьорганическое соединение:



Органическая каломель необратимо восстанавливается на электроде <sup>2, 10, 14-16</sup>:



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 «гидриднему» механизму, при котором продукт присоединения при потенциале первой волны двух электронов к исходному ртутьорганическому катиону  $RHg^+$  взаимодействует с исходным катионом  $RHg^+$  <sup>13</sup>.

Время жизни органической каломели  $R_2Hg_2$  (до ее диспропорционирования по реакции (4)) понижается в ряду <sup>12</sup> 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  $AgHgHgAlk$  не могут диссоциировать на свободные радикалы <sup>13</sup>.

Обратимый характер переноса первого электрона и сопутствующие ему химические реакции обуславливают особенности формы первой волны и влияния на ее параметры различных факторов <sup>4, 15</sup>. Так, если  $X$  не является галогеном, то в отсутствие ионов галогенов в растворе форма первой волны описывается <sup>4</sup> уравнением обратимого одноэлектронного процесса с последующим быстрым бимолекулярным взаимодействием электродных продуктов в приэлектродном слое раствора <sup>16</sup>:

$$E = \varepsilon_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i^{\cdot 2/3}}{i_d - i}, \quad (6)$$

где  $\varepsilon_0$  — не зависящий от концентрации <sup>16</sup> 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 каталитических волн в небуферных средах, когда в результате процесса возникают ионы  $OH^-$ , при условии, что высота волны еще пропорциональна концентрации катализатора<sup>16</sup>. 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  $E_{1/2}$  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 каталитических волн в буферных растворах, описывается уравнением (6), причем величина  $\epsilon_0$  становится отрицательнее с ростом концентрации галогена в растворе<sup>4</sup>. Для этилмеркургалогенов  $E_{1/2}$  первой волны становится отрицательнее в ряду производных  $Cl \rightarrow Br \rightarrow I$ .

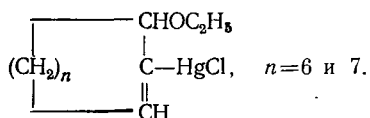
На примере первой обратимой волны восстановления 3-пиридилмеркурацетата показано<sup>15</sup>, что ее  $E_{1/2}$  потенциал, в соответствии с теорией Коутецкого и Гануша<sup>17</sup> для обратимого процесса с последующей быстрой димеризацией электродных продуктов, становится менее отрицательным с ростом периода капания электрода и с увеличением концентрации деполяризатора. Точно так же, в соответствии с теорией<sup>18</sup> необратимых электродных процессов, для которых скорость переноса электрона конкурирует с бимолекулярной реакцией вступающих в электрохимическую реакцию частиц,  $E_{1/2}$  второй волны становится отрицательнее с ростом концентрации деполяризатора<sup>15</sup>; правда, в случае ртутьорганических солей наблюдается дополнительный сдвиг  $E_{1/2}$ , обусловленный ингибированием процесса адсорбированными продуктами реакции.

Природа радикала  $R$  влияет на легкость восстановления, причем характеристический потенциал  $\epsilon_1$  (или  $E_{1/2}$ ) становится менее отрицательным с понижением кислотности  $pK_a$  соответствующего углеводорода  $RH$ <sup>19</sup>. Однако линейной связи между этими величинами нет. В диметилформамиде (ДМФ) на фоне 0,1 *N*  $(C_2H_5)_4NClO_4$  для перхлоратов соответствующих ртутьорганических солей  $\epsilon_0$  первых волн равны<sup>19</sup> для разных  $R$ :  $CH_3$ —0,612;  $C_2H_5$ —0,594,  $n-C_3H_7$ —0,613;  $n-C_5H_{11}$ —0,535;  $C_6H_5$ —0,544,  $C_6H_5CH_2$ —0,370 в (нас. к. э.) при 25°С.

У производных фенилртутных солей адсорбируются на электроде не только катионы исходных соединений, но и свободные радикалы, образующиеся при переносе на них электрона<sup>20</sup>. 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  $1/2$ <sup>21</sup>. Вольтамперометрическим методом с линейно изменяющимся потенциалом и обращением тока определены<sup>20</sup> константы скорости поверхностной димеризации (или константы скорости образования симметричного соединения, ибо в работе<sup>20</sup> предполагается, что образование органической каломели является очень быстрым и обратимым процессом, за которым следует более медленная прямая реакция (4)) свободных радикалов фенилртути и ряда их производных с заместителями в бензольном.

кольце. Для фенилртутных свободных радикалов при 25°С константа скорости поверхностной димеризации близка к  $1 \cdot 10^{13}$  см<sup>2</sup>/сек·моль. Введение электрооттягивающих заместителей в фенильное кольцо замедляет, а электронодонорных — увеличивает скорость димеризации, причем между логарифмом константы скорости и величиной  $\sigma$  заместителя имеется удовлетворительная корреляция<sup>20</sup>.

Следует отметить, что в случае очень большого по размерам остатка R в ртутноорганической соли RHgX скорость димеризации свободных радикалов RHg<sup>•</sup> замедляется настолько, что перестает влиять на полярографические характеристики волн; такое положение, по-видимому, имеет место, согласно данным<sup>22</sup>, при восстановлении *цис*-2-хлормеркуро-3-этоксциклононена и соответствующего циклодецена:



Эти соединения в 50%-ном водном диоксанае 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  $E_{1/2}$  не зависит от концентрации деполаризатора 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 минут<sup>22</sup>. Последнее обстоятельство также свидетельствует о сравнительной устойчивости получаемых радикалов. Вторая волна на полярограммах этих соединений необратима, ее  $E_{1/2}$  становится отрицательнее с ростом концентрации деполаризатора. Значения  $E_{1/2}$  обеих волн зависят от pH. Следует отметить, что хотя авторы<sup>22</sup> 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°С с 2,2 до 3,8%·град<sup>-1</sup>). По-видимому, первая волна имеет частично кинетическое ограничение.

В тех же условиях изучены<sup>23</sup> также *транс*-2-хлормеркуро-3-метоксциклоундецен и -циклотридецен ( $n=8$  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  $E_{1/2}$  — 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  $E_{1/2}$  обеих волн к менее отрицательным потенциалам<sup>23</sup>. Величины  $E_{1/2}$  первых волн замещенных в ядре броммеркурфенилацетатов не коррелируют с  $\sigma$ -константами Гаммета<sup>24</sup>. Подобная корреляция между  $E_{1/2}$  первых волн и характером заместителя отсутствует и у других  $\alpha$ -оксомеркургалогенных солей<sup>24</sup>.

Фторалифатические ртутьорганические соли дают две волны восстановления C—Hg-связи, однако в некоторых случаях в

процессе участвует больше двух электронов, по-видимому, вследствие электрохимического расщепления С—F-связи<sup>14</sup>.

Перфторфенилмеркуробромид в 30%-ном водном метаноле на фоне 1 М перхлората натрия дает две волны,  $E_{1/2}$  которых (при концентрации деполяризатора  $2 \cdot 10^{-4}$  М) 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 слоев<sup>25</sup>.

Хлорид и ацетат 3-пиридилртути<sup>15</sup> в водных буферных растворах дают по две одноэлектронные диффузионные волны восстановления (из них первая — обратимая),  $E_{1/2}$  которых с ростом рН выше 5,0 становятся отрицательнее (при рН 4 значения  $E_{1/2}$  волн, независимо от природы аниона, равны соответственно 0,0 и  $-0,37$  в); волны искажены адсорбцией продуктов реакции, вследствие чего на полярограммах обнаруживается гистерезис<sup>15</sup>.

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  $E_{1/2}$  волн заметно отрицательнее<sup>26</sup>. Продуктами восстановления являются: на первой стадии — симметричное дизамещенное ртути, на второй — вторичный амин (пиперидин или диэтиламин соответственно) и этилен; третичные амины в продуктах электролиза обнаружены лишь в виде следов<sup>26</sup>.

2-Тиенилмеркурхлорид<sup>15</sup> в буферных растворах дает две одноэлектронные волны (при рН  $< 8$  первая волна скрыта током анодного растворения ртути);  $E_{1/2}$  волн становится отрицательнее с ростом рН; при рН  $> 9$  значение  $E_{1/2}$  второй волны перестает зависеть от рН, 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-тиенилмеркуробромид в 30%-ном водном диметилформамиде на фоне 1 М 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 ртутьорганической части молекулы, а третья — восстановление кетогруппы образующегося в результате первых двух процессов ацетилтиофена<sup>27</sup>. 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  $RCH(ONH_2)CH_2HgX$  (где X — кислотный остаток): они дают на полярограммах две волны восстановления, из них первая имеет обратимый характер и отвечает образованию адсорбирующегося на ртути радикала  $R'Hg^{\cdot}$  ( $E_{1/2}$  этой волны не зависит от рН, но зависит от природы аниона), вторая — необратимому восстановлению радикала (или «каломели») до  $R'H$  с освобождением  $Hg^0$ <sup>28</sup>.

Соли меркурэтанола (хлориды или ацетаты)  $XHgC_2H_4OH$  в нейтральных или щелочных буферных растворах дают две не зависящие от рН 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 рН  $< 5$  остается одна двухэлектронная волна<sup>29</sup>. Препаративный электролиз при потенциалах, отвечающих первой волне, дает симметричное соединение диэтанолртуть<sup>30</sup>, 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%<sup>29</sup>. Возможно, что образование этанола обусловлено восстановлением возникающей при электролизе симметричной диэтанолртути<sup>30</sup>.

2 - Хлор мер ку р - 3,3,3 - три ф тор про па нол - 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  $\text{R}=\text{H}$  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  $E_{1/2} = -0,37$  в<sup>31</sup>. 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  $\text{C}-\text{Hg}-$  и  $\text{C}-\text{F}-$  связей с образованием дифтораллилового спирта (или его эфира)  $\text{CF}_2=\text{CHCH}_2\text{OR}$ <sup>31</sup>.

о - О к с и ф е н и л м е р ку р х л о р и д в водных буферных растворах дает на полярограммах две обычные одноэлектронные диффузионные волны. Однако на фоне буфера, содержащего азотную кислоту ( $0,05 \text{ M HNO}_3 + 0,45 \text{ NaNO}_3$ ), вследствие очень низкой растворимости промежуточного продукта, образующегося на электроде в результате переноса первого электрона, наблюдается необычный характер волн<sup>32</sup>:  $E_{1/2}$  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<sup>33, 34</sup> постоянной поверхностной концентрацией вступающего в реакцию соединения, обусловленной его высокой адсорбируемостью и очень низкой растворимостью. Выведены<sup>32</sup> уравнения для форм обеих волн и зависимости  $E_{1/2}$  первой волны от концентрации деполяризатора, которые правильно передают особенности волн восстановления о-оксифенилмеркурхлорида в азотнокислом растворе.

Как и обычные ртутьорганические соли, восстанавливаются соли ферроценилртути, а также ртутные соли цикlopentadiенилтрикарбонил марганца и рения<sup>35</sup>; правда, четкие двухступенчатые — каждая отвечает переносу одного электрона — волны восстановления (по ртути) удается получить лишь в 90%-ном диоксиде 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  $\text{Hg}^0$  и карборана, вторая — восстановлению последнего. Как и следовало ожидать, введение заместителей в кольцо ферроцена вызывает изменение  $E_{1/2}$  обеих волн на полярограммах ферроценилмеркурхлорида, однако сдвиг  $E_{1/2}$  очень мал<sup>35</sup>, что согласуется с низкой проводимостью индукционного эффекта из одного ферроценового кольца в другое.

В последнее время показано<sup>36</sup>, что перенос первого электрона в зависимости от условий может протекать как обратимо, так и необратимо: аллилмеркур- и фенилмеркургалогенные соли в системе этанол — вода (1 : 1) и этанол — бензол (1 : 1) дают обратимые волны, тогда как в без-

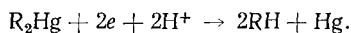
водных диметилформамиде и ацетонитриле первые волны необратимы и их  $E_{1/2}$  не зависят от природы галогена соли.

Вторые волны восстановления на полярограммах ртутьорганических солей, как уже отмечалось, отвечают восстановлению «органической каломели» по реакции (5). Величина  $E_{1/2}$  этих волн часто зависит от pH в кислой среде и не зависит — в щелочной<sup>2</sup>. 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  $E_{1/2}$  волн восстановления  $HgR_2$  и  $RHg^\cdot$  тем меньше, чем ниже абсолютная величина  $E_{1/2}$  волны  $HgR_2$ <sup>35</sup>. Если ртутьорганическая соль восстанавливается очень легко, то различие между величинами  $E_{1/2}$  первой и второй волн становится малым, так что иногда (как, например, в случае солей карборанилртути) обе волны сливаются в одну двухэлектронную волну<sup>35</sup>.

Между  $E_{1/2}$  второй волны восстановления  $RHgX$  и сродством радикала  $R^\cdot$  к электрону имеется линейная зависимость, что позволяет оценивать сродство радикала к электрону из полярографических данных<sup>35</sup>.

Симметричные ртутьорганические соединения восстанавливаются необратимо с потреблением двух электронов в одной стадии<sup>37</sup>.



На величину  $E_{1/2}$  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 каломель<sup>9</sup>, 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<sup>9</sup>.

Легкость восстановления  $R_2Hg$  зависит от полярности связи R—Hg: чем полярнее эта связь, тем легче происходит восстановление<sup>37</sup>. Наиболее легко протекает восстановление  $\alpha$ -оксортутьорганических соединений. Так, например, для волны восстановления  $Hg(C_6H_5CHCOOC_2H_5)_2$  в 50%-ном водном метаноле на фоне 0,1 М  $NaBF_4$  значение  $E_{1/2} = -0,36$  в (нас. к. э.), тогда как для дибензилртути в тех же условиях  $E_{1/2} = -1,64$  в<sup>37</sup>. Дифенилртуть в ДМФ на фоне 0,1 М перхлората тетраэтиламмония дает волну с  $E_{1/2} = -2,21$  в (относительно 0,1 М  $Et_4NI/Hg_2I_2$  в ДМФ).

Наиболее положительное значение  $E_{1/2}$ , 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 характер<sup>38</sup>. Диферроценилртуть, наоборот, восстанавливается при крайне отрицательных потенциалах (в ДМФ на фоне 0,1 М перхлората тетрабутиламмония  $E_{1/2} \approx -2,68$  в относительно водного нас. к. э.)<sup>35</sup>.

Дифенилртуть в диметоксиэтаноле на фоне перхлората тетрабутиламмония дает волну с  $E_{1/2} = -3,32$  в (относительно  $\text{Ag}/\text{AgClO}_4$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$  М электрода); в тех же условиях  $E_{1/2}$  волн восстановления перхлордифенилртути и перфтордифенилртути равны соответственно  $-2,63$  и  $-1,81$  в<sup>14</sup>.

На полярограммах перфтордифенилртути<sup>25</sup> в 30%-ном водном метаноле на фоне 1 М  $\text{NaClO}_4$  имеется одна диффузионная двух-электронная волна, значение  $E_{1/2}$  которой не зависит от pH 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 остальных<sup>25</sup>. Перфтордифенилртуть использовалась в качестве модельного соединения для изучения влияния строения двойного электрического слоя на восстановление адсорбированного деполяризатора<sup>39</sup>, а также влияния частичной десорбции деполяризатора на емкостном участке кривой заряжения при гальваностатическом восстановлении вещества, адсорбированного на поверхности висящей ртутной капли<sup>40</sup>.

бис-(2-Ацетилтиенил-5)ртуть в 30%-ном водном диметилформамиде на фоне, 1,0 М перхлората натрия дает две волны, из которых первая (с  $E_{1/2} = -1,29$  в) отвечает разрыву связей  $\text{C}-\text{Hg}$ , а вторая — восстановлению образовавшегося ацетилтиофена<sup>27</sup>.

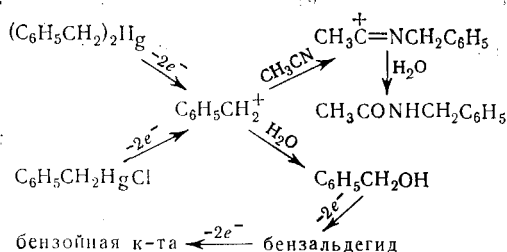
бис-(2,5-Дифенил-1,3-оксазол-4-ил)ртуть в ДМФ на платиновом покоящемся дисковом электроде при линейном изменении потенциала дает на вольтамперограммах три пика восстановления<sup>41</sup>. Потенциал первого пика  $E_p = -1,96$  в (нас. к. э.) при скорости изменения потенциала  $V$ , равной 20 мВ/сек, сдвигается в катодную сторону при увеличении  $V$ , что указывает на необратимую химическую реакцию, следующую за обратимым переносом электрона. Значение отношения тока пика к  $V^{1/2}$  увеличивается с ростом  $V$ ; это характерно для процесса со слабой адсорбцией деполяризатора<sup>42</sup>. Первый пик отвечает разрыву  $\text{C}-\text{Hg}$ -связей, два других — восстановлению образовавшегося производного оксазолина, не содержащего ртути.

бис-2-(Пиперидино)-этилртуть в 50%-ном водном этиловом спирте восстанавливается до пиперидина ( $E_{1/2} = -1,5$  в), но не дает волн восстановления в ДМФ<sup>26</sup>.

Для различных ртутьорганических соединений сильно различаются величины наклонов волн (т. е. величины находимого из опыта кажущегося коэффициента переноса  $\alpha_{\text{экс.}}$ ). Это одна из причин отсутствия строгой корреляции между  $E_{1/2}$  и значениями  $\sigma$  Тафта (или Гаммета) заместителей. Однако для производных дибензилртути с различными заместителями в кольце (когда величина  $\alpha_{\text{экс.}}$  сохраняется приблизительно постоянной) довольно хорошо соблюдается корреляционное уравнение  $E_{1/2} = 2\sigma$ , где  $\sigma$  — константа Гаммета заместителей, фактор 2 отражает наличие двух групп в обоих бензольных кольцах,  $\rho = +0,49$  в<sup>37</sup>. Хорошая корреляция наблюдается также между производением  $\alpha_{\text{экс.}} \cdot E_{1/2}$  и величинами кислотной диссоциации  $pK_a$  углеводородов  $\text{RH}$ , образованных радикалами  $\text{R}$ <sup>19, 37</sup>, на основании чего предложена шкала кислотности  $\text{CН}$ -кислот насыщенных ароматических и непредельных углеводородов, полифторированных и карбонилсодержащих соединений, баренов и некоторых других соединений<sup>43</sup>. Следует, однако, отметить, что по данным<sup>44</sup> с  $pK_a$   $\text{CН}$ -кислот лучше коррелируют величины  $E_{1/2}$ , а не произведения  $\alpha_{\text{экс.}} \cdot E_{1/2}$ ; в работе<sup>44</sup> оценены величины  $pK_a$  ферроцена, а также цикlopентадиенилтрикарбонил марганца и рения.

Полярографический метод был успешно применен для изучения кинетики и равновесий при взаимодействии дифенилртути с дицианртутью, бис-(трихлорметил)ртутью и бис-фенилацетиленидом ртути<sup>45</sup>, а также дифенил- и ди-*p*-анизилртути с некоторыми карбонилсодержащими симметричными ртутьорганическими соединениями в растворе ДМФ<sup>46</sup>.

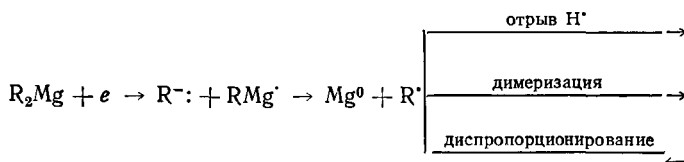
Ртутьорганические соединения на вращающемся Pt-аноде в  $\text{CH}_3\text{CN}$  на фоне 0,1 *M*  $\text{NaClO}_4$  при наложении линейно-изменяющегося потенциала дают четкие волны окисления,  $E_{p/2}$  которых (при  $V=20$  в/сек) равны: 1,28 (*n*-пропилмеркурхлорид), 1,53 (бензилмеркурхлорид), 1,58 (дифенилртуть), 1,95 (фенилмеркуртетрафторборат), 1,84 (дифенилртуть) (относительно Ag в 0,01 *N*  $\text{AgClO}_4$ ). Волны полностью необратимы. На основании результатов препаративного электролиза в  $\text{CH}_3\text{CN}$  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 фона<sup>47</sup>.

## II. МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Диалкилмагниевые производные  $\text{R}_2\text{Mg}$  в растворах диметоксиэтана дают анодные волны окисления с  $n=2$  (продуктами являются  $\text{R}_2\text{Hg}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ), но не восстанавливаются; волны восстановления (с  $n=1$ ) наблюдаются лишь в том случае, когда R образует сравнительно устойчивый карбанион<sup>48</sup>. Величины  $E_{1/2}$  для волн восстановления (относительно  $10^{-3}$  *M*  $\text{AgClO}_4/\text{Ag}$ -электрода) для R=бензил, аллил и циклопентадиенил равны соответственно —2,74; —2,65 и —2,50 в. Механизм процесса может быть записан в виде<sup>48</sup>



Гриньяровские реактивы  $\text{RMgX}$ , «натуральные» или «синтетические», т. е. смесь  $\text{R}_2\text{Mg} + \text{MgX}_2$  (если  $\text{R} \neq \text{CH}_3$ ), дают по две волны восстановления (с  $\text{R} = \text{CH}_3$  — 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 в), для второй волны  $E_{1/2} = -2,70 \div -2,80$  в. Сделана попытка объяснить<sup>48</sup> механизм процесса на основании предположения о быстром установлении равновесия Шленка:



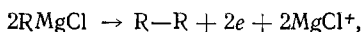
и о восстановлении на первой стадии  $\text{MgX}_2$ .

Система гриньяровский реактив — 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 этилбромиды изменяет форму кривых <sup>49</sup>.

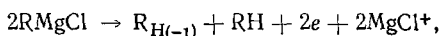
Гриньяровские реактивы в эфире и тетрагидрофуране (ТГФ) при восстановлении на катоде из блестящей Pt дают металлический Mg, а при анодном окислении — парафиновые и этиленовые углеводороды <sup>50</sup>.

В растворах ТГФ на вращающихся электродах из платинированной и гладкой платины, а также из золота снимались поляризационные кривые окисления <sup>51</sup> алкилмагниихлоридов; концентрации деполяризаторов брались довольно высокими (0,2—0,6 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 Гриньяра, содержащие различные радикалы, располагаются в ряд: *трет*-бутил > >этил > изопропил, винил > *n*-бутил > метил > фенил. На фоне этих гриньяровских реактивов в ТГФ вольтамперометрически на вращающихся электродах из Pt и Au прослеживалось течение восстановления этими реактивами нафтацена (в концентрациях  $5 \cdot 10^{-6}$  и  $5 \cdot 10^{-4}$  M) до анион-радикала. Установлено, что последовательность уменьшения легкости окисления  $RMgCl$  совпадает с рядом понижения их способности восстанавливать углеводороды <sup>51</sup>.

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 реактивов Гриньяра и дизамещенных магниихорганических соединений <sup>52</sup>. При окислении реактивов Гриньяра процессы могут быть описаны общими уравнениями

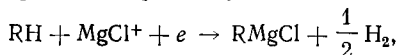


или

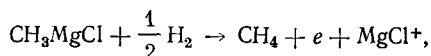


т. е. с димеризацией и дисмутацией образующихся радикалов соответственно ( $R_{H(-1)}$  означает олефин, образовавшийся из R).

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



причем RH образуется вследствие разложения  $RMgCl$  следами влаги <sup>52</sup>. 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 реактивом Гриньяра (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 реактива Гриньяра (или, учитывая равновесие Шленка, — см. уравнение (7) —  $R_2Mg$ ), что в свою очередь, позволило по вольтамперометрическим кривым на водородном электроде количественно определить основность ряда реактивов Гриньяра<sup>52</sup>. Установлено, что основность  $RMgCl$  несколько выше, чем  $RMgBr$ . Показано также, что в ТГФ в известной мере имеет место диссоциация  $RMgX$  на  $RMg^+$  и  $X^-$ <sup>52</sup>.

В ТГФ на фоне  $0,25\text{ M } (C_4H_9)_4NClO_4$  на Pb-аноде диэтилмагний и этилмагнийбромид дают очень четкие волны окисления с  $E_{1/2} = -1,72$  и  $-1,73\text{ в}$  (относительно  $Ag/0,01\text{ M } AgClO_4$  в ТГФ); высоты волн на порядок ниже диффузионных токов и определяются реакциями со свинцом электрода. Конечным продуктом в обоих случаях является тетраэтилсвинец<sup>53</sup>. Химическим взаимодействием этих деполяризаторов со свинцом объясняется намного более легкое окисление их на Pb- по сравнению с Pt-анодом<sup>53</sup>.

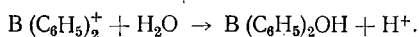
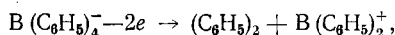
### III. ПРОИЗВОДНЫЕ АЛЮМИНИЯ

Тетраэтилалюминат натрия  $(C_2H_5)_4AlNa$  в ТГФ на фоне  $0,25\text{ M } (C_4H_9)_4NClO_4$  на свинцовом микроэлектроде дает четкую волну окисления с  $E_{1/2} = -1,25\text{ в}$  (относительно  $Ag/10^{-2}\text{ M } AgClO_4$  в ТГФ); высота волны ограничена предшествующей химической реакцией взаимодействия деполяризатора и промежуточного продукта со свинцом электрода. Конечными продуктами электроокисления являются триэтилалюминий и тетраэтилсвинец<sup>53</sup>. Триэтилалюминий в тех же условиях не окисляется на Pb-электроде вплоть до потенциалов растворения свинца  $-0,6\text{ в}$ <sup>53</sup>.

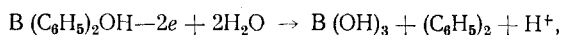
Изопропилат алюминия при высоких концентрациях (до  $0,1\text{ M}$ ) в абсолютном изопропиловом спирте на фоне  $LiCl$  дает на ртутном капельном электроде небольшую кинетическую катодную волну разряда ионов водорода с  $E_{1/2} = -1,45\text{ в}$  (относительно  $Ag$  в том же растворе)<sup>54</sup>.

### IV. СОЕДИНЕНИЯ БОРА

Тетрафенилборат-ион окисляется из водных растворов на графитовом аноде, давая два пика окисления<sup>55, 56</sup>. Первый из них отвечает процессу



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



причем его  $E_{p/2}$  зависит от pH<sup>56</sup>

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

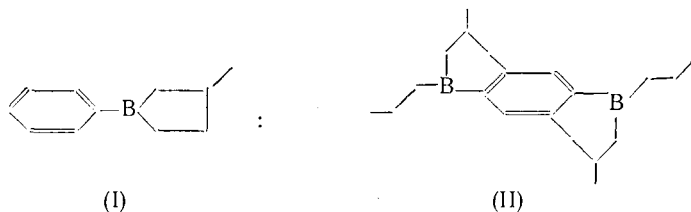
На графитовом аноде две волны получены также в безводных ацетонитриле и диметилформамиде на фоне перхлората лития<sup>56</sup>. На Pt-аноде удается наблюдать лишь одну волну<sup>57</sup>, однако после соответствующей

анодной обработки поверхности Pt-анода на нем также наблюдаются обе волны окисления тетрафенилборат-иона<sup>58</sup>.

1,2-*бис*-(Дифенил) борат-ион дает при вольтамперометрическом окислении одну 2е-волну<sup>59</sup>.

Диалкил(диарил) бор  $R_2B$  ведет себя как псевдометаллический ион<sup>60</sup>; его комплексы с ацетилацетоном (AcAc) в моноглиме на фоне  $(C_4H_9)_4NClO_4$  дают необратимые одноэлектронные диффузионные волны с  $E_{1/2}$  (относительно 1 мМ  $Ag^+/Ag$ -электрода): —2,16 в для  $B(C\equiv C_6H_5)_2$ ; —2,40 в для  $B(C_6H_5)_2$ ; —2,66 в для  $B(C_2H_5)_2$ <sup>60</sup>. Электролиз  $(C_6H_5)_2BAcAc$  при потенциале —2,48 в дал продукт, который в результате анодного окисления при —0,3 в регенерирует исходное соединение  $(C_6H_5)_2BAcAc$ . Комплексы  $BR_2$  с 1,3-дифенил-1,3-пропандионом дают по две одноэлектронных волны с  $E_{1/2}$ , равными —1,60 и —2,66 в для  $(C_2H_5)_2B$ ; —1,90 и 2,80 в для  $(C_2H_5)_2B$ <sup>60</sup>.

Метилпроизводные фенилборолана (I) и производные дибориндацена (II)



в сухом ДМФ на фоне 0,1 М 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  $\pi$ -электронную ароматическую систему<sup>61</sup>. На полярограммах дибориндацена имеется также вторая волна восстановления, отвечающая необратимому электродному процессу.

Продукты окисления воздухом или гидролиза указанных соединений — дибутиловый эфир бензолборной кислоты  $C_6H_5B(OC_4H_9)_2$  и тетрабутиловый эфир *p*-бензолдисторной кислоты  $(C_4H_9O)_2BC_6H_4B(OC_4H_9)_2$  также восстанавливаются в указанных выше условиях полярографирования,  $E_{1/2}$  их волн равны —2,02 и —1,93 в соответственно<sup>61</sup>.

Барены (карбораны) представляют собой борсодержащие полиэдрические ароматические системы  $(B_{10}H_{10}C_2RR')$ . 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.)<sup>62</sup>, тогда как *p*-барен не дает волн<sup>30</sup>. 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*-барен<sup>62</sup>. 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)<sup>62</sup>. Следует отметить, что введение метильной группы в положение 1 *o*-барена облегчает его восстановление<sup>62, 63</sup>.

При восстановлении баренов происходит перенос одного электрона, по-видимому, с образованием анион-радикала<sup>63</sup>.

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

вещающая электрохимическому разрыву связи С-галоген, в два раза выше второй волны. Наиболее легко восстанавливаются производные *о*-барена, наиболее трудно — *р*-барена<sup>63</sup>. В отличие от галогенных производных бензола и бензила 1-хлорметил- и 1-бромметил-*о*-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)<sup>63</sup>. 1,12-дигалоген-*р*-барены дают по две 2е-волны отщепления галогена<sup>63</sup>.

При переходе от иод- к бром- и хлор-С-производным баренов значения  $E_{1/2}$  становятся отрицательнее; так, например, для 1-галогенпроизводных *р*-барена  $E_{1/2}$  в ДМФ на фоне перхлората тетрадециламмония равны соответственно  $-0,53$ ;  $-0,99$  и  $-2,14$  в (нас. к. э.)<sup>64</sup>. 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-*о*-баренов в ДМФ на фоне 0,1 М  $(C_4H_9)_4NBr$  значения  $E_{1/2}$  близки к  $-2,18$  в (нас. к. э.)<sup>64</sup>.

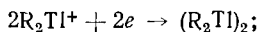
*бис-о*-Баренилртуть и *бис-т*-баренилртуть и их производные дают волны восстановления в ДМФ, причем  $E_{1/2}$  этих волн были использованы<sup>65</sup> для оценки кислотности связей С—Н соответствующих производных *о*- и *т*-баренов. Для этой же цели ряд производных *бис*-(*о*-, *т*- и *р*-)-баренилртути исследован полярографически в разных растворителях<sup>66</sup>.

Карбафосфобораны восстанавливаются несколько легче карборанов, причем, как и у последних, легкость восстановления уменьшается в ряду изомеров *о*-, *т*- и *р*-<sup>67</sup>. У *о*-карбафосфоборана в ДМФ на фоне 0,1 М  $(C_2H_5)_4NClO_4$  величина  $E_{1/2} = -2,30$  в (нас. к. э.).

У карбаарсаборанов  $E_{1/2}$  становится отрицательнее в последовательности *т*-, *р*-, *о*-. На полярограмме *о*-изомера перед основной волной имеется горбообразная предволна; *т*- и *р*-карбаарсабораны восстанавливаются несколько легче соответствующих изомеров карбафосфоборанов<sup>67</sup>.

## В. СОЕДИНЕНИЯ ТАЛЛИЯ

Диалкилталлийбромиды  $R_2TlBr$  в 30%-ном водном растворе изопропилового спирта, забуференном до pH 7, при  $R = n-C_3H_7$  и  $n-C_4H_9$ , дают на полярограммах по три приблизительно одинаковых по высоте волны, из которых первая и третья имеют диффузионную природу; перед первой волной наблюдается адсорбционная предволна<sup>68</sup>. Первая волна отвечает процессу



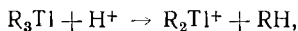
для  $R = C_3H_7$  значение  $E_{1/2} = -0,922$  в, для  $R = C_4H_9$  значение  $E_{1/2} = -0,895$  в. Диэтилталлийбромид, в отличие от его гомологов, не дает на полярограммах предволны, а его первая волна ( $E_{1/2} = -1,000$  в) отвечает переносу двух электронов, по-видимому, с образованием  $C_2H_5Tl(I)$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

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  $n-C_5H_{11}$ . При  $pH > 7$  наблюдается вторая волна, приписанная восстановлению продуктов гидролиза<sup>69</sup>.

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

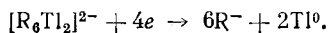
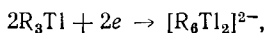
волны становятся положительнее; в избытке донора протонов наблюдаются лишь две волны, высоты которых относятся между собой как 1 : 2, что отвечает восстановлению до  $R_2Tl^+$  и далее до  $Tl^0$  соответственно<sup>69</sup>.

В отсутствие доноров протонов первичный продукт одноэлектронного восстановления  $R_2Tl^+$  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  $R_2Tl^+$ <sup>69</sup>.

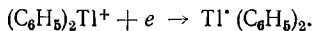
Триалкилталлий в ДМФ восстанавливается, по-видимому<sup>69</sup>, в две стадии:



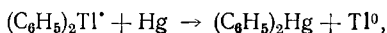
Трифенилталлий (III) в ДМФ дает две волны,  $E_{1/2} = -1,76$  и  $-2,55$  в<sup>69</sup>.

Хлористый дифенилталлий в ДМФ на фоне 0,05 М перхлората тетраэтиламмония дает две волны,  $E_{1/2}$  которых относительно водного нас. к. э. равны  $-0,79$  и  $-2,58$  в соответственно<sup>70</sup>. 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  $Tl^+$ . Таким образом, дифенилртуть может образовываться на ртутном электроде не только при электровосстановлении дифенилталлия (см. дальше), но и в результате его взаимодействия со ртутью<sup>70</sup>.

У катиона дифенилталлия (III) в водных фосфатных буферных растворах на полярограммах имеются три волны восстановления; высоты двух первых изменяются пропорционально концентрации деполаризатора и ограничены диффузией; третья волна с ростом концентрации стремится к пределу<sup>71</sup>. 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 препаративном 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 бензол<sup>71</sup>. Первичным процессом является перенос одного электрона

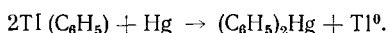


Образовавшийся радикал взаимодействует по нескольким направлениям: реагирует со ртутью

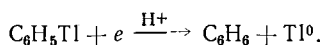


диспропорционирует в адсорбированном на ртути состоянии, давая дифенилртуть,  $Tl^0$  и трифенилталлий, который быстро гидролизует до бензола и дифенилталлия (причем восстановление последнего является причиной большего, чем один, числа электронов, определяемых кулонометрически для первой волны). Радикал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

Вторая волна отвечает переносу 1  $e$  на радикал  $(C_6H_5)_2Ti^{\cdot}$  с образованием бензола и фенилталлия (I), который быстро взаимодействует со ртутью:



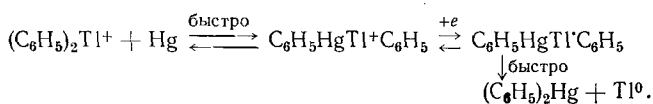
Третья волна отвечает процессу



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

Иная трактовка механизма процесса дается в работе<sup>70</sup>.

Производные дифенилталлия, имеющие заместители в  $p$ -положении ( $OSCH_3$ ,  $CH_3$ ,  $H$ ,  $Cl$ ,  $COOSCH_3$ ), 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 работы<sup>70</sup>, первой волне предшествует очень быстрое взаимодействие производных таллия со ртутью, а образовавшийся продукт обратимо принимает электрон:



Второй волне отвечает дальнейшее восстановление  $C_6H_5HgTi^{\cdot}C_6H_5$  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 дифенилталлия<sup>70</sup>.

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 рН ( $E_{1/2} = -0,01$  и  $-0,50$  в (нас. к. э.) соответственно),  $E_{1/2}$  третьей волны становится отрицательнее с ростом рН и с увеличением концентрации деполяризатора. Электролиз на  $i_{пр.}$  первой волны дает дифенилртуть и  $Ti^+$ ; на  $i_{пр.}$  второй волны также получена дифенилртуть и  $Ti^0$ ; третья волна отвечает восстановлению монофенилталлия (I)  $C_6H_5Ti$ , образовавшегося на предыдущей стадии<sup>72</sup>. В диметилформамиде  $(C_6H_5)_2TiBr$  и  $C_6H_5TiCl_2$  дают по две волны, первая из которых отвечает восстановлению до  $Ti^0$ , а вторая ( $E_{1/2} = -2,55$  в) — восстановлению дифенилртути<sup>69</sup>.

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  $(C_6H_5)_2Ti^{\cdot}$ , которые, диспропорционируя, дают металлический таллий и трифенилталлий; восстановлению последнего отвечает вторая волна, ко-

торая вдвое выше первой <sup>73</sup>. При восстановлении трифенилгаллия образуется  $Tl^0$  и бензол; первичным продуктом электролиза при  $-30^\circ C$  является  $Tl^0$  и  $(C_6H_5)_4Tl^-$  <sup>73</sup>.

#### VI. ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ; ПОДГРУППА КРЕМНИЯ

Волны восстановления органохлорсиланов, хотя и плохо воспроизводимые, были получены в растворах безводного ацетона <sup>74</sup>; волны, которые можно использовать для количественного определения органохлорсиланов, получены в растворах пиридина и его смесях с водой <sup>74</sup>. Волна в этом случае отвечает разряду пиридиниевого иона, образовавшегося вследствие сольволиза органохлорсилана.

Этилтрихлоргерман в смеси бензол — метанол (3:2) на фоне 0,1 *N* LiCl дает четкую диффузионную волну с  $n=3$ , отвечающую отщеплению всех атомов Cl и образованию радикала  $C_2H_5Ge^{\cdot\cdot}$ , дающего полимерный продукт. Наблюдаемая в кислых водных растворах (до pH 4,0) волна искажена сильной адсорбцией исходного деполаризатора и продуктов реакции; с ростом концентрации деполаризатора высота волны достигает предела (при  $c > 0,5$  мМ), а ее  $E_{1/2}$  становится отрицательнее. Анализ электрокапиллярных и  $i-t$ -кривых показал, что при потенциале  $-1,06$  в (нас. к. э.) в нижней части волны происходит перестройка адсорбционного слоя: деполаризатор на поверхности электрода заменяется продуктом реакции. Показано, что в бензол-метанольной среде ни деполаризатор, ни продукт реакции не адсорбируются на ртутном электроде <sup>75</sup>.

Моно- и бис-триметилсилильные, гермилльные и станильные 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  $-1,94 \div -2,07$  в относительно потенциала ртутного дна (фон не указан). Отмечено, что производные Si несколько электроположительнее, чем Ge, а производные Sn наиболее электроотрицательны <sup>76</sup>.

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 и 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 повышается <sup>77</sup>.

С целью выяснения того, как влияет силильный мостик на сопряжение между двумя дифенильными группами, сняты <sup>78</sup> обычные и переменноточковые 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 нодида 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 авторов<sup>78</sup> к выводу, что силильный мостик в значительной степени препятствует сопряжению между двумя дифенильными группами.

Изучено<sup>79</sup> полярографическое поведение  $\alpha$ -нафтилполисиланов:  $\text{ArSiMe}_3$ ,  $\text{ArSiMe}_2\text{Ar}$ ,  $\text{ArSi}_2\text{Me}_3$ ,  $\text{Ar}(\text{SiMe}_2)_2\text{Ar}$ ,  $\text{ArSi}_3\text{Me}_7$ ,  $\text{Ar}(\text{SiMe}_2)_3\text{Ar}$ ,  $\text{ArCH}_2\text{SiMe}_3$  ( $\text{Ar}$ - $\alpha$ -нафтил,  $\text{Me} = (\text{CH}_3)$ ), а также (для сравнения) нафталина и  $\alpha$ -метилнафталина. В ДМФ на фоне 0,05 М иодида тетрабутиламмония мононафтилпроизводные дают по одной обратимой одноэлектронной диффузионной волне, дипроизводные — по две таких же волны. Величины  $E_{1/2}$  (измеренные по трехэлектродной схеме относительно  $\text{Ag}$  (0,1 М  $\text{AgNO}_3$  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 силильной цепи второго нафталинового ядра. Однако с увеличением длины силильной 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 силильные мостики<sup>79</sup>.

1,4-бис-Триметилсилил (гермил) нафталины дают по одной обратимой 1е-волне. Отмечено, что производные Si восстанавливаются несколько легче, чем Ge<sup>77</sup>. Введение триметилсилильной группы в молекулу нафталина сдвигает обратимую одноэлектронную волну восстановления (в ДМФ на фоне 0,1 М иодида тетрабутиламмония) к менее катодным потенциалам (во второе положение на  $\sim 10$  мв, в первое — на  $\sim 50$  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  $\sim 110$  мв для 2,7-ди-трет-бутилпроизводного<sup>80</sup>.

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 молекулы<sup>81</sup>. Важным следствием введения триалкилсилильной группы в молекулу иодалкана является стабилизация свободного радикала<sup>82</sup>, 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 заместителя<sup>82</sup>.

Об электронооттягивающих свойствах триалкилсилильной группы свидетельствуют также и другие данные. Так, введение этой группы в паразоложение нитробензола облегчает обратимый перенос первого электрона на нитрогруппу (в безводном ДМФ) на  $\sim 100$  мв<sup>83</sup>; восстановление в ДМФ моно- и дисиланафтеннов облегчается на 200—400 мв по сравнению с нафталином, тогда как сам аценафтен восстанавливается несколько труднее нафталина<sup>84</sup>. Атом кремния в 5,5-диметил-5,10-дигидродибензо-[b, e]-силилоне несколько конкурирует<sup>85</sup> 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 М 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-дигидрофенилтриметилсилан<sup>86</sup>.

Трифенилсилилхлорид и трифенилгермилхлорид в безводном диметоксизтане дают по одноэлектронной волне, их  $E_{1/2} = -3,1$  и  $-2,8$  в относительно Ag/AgClO<sub>4</sub> (1 мМ)-электрода; образующиеся при этом продукты, по мнению авторов, — результат замены атома хлора на бодород<sup>87</sup>. Однако авторы<sup>87</sup> не указывают, откуда берется для реакции атомарный водород.

Галогенпроизводные трифенилгермана весьма подробно изучены в работе<sup>88</sup>. В качестве растворителя использовался 1,2-диметоксизтан, фон — 0,1 М перхлорат тетрабутиламмония, электрод сравнения — серебро в насыщенном растворе AgNO<sub>3</sub> в том же растворителе.

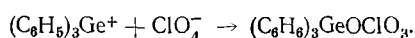
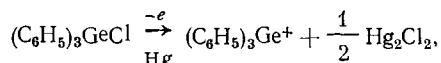
Трифенилфторгерман дает одну полярографическую волну восстановления, имеющую, судя по наклону, обратимый характер. Ее  $E_{1/2} = -3,1$  в, а высота волны формально отвечает диффузионному току с переносом половины электрона. При введении в раствор увеличивающихся количеств спиртов или воды на площадке предельного тока этой волны (не изменяющей при этом ни высоты, ни  $E_{1/2}$ ) появляется и растет новая волна,  $E_{1/2}$  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 авторов<sup>88</sup>, 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  $[(C_6H_5)_3Ge(F) \dots (F)Ge(C_6H_5)_3]^{\cdot -}$  выше, чем  $10^5$  л/моль·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 гексафенилдигермана  $[(C_6H_5)_3Ge]_2O$ , 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.

Трифенилхлоргерман<sup>88</sup> дает необратимую одноэлектронную диффузионную волну восстановления с  $E_{1/2} = -2,85$  в. Добавление воды или спиртов не изменяет катодную волну, но вызывает появление анод-

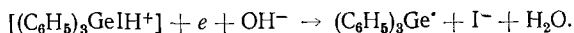
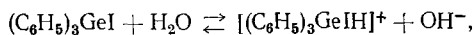
ной диффузионной одноэлектронной волны. В результате катодного процесса образуется трифенилгермильный радикал и анион хлора. Радикалы, димеризуясь, дают гексафенилдигерман (главный продукт preparativного электролиза при высоких концентрациях исходного вещества), взаимодействуя с перекисями, образуют гидроокись трифенилгермила  $(C_6H_5)_3GeOH$  и окись гексафенилдигермила (основной продукт при низких концентрациях исходного вещества). При электролизе образуется также некоторое количество трифенилгермана, видимо, за счет отнятия атома водорода гермильным радикалом от растворителя—диметоксиэтана. 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  $E_{1/2} \simeq -1,6$  в, тогда как катодная волна раствора сразу после анодного электроокисления имеет  $E_{1/2} \simeq -0,2$  в. По мнению авторов<sup>88</sup>, это указывает на то, что образовавшийся германиевый катион первоначально дает с перхлорат-анионом ионную пару, которая затем превращается в ковалентное соединение.

Трифенилбромгерман<sup>88</sup> 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 трифенилиодгермана<sup>88</sup> 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 авторов<sup>88</sup>, процессами:

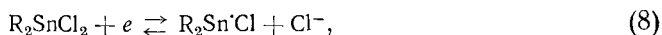


В избытке воды происходит гидролиз исходного вещества с образованием иодид-аниона и гидроокиси трифенилгермила.

Алкилгалогенпроизводные олова  $R_{4-x}Cl_xSn$ , где  $x=1\div3$ , были предметом изучения многих исследователей<sup>87, 89-104</sup>, 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<sup>94, 96, 97, 100-104</sup>, а также диссоциацией, обуславливающей появление кинетических ограничений тока<sup>99, 100, 102</sup>.

Так, для диметилдихлоролова<sup>100</sup> 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 8,0<sup>100</sup>).

На примере дихлордиэтилолова показано<sup>100</sup>, что суммарная высота волны отвечает переносу лишь одного электрона, поэтому процесс можно представить схемой<sup>87, 96, 98</sup>:



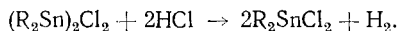
Присоединение электрона протекает обратимо<sup>96</sup>, причем димеризация образовавшихся радикалов идет на самой поверхности электрода, поэтому<sup>105</sup> форма волны (при низких концентрациях деполяризатора) списывается<sup>96</sup> уравнением

$$E = E_0 - 0,065 \lg \frac{i^{1/2}}{i_{np.} - i}. \quad (10)$$

Здесь уместно упомянуть, что система  $R_6Sn_2/R_3Sn^+$  обратима на платинированном Pt-электроде в метаноле и смеси метанол — бензол ( $R = C_6H_5, CH_3, C_2H_5$  и  $C_4H_9$ )<sup>106</sup>.

При повышении концентрации деполяризатора — диэтилдихлоролова — волна разделяется на несколько ступеней<sup>96-98</sup>, 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 обусловлено<sup>107</sup> послойным заполнением поверхности.

Очень важной особенностью<sup>98</sup> 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 работы<sup>98</sup>, связано с частичной регенерацией деполяризатора по реакции



Однако в работе<sup>61</sup> одноэлектронный процесс (8) с последующей димеризацией (9) приписывается лишь восстановлению триалкилгалогенолова (кстати, известно<sup>108</sup>, что при электролизе хлористого трифенилолова на катоде образуется гексафенилдиолово), тогда как, по мнению авторов работы<sup>99</sup>, полное восстановление бутилтрихлоролова и дибутилдихлоролова протекает с участием соответственно трех и двух электронов. Двухэлектронное восстановление диалкилдихлоролова принимается также в работах<sup>94, 100, 109</sup>. Рассмотрим теперь поведение отдельных представителей класса оловоорганических соединений.

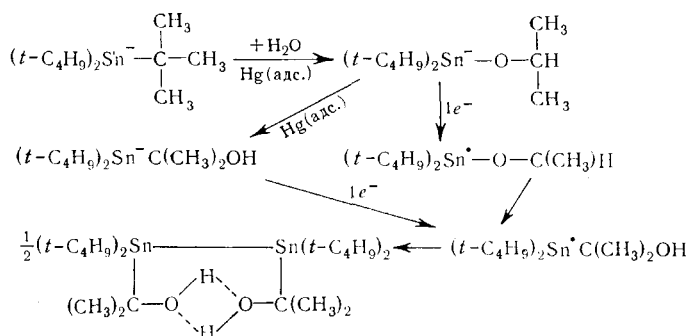
Триметилхлоролово<sup>103</sup> в водных растворах дает две одноэлектронные волны, высоты которых не зависят от рН, тогда как  $E_{1/2}$  с ростом рН становятся отрицательнее (для второй волны — лишь в сильно-щелочной среде). Перед второй волной имеется адсорбционная предволна. При повышении концентрации деполаризатора 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 гексаметилдиоолово (последнее не восстанавливается на ртутном электроде в тетрагидрофуране вплоть до  $-2,7$  в). Вторая волна<sup>103</sup> обусловлена восстановлением радикала до аниона  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^-$  (который далее присоединяет протон), а не восстановлением гексаметилдиоолова; подобный процесс предполагается для второй волны при восстановлении хлористого трифенилолова<sup>87</sup>.

На полярограммах ди-*трет*-бутилолова  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$  в сильно разбавленных (по деполаризатору) водных растворах  $\text{HClO}_4$  имеется одна диффузионная волна восстановления с  $E_{1/2} = -0,55$  в; эта волна имеет обратимый характер и не зависит от рН<sup>110</sup>. 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 М  $\text{HCl}$  практически полностью исчезает вследствие образования ряда комплексов. Изучено также комплексобразование в ацетатных, хлорид-аммиачных и карбонатных буферных растворах. В миллимолярных растворах ди-*трет*-бутилолова имеется адсорбционная предволна и две одноэлектронные волны; на первой стадии образуются свободные радикалы, дающие димерные продукты. Полярограммы сильно искажены адсорбцией деполаризатора 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 олова<sup>110</sup>.

*трет*-Бутилдиэтилолово<sup>111</sup> в виде галогенида на кислых фонах в 20%-ном этаноле дает одноэлектронную обратимую волну с адсорбционной предволной; при рН 4,6 значение  $E_{1/2}$  волны  $\approx -1,1$  в (нас.к.э.). При повышении рН 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  $\text{NaOH}$  значения  $E_{1/2}$  волн равны  $-1,45$  и  $-1,70$  в. Препаративным электролизом показано, что при потенциале первой волны образующиеся радикалы димеризуются, давая ди-*трет*-бутилтетраэтилдиоолово. 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 деполаризатором, давая димер.

На полярограммах бромида ди-*трет*-бутилэтилолова в кислых растворах, содержащих 20% этанола, имеются две катодные волны (при рН 4,6 величины  $E_{1/2} = -1,05$  и  $-1,45$  в (нас.к.э.)), которым предшествует адсорбционная предволна. 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  $\text{NaOH}$  равен  $-1,55$  в. Волны искажены сильной адсорбцией исходного вещества и продуктов, поэтому их вид изменяется при увеличении концентрации деполаризатора. При электролизе получено тетра-*трет*-бутилдиэтилдиоолово.

Поведение катиона три-*трет*-бутилолова<sup>112</sup> заметно отличается от моно- и ди-*трет*-бутилпроизводных. В кислых растворах в 20%-ном метаноле имеется основная обратимая волна ( $E_{1/2} = -0,6$  в при pH 1,9) и адсорбционная предволна. 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 1е-уровня новая волна. В щелочной среде имеется три волны, сумма первых двух отвечает переносу 1е, высота третьей волны также соответствует одноэлектронному процессу. Электрокапиллярные кривые свидетельствуют о сильной адсорбции исходного деполаризатора и продуктов реакции. На основании ИК- и ЯМР-спектроскопического изучения продуктов препаративного электролиза предложена общая схема процесса, предполагающая сравнительно быструю реакцию адсорбированного на электроде деполаризатора с водой, при которой отщепляется в виде метана метильная группа и образуется кислородный мостик; возникающий при этом продукт, дающий волну с  $E_{1/2} = -0,6$  в при pH 1,9, медленно перегруппировывается в адсорбированном состоянии в соединение (волна с  $E_{1/2} = -1,1$  в):



В общем, с ростом числа алкильных радикалов у олова величина  $E_{1/2}$  волн становится отрицательнее<sup>92, 95</sup>, причем для тетраалкилолова волн восстановления наблюдать не удалось<sup>109</sup>. При увеличении длины алкильных заместителей значение  $E_{1/2}$  волн восстановления оловоорганических солей становится менее отрицательным<sup>92</sup>.

Бутилтрихлоролово, дибутилдихлоролово и трибутилхлоролово изучены также методом переменноточковой полярографии<sup>104</sup>. 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 деполаризатор, 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 вещества<sup>104</sup>. 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 трибутилхлорола резко снижается пик десорбции изопропанола, что объяснено 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 короткоживущие бирадикалы диэтилолова, которые быстро полимеризуются. Низкомолекулярные полимеры могут быть анодно окислены до исходного аквадиэтилолова, окисление высокополимеров сопровождается потерей части этильных групп<sup>113</sup>.

Трифенилолово (хлорид) в диметоксизтане на фоне перхлората тетрабутиламмония дает две волны<sup>89</sup>, из них первая, одноэлектронная ( $E_{1/2} \approx -1,6$  в), отвечает образованию радикалов, быстро превращающихся в димер, а вторая, проявляющаяся при крайне отрицательных потенциалах, соответствует восстановлению димера (гексафенилдиола) до анионов трифенилолова. Фторид трифенилолова в водных растворах дает одну необратимую одноэлектронную волну восстановления до гексафенилдиола, сильно адсорбирующегося на электроде<sup>101</sup>.

Наиболее подробно поведение трифенилолова (ацетата и гидроокиси) в буферных растворах, приготовленных на 50%-ном (объемн.) этаноле, изучено в<sup>102</sup>. 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  $\Delta E_{1/2}/\Delta pH \approx -60$  мв);  $E_{1/2}$  третьей от pH не зависит ( $E_{1/2} = -1,35$  в);  $E_{1/2}$  первой и второй волн при pH 7 соответственно равны  $-0,62$  и  $-0,90$  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  $E_{1/2} = -0,4$  в, отвечающая окислению гидроксида трифенилолова  $(C_6H_5)_3SnH$  до исходного катиона трифенилолова; после электролиза при потенциале второй волны анодная волна не проявляется).

Предложена<sup>102</sup> методика определения микроколичеств (до  $10^{-8}$  М) трифенилолова путем накопления адсорбированных радикалов в результате предварительного электролиза исследуемого раствора на открытой ртути вращающейся платиновой проволоке (2 мин при  $-1,0$  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.

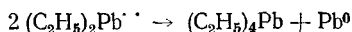
Гексафенилдиолово в диметоксизтане дает 2е-волну при  $-2,9$  в (относительно в 1 мМ  $\text{AgClO}_4/\text{Ag}$ -электрода), отвечающую образованию анионов трифенилолова<sup>87</sup>, однако в водно-спиртовой среде гексафенилдиолово электрохимически неактивно<sup>102</sup>.

Кислородсодержащие оловоорганические соединения. Триалкилстанильные эфиры метакриловой кислоты и простые эфиры  $\text{R}_3\text{SnOSnR}_3$  (где  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$  и  $\text{C}_4\text{H}_9$ ) в водных буферных растворах дают по две катодные волны; значения  $E_{1/2}$  воли 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  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$  несколько отрицательнее, чем для  $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$ )<sup>114</sup>.

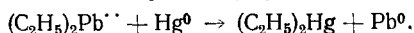
Разработан<sup>115</sup> полярографический метод определения весьма малых количеств оловоорганических соединений (до концентраций  $3,4 \cdot 10^{-7}$  моль/л), используемых в качестве фунгицидов: проводят электролиз анализируемого раствора на фоне 12%-ной  $\text{HCl}$  на катоде в виде висящей ртутной 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 дибензилдихлорида олова, а также бензилоловянной кислоты.

В одной из первых работ<sup>89</sup> по свинецорганическим соединениям снимали полярограммы хлористого триэтилсвинца на фоне водных растворов  $\text{KCl}$ ; предположили, что в результате одноэлектронного перехода образуется радикал триэтилсвинец.

Аквацидэтилсвинец  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}^{2+} + n\text{H}_2\text{O}$  восстанавливается<sup>116</sup> с переносом 2е до бирадикалов, которые частично диспропорционируют



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

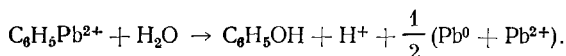


Триалкилбромиды свинца изучены в 30%-ном изопропиловом спирте<sup>117</sup>. Триэтилбромид свинца дает две волны, из них первая (с  $E_{1/2} \approx -0,7$  в) отвечает переносу 1е с последующей димеризацией получающихся радикалов до гексаэтилдисвинца. При повышении концентрации деполаризатора эта волна 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 работы<sup>117</sup>, отвечает не восстановлению гексаэтилдисвинца, а неустановленному процессу с участием исходного соединения. Поведение триалкилхлоридов свинца подробно изучено в<sup>109</sup>.

Гидроокись триэтилсвинца<sup>118</sup> в водных буферных растворах дает две волны, не зависящие от рН ( $E_{1/2} = -0,73$  и  $-1,50$  в (нас. к. э.)).

Гексаэтилдисвинец<sup>119</sup> 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 неактивен<sup>109</sup>.

Фенилтриацетатсвинец<sup>120</sup> в 20%-ном водном метаноле в кислой среде дает три одноэлектронные диффузионные волны с  $E_{1/2} = +0,1$ ;  $-0,4$  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  $C_6H_5Pb(COO)^{\cdot\cdot}$  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



Дифенилдиацетатсвинец<sup>121</sup> 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 М  $HClO_4$  при концентрации вещества  $\sim 1$  мМ значения  $E_{1/2}$  волн равны:  $\sim +0,1$  (анодн.),  $-0,10$  (предволна),  $-0,40$  и  $-0,53$  в (нас. к. э.). Дифенилдиацетатсвинец сравнительно быстро реагирует со ртутью электрода ( $k = 1,55 \cdot 10^{-4}$  см/сек) с образованием дифенилртути и  $Pb^{2+}$ , поэтому провести препаративный электролиз на ртутном катоде не удастся; 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  $Pb^0$ <sup>121</sup>.

Трифенилсвинец (взятый в виде гидроокиси) на фоне буферных растворов в 20%-ном метаноле восстанавливается в две стадии, перед соответствующими им волнами имеется адсорбционная предволна<sup>121</sup>. Суммарная высота волн отвечает диффузионному процессу с переносом 4е. На фоне 1 М  $HClO_4$  для 1 мМ раствора  $E_{1/2}$  волн равны соответственно  $-0,17$  (предволна);  $-0,43$  и  $-0,55$  в (нас. к. э.); при уменьшении концентрации деполяризатора  $E_{1/2}$  предволны становится менее отрицательным,  $E_{1/2}$  второй волны — более отрицательным,  $E_{1/2}$  первой волны не меняется. С ростом pH значения  $E_{1/2}$  первой волны до pH 9 не меняется, затем становится отрицательнее,  $E_{1/2}$  второй волны становится отрицательнее до pH 5,5, при более высоких pH — от pH не зависит. Первая волна отвечает переносу 1е 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 фенилртути<sup>121</sup>. 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 дифенилди хлорсвинец в диметоксиэтаноле взаимодействуют со ртутью, давая дифенилртуть и металлический свинец<sup>87</sup>, однако соответствующие ацетаты в тех же условиях не реагируют со ртутью. Дифенилдиацетат свинца дает<sup>87</sup> две одно-электронные волны ( $E_{1/2} = -1,1$  и  $-1,6$  в относительно  $1 \text{ мМ AgClO}_4$  (в диметоксиэтаноле)/Ag-электрода); электролиз при потенциале предельного тока второй волны дает количественно дифенилртуть.

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

Гексафенилдисвинец в диметоксиэтаноле дает 2е-волну, отвечающую образованию аниона трифенилсвинца ( $E_{1/2} = -2,0$  в относительно  $1,0 \text{ мМ AgClO}_4/\text{Ag}$ -электрода)<sup>87</sup>. 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 обратима<sup>122</sup>.

## VII. ПРОИЗВОДНЫЕ ФОСФОРА, МЫШЬЯКА, СУРЬМЫ И ВИСМУТА

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

Бензилдифенилфосфин дает 2е-волну, отвечающую отщеплению бензильной группы. Замена фенильных групп на нафтильные заметно облегчает восстановление<sup>125</sup>.

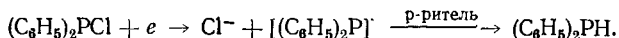
Трифениларсин, трифенилстибин и трифенилвисмутин дают 2е-волны<sup>123</sup>; значение  $E_{1/2}$  волны  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$  в ДМФ равно  $-2,790$  в (относительно водного нас. к. э.)<sup>125</sup>.

Трифенилфосфин, дифенилфосфин и особенно  $\alpha$ -карбоксилалкилфосфины вызывают каталитическое выделение водорода. Каталитические волны резко увеличиваются (кроме растворов трифенилфосфина) при добавлении солей  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Co(III)}$  и  $\text{Ni(II)}$ . В присутствии  $\text{Co(III)}$  каталитическую волну водорода вызывает даже неза-мещенный фосфин  $\text{PH}_3$ ; волна, вызываемая  $\text{PH}_3$  в кислых растворах ( $\text{pH } 3\text{--}5$ ), видна даже при  $10^{-7} \text{ М PH}_3$ <sup>127</sup>.

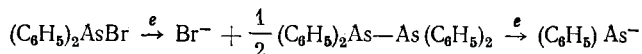
В ацетонитриле на фоне  $0,1 \text{ М LiClO}_4$  определены значения  $E_{1/2}$  волн окисления ряда триарилфосфинов, триариларсинов и стиббинов, для трифенильных производных (при  $25^\circ$  относительно водного нас.  $\text{KCl—AgCl/Ag}$ -электрода) равные соответственно  $0,12$ ;  $0,43$  и  $0,46$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

Дифенилгалогенные (ацетатные, перхлоратные) производные фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута в диметоксиэтаноле дают необратимые волны восстановления<sup>129</sup>; для дифенилхлорфосфора наблюдается лишь одна 1е-волна с  $E_{1/2} = -3,3$  в (относительно

1 мМ AgClO<sub>4</sub>/Ag-электрода)<sup>129</sup>:

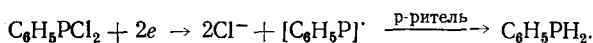


Бромистый дифенилмышьяк дает две 1e-волны, причем промежуточным продуктом является тетрафенилдимышьяк<sup>129</sup>:



( $E_{1/2} = -0,9$  в и  $-2,7$  в относительно 1 мМ AgClO<sub>4</sub>/Ag-электрода). Подобным же образом восстанавливается иоддифенилсурьма ( $E_{1/2} = -1,0$  и  $-2,5$  в) и дифенилвисмутхлорид ( $E_{1/2} = -1,0$  и  $-2,3$  в), однако анион дифенилвисмута нестабилен и разлагается с выделением металлического Bi<sup>0</sup><sup>129</sup>.

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

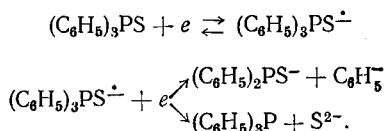


Для фосфора  $E_{1/2} = -2,5$  в, для мышьяка  $E_{1/2} = -0,9$  в<sup>129</sup>.

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

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

Сульфид трифенилфосфина дает три волны ( $E_{1/2}$  равны  $-2,415$ ,  $-2,530$  и  $-2,700$  в (относительно водного нас. к. э.)), процесс отвечает схеме<sup>125</sup>:



Третья небольшая волна на полярограммах отвечает восстановлению трифенилфосфина.

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

Окиси и сульфиды триариларсинов восстанавливаются в ДМФ, давая по две волны;  $E_{1/2}$  первой волны менее отрицательны, чем у соответствующих исходных триариларсинов<sup>125</sup>.

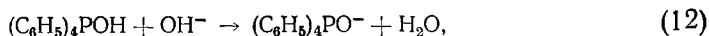
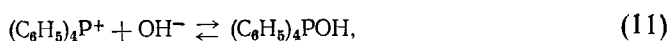
Окиси диэтилариларсинов в ДМФ дают 2e-волны, отвечающие отщеплению арила<sup>133</sup>; при введении в раствор фенола волна растет и раздваивается, так что при четырех-пятикратном избытке фенола имеются две 2e-волны; при этом вторая волна отвечает восстановлению кислорода протонированной частицы<sup>133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

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

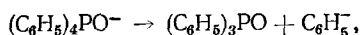
ку работ, а также полярграфическую характеристику большого числа солей фосфония и arsonия в водных растворах можно найти в <sup>134</sup>).

Тетрафенилфосфоний-катион дает на полярogramмах три волны восстановления; из них первая соответствует переносу  $1e$ , при этом образуется трифенилфосфин и фенильный радикал; третья волна отвечает восстановлению фосфина <sup>123</sup>. Природа второй волны не была установлена. В работе <sup>126</sup> этот механизм процесса подвергается сомнению. В ДМФ первая волна (по данным, полученным с переключателем Калоусека) является необратимой <sup>126</sup>, однако по аналогии с восстановлением четвертичных аммониевых соединений <sup>135</sup>, а также на основании величины наклона нижней части полулогарифмического графика волны в водной среде <sup>134, 136</sup> перенос первого электрона можно считать обратимым или полубратимым; тогда на основании изгиба верхней части полулогарифмического графика (см. рис. 3 в <sup>134</sup>) и значительного сдвига  $E_{1/2}$  волны к менее отрицательным потенциалам с ростом концентрации деполаризатора и периода капания электрода можно предположить, что после переноса электрона имеет место быстрая поверхностная (фосфины сильно адсорбируются на электроде <sup>127</sup>) бимолекулярная реакция образовавшихся свободных радикалов, которая ведет к возникновению трифенилфосфина, фенильных радикалов и дифенила, обнаруживаемого после электролиза <sup>124</sup>.

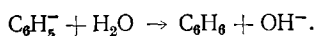
В последнее время показано <sup>137</sup>, что сильное влияние на характер процессов, протекающих при восстановлении солей тетрафенилфосфония, оказывают содержащиеся в некоторых неводных средах (если не приняты специальные меры для их удаления) незначительные количества ионов гидроксила. Установлено <sup>137</sup>, что при полярграфировании в ДМФ, из которого были специально удалены ионы  $OH^-$  (образующиеся в нем при хранении его в стеклянной посуде), вторая волна на полярogramме 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  $[OH^-]/[(C_6H_5)_4P^+]$  в растворе. Это связано с протеканием очень быстрых реакций:



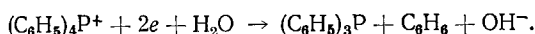
за которыми следует сравнительно медленный процесс



ограничивающий в определенных условиях (например, при очень низких температурах) высоту второй волны на полярogramмах 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):



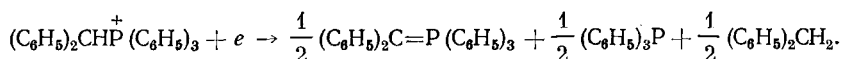
Далее, образовавшиеся ионы  $OH^-$  взаимодействуют со второй молеку-

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  $\text{OH}^-$ , 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 двух-электронного диффузионного тока. Подобное же, но в значительно меньшей мере, действие оказывает введение в раствор ионов  $\text{Li}^+$  (связывающих гидроксил-ионы), а также воды. Последнее объясняется<sup>137</sup> тем, что гидратированные ионы гидроксила намного менее активны, чем сольватированные в ДМФ или ацетонитриле.

Обратимый характер переноса первого электрона на различные фосфониевые соли, содержащие три фенильные группы, показан в<sup>138</sup>.

Величина  $E_{1/2}$  тетрафенилфосфина в водном растворе равна  $-1,680$  в (нас. к. э.)<sup>134</sup>; при последовательной замене  $\text{C}_6\text{H}_5$ -групп на  $\text{CH}_3$  или  $\text{C}_2\text{H}_5$  значение  $E_{1/2}$  становится более отрицательным. Так, при последовательном переходе от метилтрифенилфосфина к триметилфенилфосфину значения  $E_{1/2}$  равны соответственно  $-1,862$ ;  $-2,087$  и  $-2,271$  в<sup>134</sup>. При замене радикала  $\text{C}_6\text{H}_5$  в тетрафенилфосфине на другие группы  $E_{1/2}$  волны восстановления сдвигается к более отрицательным потенциалам в ряду заместителей<sup>138</sup>:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 > (\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4 > \text{C}(\text{CH}_3)_3 > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3$ .

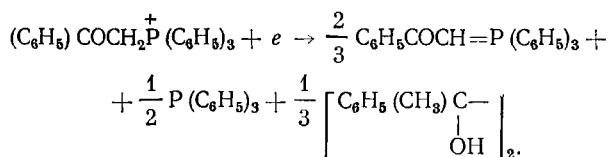
Бензгидрилтрифенилфосфоний-катион в ацетонитриле на фоне  $0,1$  М перхлората тетраэтиламмония дает две одноэлектронные волны<sup>139</sup>, отвечающие соответственно образованию илида и его восстановлению. Добавление в раствор фенола (донора протонов) приводит к увеличению вдвое высоты первой волны 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 объяснено<sup>139</sup> отрывом протона от исходного катиона бензгидрилтрифенилфосфония 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  $\text{C}-\text{P}$ .

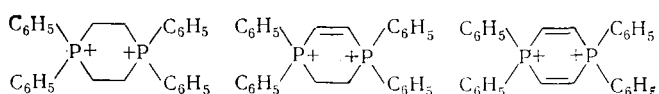
Бензилтрифенилфосфоний-катион ведет себя аналогично бензгидрилтрифенилфосфоню, давая в ацетонитриле на фоне соли тетраалкиламмония две волны, а на фоне соли тетрабутиламмония в ДМФ или гексаметаполе — по три волны<sup>139</sup>.

Фенацилтрифенилфосфоний-катион<sup>139</sup> 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  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{P}(\text{CH}_2)_n \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \text{Br}_2$  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 положительнее<sup>134</sup>.

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



и их многочисленные производные изучены в сухом ДМФ на ртутном каплющем и платиновом микроэлектроде<sup>140</sup> с использованием 0,1 М перхлората тетраэтиламмония в качестве индифферентного электролита. Производное дифосфонийгексана дает одну 2 $e$ -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 1 $e$  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  $\text{HClO}_4$  первая волна растет за счет уменьшения второй, так что с ростом концентрации кислоты остается одна двухэлектронная волна с  $E_{1/2} = -0,675$  в.

Авторы<sup>140</sup> считают, что в результате переноса 2 $e$  образуется до сих пор не известное соединение — производное дифосфобензола, которое обладает основными свойствами и может протонироваться по атомам углерода; по своему характеру оно напоминает диилд. Электрохимическое восстановление исходной соли в водно-этанольной среде дает продукт без разрыва кольца — производное 1,4-дифосфонийциклогексана<sup>141</sup>, что, по мнению авторов<sup>140</sup>, 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 явлениями<sup>140</sup>.

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  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ -электрода), причем продуктами реакции являются, по-видимому<sup>142</sup>, пентафенилциклопентафосфин  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5$  и гексафенилциклогексафосфин  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_6$ . На основании, главным образом, электрохимического поведения дианиона трифенилтрифосфина сделан вывод, что это соединение имеет линейную структуру, а не циклическую как это предполагалось ранее<sup>143</sup>.

Пентафенилциклопентафосфин  $(C_6H_5P)_5$  и гексафенилциклогексафосфин  $(C_6H_5P)_6$ <sup>142</sup> в тетрагидрофуране на фоне перхлората тетрабутиламмония (концентрация не указана) ведут себя электрохимически одинаково, давая на ртутном капаящем 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  $(C_6H_5P)_n^{2-}$  ( $n=5,6$ ), который быстро разрушается, так что анодные пики отвечают окислению образовавшихся продуктов.

Подобное же электрохимическое поведение наблюдается и для тетрафенилциклофосфина, а также алкильных производных полициклофосфинов<sup>144</sup>, для которых величина  $E_{p/2}$  катодного пика хорошо коррелирует с  $\sigma$ -константами Тафта алкильных групп (на полученную прямую укладывается также значение  $E_{p/2}$  фенилпроизводных).

Соли арсония ведут себя подобно солям фосфония, но восстанавливаются легче; их  $E_{1/2}$  на  $\sim 0,3$  в положительнее, чем у соответствующих фосфониевых производных<sup>134</sup>. В зависимости от природы заместителей наблюдается одна или две ступени восстановления.

Гексафенилгексаарсин  $(C_6H_5As)_6$ , 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  $-1,2$  в<sup>142</sup>. При исчерпывающем электровосстановлении образуется новое восстанавливающееся с  $E_{p/2} = -3,0$  в вещество, по-видимому, нейтральный диарсин; 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 метана<sup>145</sup>.

Триметилфенилстибоний, диметилдифенилстибоний, метилтрифенилстибоний и тетрафенилстибоний в водных средах дают по две диффузионные одноэлектронные волны<sup>145</sup>. 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 в<sup>134</sup> 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 стибина<sup>145</sup>. 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 метилфенилстибониевых ионов на ртутном электроде.

Препаративный электролиз раствора тетрафенилстибония при потенциале плато первой волны дал только трифенилстибин и дифенилртуть (ни бензола, ни дифенила в продуктах не обнаружено); показано<sup>146</sup>, что вторая волна на полярограммах тетрафенилстибония соответствует восстановлению образовавшейся на первой стадии процесса дифенилртути.

Тетраэтилстибоний дает в водных растворах две одноэлектронные волны, из которых первая имеет обратимый характер<sup>147</sup>.

Тетрафенилвисмут-катион, как указано в<sup>145</sup> со ссылкой на неопубликованные результаты, в водных растворах дает две одноэлектронные волны.

Пентафенилфосфор<sup>137</sup> в ДМФ на фоне 0,1 М 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 М растворе KCl дают на осциллополярограммах  $dE/dt=f(E)$  лишь емкостный катодный зубец; триалкилфосфиты дают дополнительный зубец, связанный с образованием соединений со ртутью<sup>148</sup>.

В ДМФ три(*p*-нитрофенил)фосфат 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 моонитрофенилфосфат  $(NO_2C_6H_4O)_2P(OH)_2$ <sup>149</sup>.

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 кислоту<sup>150</sup>.

Эфиры фенил- и  $\beta$ -стирилфосфоновой и фосфиновой кислот в ДМФ дают одну или две одноэлектронные катодные волны, первая из них имеет обратимый характер<sup>126, 151</sup>; при этом стирилфосфонаты 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 М иодистом тетраэтиламмонии)<sup>151</sup>.

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 М  $(C_2H_5)_4NI$ )<sup>126</sup>.

Диэтиларилолфосфонаты  $C_6H_5CO(P(O)(OC_2H_5)_2)$  при восстановлении на ртутном капельном электроде в ацетонитриле дают кислые диэтилфосфонаты и бензоин; в присутствии бензойной кислоты образуются диэтил- $\alpha$ -оксиарилметилфосфонаты<sup>152</sup>.

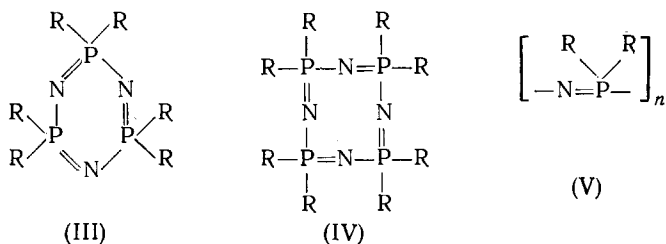
$\alpha$ -Диазофенилметандиэтилфосфонат  $C_6H_5C(N_2)P(O) \cdot (OC_2H_5)_2$  и его замещенные в *p*-положении фенильного кольца в 20%-ном водном диоксане на фоне 1 М LiClO<sub>4</sub> дают по одной необрати-

мой диффузионной 2е-волне ( $E_{1/2}$  незамещенного соединения равно  $-1,18$  в (нас. к. э.)), отвечающей замене диазогруппы на два водородных атома<sup>153</sup>. Значение  $E_{1/2}$  замещенных производных изменяется в соответствии с уравнением Гаммета с константой  $\rho = +0,098$ . В тех же условиях этиловый эфир  $\alpha$ -дiazофенилуксусной кислоты дает волну с  $E_{1/2} = -1,17$  в, т. е. влияние  $P(O)(OC_2H_5)_2$ -группы на восстановление диазогруппы почти такое же, как и карбэтокси-группы<sup>153</sup>.

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

Фосфорилированные  $\alpha$ -кетоны типа  $RC(O)P(O)RR'$  в ДМФ и ацетонитриле при  $R=CH_3$  принимают первый электрон необратимо, а при  $R=C_6H_5$  — обратимо<sup>154</sup>.

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



( $n \approx 15$ ;  $R=C_6H_5$ ,  $OC_6H_5$ ,  $OSCH_2CF_3$  и др.), восстанавливаются в ДМФ на фоне 0,1 М иодистого тетрабутиламмония, давая первую одноэлектронную волну, за которой непосредственно перед разрядом фона наблюдается еще одна очень нечеткая волна, отвечающая переносу второго электрона<sup>155</sup>. Отмечено, что размер цикла почти не влияет на  $E_{1/2}$  первой волны (при  $R=C_6H_5$  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 электрона<sup>155</sup>.

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. Барнес<sup>156</sup>.

#### 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. Реутов, 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. Ovenall, 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. Marcushova, J. Organomet. Chem., 64, 171 (1974).
12. A. H. 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. Dessy, 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. С. Г. Майрановский, ЖФХ, 33, 691 (1959).
17. J. Koutecky, V. Hanuš, Coll. Czech. Chem. Comm., 20, 124 (1955).
18. С. 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. С. Г. Майрановский, Каталитические и кинетические волны в полярографии, «Наука», М., 1966, стр. 208.
22. M. Lalithambika, S. S. Katiyar, D. Devaprabhakara, J. Electroanal. 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. Макаровичина, 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. Реутов, 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. Wopsehall, I. Shain, Anal. Chem., 39, 1514 (1967).
43. К. П. Бутин, И. П. Белецкая, А. Н. Кашин, О. А. Реутов, 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. Шишкин, В. Ф. Гомзяков, И. Ф. Гунькин, О. А. Реутов, ЖОрХ, 10, 2009 (1974).
47. M. Fleischmann, D. Pletcher, G. Sundholm, J. Electroanal. Chem., 31, 51 (1971).
48. T. Psarras, R. E. Dessy, 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, С. г., 273С, 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. Гулятья, 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, С. А., 62, 1327h (1965).
60. L. H. Toporcer, R. E. Dessy, 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. Кыскин, 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. Doretti, J. Electroanal. Chem., 23, 261 (1969).
73. S. Zeccini, 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. Dessy, 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. Тюрин, ЖОХ, 38, 1669 (1968).
97. Ю. М. Тюрин, Вяч. Н. Флеров, В. К. Гончарук, Там же, 41, 494 (1971).
98. Ю. М. Тюрин, 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. Dořetti, G. Tagliavini, J. Organomet. Chem., 13, 203 (1968).
107. Ю. М. Тюрин, Вяч. Н. Флеров, Электрохимия, 6, 1548 (1970).
108. L. Riccoboni, Atti istit. 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. Кочкин, 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. И. А. Коршунов, Н. И. Малюгина, ЖОХ, 31, 1062 (1961).
119. Л. Н. Вертюлина, 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. Tzschach, A. Steinert, Z. Anorg. Allg. Chem., 373, 237 (1970).
126. А. В. Ильясов, Ю. М. Каргин, Я. Л. Левин, Н. 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. Haupe, 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. Bunsenges. 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. Haupe, Electroanal. 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. Copenhaver, 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. Commun., 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. Commun., 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. Санникова, 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