

УДК 547.1'13+541.138

## ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Магдесиева Т. В., Бутин К. П., Реутов О. А.*

Рассмотрены различные аспекты применения электрохимических методов для изучения строения, реакционной способности металлоорганических соединений, а также для исследования некоторых деталей механизмов их реакций, например, региоселективности, согласованности процесса, роли нуклеофильного содействия и т. д.

Библиография — 95 ссылок.

### Оглавление

I. Введение . . . . .	1510
II. Редокс-процессы, при которых электронные изменения локализованы на атоме металла . . . . .	1512
III. Редокс-процессы, при которых электронные изменения локализованы на орбиталях $\pi$ -связей . . . . .	1515
IV. Редокс-процессы, при которых электронные изменения локализованы на орбиталях $\sigma$ -связей . . . . .	1517
V. Одновременный учет электрохимических потенциалов окисления и потенциалов восстановления металлоорганических соединений для оценки их реакционной способности . . . . .	1522

### I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы электрохимические методы стали все более широко использоваться не только в аналитических целях, но и для изучения строения и реакционной способности органических молекул [1, 2]. Электродные реакции можно рассматривать как модели элементарных стадий большого числа органических реакций, в первую очередь окислительно-восстановительных [3].

Однако электрохимические методы, кроме классической полярографии и циклической вольтамперометрии, еще недостаточно популярны среди химиков-органиков и металлооргаников, хотя их применение при относительной аппаратурной простоте могло бы быть очень полезно при решении таких теоретических и практических вопросов как: 1) количественная характеристика окислительно-восстановительных свойств соединений; 2) оценка электронных эффектов заместителей; 3) использование потенциалов полуволны окисления и восстановления ( $E_{1/2}$ ) в квантовохимических расчетах, в том числе для определения места локализации электронных изменений в молекуле при окислительно-восстановительных реакциях; 4) изучение процессов, приводящих к образованию нестойких продуктов — радикалов и ион-радикалов; 5) изучение механизма (кинетика, стехиометрия) электрохимического процесса как модели элементарного акта химической реакции; 6) установление корреляции между  $E_{1/2}$  восстановления  $\sigma$ -связи  $M-R$  и свойствами карбаниона  $R^-$  или радикала  $R^\cdot$ ; например, кислотностью  $RH$ , нуклеофильностью  $R^-$ , сродством к электрону  $R$  и т. п.; 7) подбор условий для электросинтеза органических и металлоорганических соединений.

Потенциалы полуволны не являются стандартными окислительно-восстановительными потенциалами в строгом термодинамическом смысле. Они включают также кинетические, адсорбционные, сольватационные и т. п. эффекты. Тем не менее, они достаточно определенно характеризуют редокс-свойства огромного числа органических молекул в растворах и часто являются единственными доступными численными

характеристиками этих свойств. Значения  $E_{1/2}$  в большей мере, чем многие другие физико-химические величины, чувствительны к электронным эффектам в молекулах, однако менее четко отражают пространственное строение и конформацию органических молекул.

Для изучения гетеролитических реакций, в которых ключевой стадией является перенос электрона от донора к акцептору, можно с успехом применять электрохимические методы. Выработаны [4] определенные критерии электрохимического моделирования элементарного акта химической реакции.

1. Для проведения аналогии между химической и электрохимической реакциями необходимо, чтобы в результате их протекания получились одни и те же продукты.

2. После того, как перенос электрона зафиксирован в химической реакции, необходимо в растворы, предназначенные для электрохимических исследований, ввести продукты, образующиеся из доноров или акцепторов электронов, и промоделировать их действие электрохимическими методами.

3. Если с помощью электрохимических методов доказана обратимость актов электронного переноса для изучаемых реагентов, а ЭПР позволяет идентифицировать ион-радикалы, образующиеся в электрохимической и химической реакциях, то можно полагать, что ион-радикалы достаточно стабильны и скорость протекания химической реакции определяется медленной стадией их распада, после которой образуются  $\sigma$ -радикалы.

4. Следует учитывать, что изменение характера среды может резко менять механизм реакции, и это однозначно фиксируется электрохимическими методами.

При оценке возможностей применения полярографии для количественного изучения строения и реакционной способности органических молекул следует быть крайне осторожным. Обычно рекомендуют сразу же исключить из рассмотрения необратимые волны, так как в формировании их потенциалов принимают участие и последующие химические реакции ион-радикалов. Непригодны и двухэлектронные волны, поскольку в большинстве случаев перенос двух электронов связан с быстрыми химическими реакциями вблизи электрода. Следовательно, речь может идти только об обратимых одноэлектронных волнах окисления или восстановления, но и в этом случае необходимо помнить о гетерогенном характере электродной реакции, о специфичном взаимодействии субстрата с реагентом, которое предшествует стадии переноса электрона и т. д. Поэтому значения  $E_{1/2}$  могут отражать лишь общую тенденцию в изменении свойств и являться относительными величинами. В этой связи авторы работы [5] критиковали работу [6], в которой предлагалось использовать полярографический метод «в качестве руководящего принципа в количественных исследованиях реакционной способности». Однако даже чисто качественная, приблизительная оценка свойств соединений на основе электрохимических данных часто бывает очень полезной.

В последнее время был опубликован ряд обзоров и монографий по электрохимии элементоорганических соединений — производных непереходных элементов [7, 63], элементов I—III групп и переходных металлов [8, 9], а также хелатов металлов [10, 11]. Вопросы электрохимического синтеза рассмотрены в обзорах [12, 13]. Работы, посвященные исследованию  $\pi$ -комплексов переходных металлов, обобщены в обзорах [14, 15]. Повышенный интерес к этим соединениям объясняется тем, что для большинства из них легко идут редокс-превращения, протекающие с изменением формальной степени окисления металла с сохранением структуры металлоорганического соединения, и значения потенциалов полуволны лежат в интервале, удобном для изучения. Кроме того, процессы, при которых не происходит разрыва  $\sigma$ -связей C—M или M—X, протекают, как правило, обратимо, что увеличивает строгость получаемых корреляций.

В настоящем обзоре рассмотрены работы, авторы которых не ограничиваются измерением окислительно-восстановительных потенциалов того или иного соединения и определением продуктов их электрохимических превращений, а используют электрохимические данные для изучения электронного строения молекул и прогнозирования их химических свойств. Материал расположен в соответствии с местом локализации электронных изменений при химических и электрохимических редокс-реакциях  $\pi$ - и  $\sigma$ -металлоорганических соединений, способ определения которого предложен в [16].

## II. РЕДОКС-ПРОЦЕССЫ, ПРИ КОТОРЫХ ЭЛЕКТРОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЛОКАЛИЗОВАНЫ НА АТОМЕ МЕТАЛЛА

Если атом металла в комплексе связан делокализованной  $\pi$ -связью только с карбоциклическими лигандами и имеет электронную оболочку, близкую к атомам инертного газа, то во время окислительно-восстановительных процессов электронные изменения локализуются на атоме металла. Такие реакции имеют следующие особенности: 1) электронные конфигурации окисленной и восстановленной форм близки и электродная реакция обратима; 2) потенциалы почти не зависят от растворителя; 3) полярографические характеристики не зависят от добавления донора протонов.

Система ферроцен — феррициний-ион является очень удобной для исследований, так как она, во-первых, обратима, а во-вторых, скорость электронного обмена в ней велика. Электрохимическое поведение этой системы, а также  $\pi$ -комплексов других металлов, рассмотрено в обзорах [14, 15], поэтому мы не будем останавливаться на этом подробно. Первые попытки отыскать корреляции между реакционной способностью органических соединений и потенциалом полувольты их окисления или восстановления относятся к началу 1950-х годов, когда в полярографии начал применяться принцип линейности свободных энергий (уравнения Гаммета, Тафта, Юкава — Цуно и др.). Пионерами этого направления были Джаффе [17] и Зуман [18]; последний использовал уравнение Гаммета применительно к потенциалам полувольты:

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^X - E_{1/2}^H = \rho \sigma_X,$$

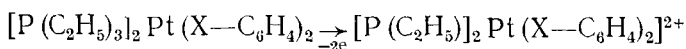
где  $E_{1/2}^X$  и  $E_{1/2}^H$  — потенциалы полувольты окисления или восстановления соединения с заместителем X и незамещенного соединения,  $\rho$  — константа реакции (измеряется в вольтах),  $\sigma$ -константа заместителя. Это соотношение справедливо как для обратимых, так и для необратимых электрохимических процессов. В первом случае оно характеризует возмущение, вносимое электронным эффектом заместителя X в изменение свободной энергии при переходе от окисленной (восстановленной) к восстановленной (окисленной) форме молекулы, а во втором — возмущение, вносимое заместителем в изменение свободной энергии активации при переходе от окисленной (восстановленной) формы к переходному электродному комплексу.

Эта концепция позволила систематизировать материал по данным полярографии органических соединений и исследовать характер электронного влияния заместителей на реакционный центр (атом металла) в окислительно-восстановительных реакциях.

Сравнение различных  $\sigma$ -констант заместителей, а также ряда их комбинаций, показало, что наилучшая корреляция наблюдается между  $E_{1/2}^{Ox}$  и  $\sigma_n^0$  Тафта [22]. Полученные корреляционные зависимости были с успехом использованы для определения  $\sigma$ -констант металлоценных групп и других многоатомных группировок [14, 19, 27]. Электронные эффекты в ферроценах [20, 21, 23, 24, 28], в катионах аренциклопентадиенилжелеза [29], рутеноценах и осмоценах [25, 30] таковы, что с  $E_{1/2}$  лучше коррелируют  $\sigma_n^0$ -константы. Это означает, что существует сопряжение между ароматическим кольцом и заместителем. Однако в соединениях бис-аренхрома оно очень слабое, поэтому  $E_{1/2}$  окисления бис-ареновых

комплексов хрома лучше коррелирует с константами  $\sigma_{\text{ж}}$  [26, 31, 32]. Разница между комплексами хрома и других металлов, вероятно, определяется различиями в природе связи металл — лиганд [31], хотя следует подчеркнуть, что в обоих случаях индуктивный механизм переноса электронного влияния заместителя на атом металла является решающим.

Потенциалы полуволны необратимых процессов также коррелируют с  $\sigma$ -константами заместителей. Например,  $E_{1/2}$  необратимого двухэлектронного окисления комплексов платины



хорошо коррелируют с  $\sigma$ -константами Гаммета [34], а  $E_{1/2}$  восстановления хелатных комплексов никеля с дитиокатионами общей формулы  $\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_2$  линейно зависят от индуктивных констант заместителей [35].

В работах [36—38] показано, что стандартные редокс-потенциалы  $E^0$  для различных одноэлектронных окислительно-восстановительных переходов  $\pi$ -комплексов переходных металлов сэндвичевого типа, например  $\text{Cr}_2\text{M}^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{M} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{M}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{M}^{2+}$ , линейно коррелируют с соответствующими потенциалами ионизации  $IP$  металлов и их ионов, причем эта корреляция должна быть единой для всех металлов и для всех возможных редокс-переходов в ряду комплексов с одним и тем же лигандным окружением. Наличие такой корреляции связано с тем, что основной вклад в высшую занятую и низшую свободную молекулярные орбитали (ВЗМО и НСМО) металлоценов вносит атомная орбиталь (АО) металла; следовательно, потенциалы реакций металлоценов, включающих стадию переноса электрона с участием ВЗМО и НСМО, должны определяться свойствами самого металла в данной степени окисления. Хотя рассматриваемая корреляция является приближенной и выполняется для комплексов с 12—17 и 19—21 электронными конфигурациями (указано число электронов валентной оболочки металла), она весьма полезна и позволяет по известным величинам  $IP$  металла предсказать редокс-свойства, а следовательно, и области потенциалов, в которых различные классы сэндвичевых  $\pi$ -комплексов являются устойчивыми.

В работе [37] приведена диаграмма зон термодинамической стабильности металлоценов  $\text{Cr}_2\text{M}$  и их катионов (рис. 1). Как видно из диаграммы, с ростом атомного веса  $M$  зона стабильности  $\text{Cr}_2\text{M}$  сужается, т. е. металлоцены 4*d*- и 5*d*-металлов окисляются легче, чем их 3*d*-аналоги. Это затрудняет синтез тяжелых металлоценов. Синтез двухзарядных катионов типа  $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{M}^{2+}$  также весьма затруднен, так как они несовместимы с большинством известных растворителей благодаря их очень сильной окислительной способности ( $E^0 > 3,0$  В). Таким образом, знание величин  $E^0$  весьма полезно при выборе наиболее удобного метода синтеза металлоценов, а также для понимания природы активных частиц, которые образуются в реакциях, катализируемых металлоценами (например, продукты восстановления  $\text{Cr}_2\text{MCl}_2$ , где  $M = \text{V}, \text{Nb}$ , катализируют низкотемпературное восстановление окиси углерода до углеводородов в присутствии добавок протонодонорных соединений [39—41]).

Изучение  $\pi$ -комплексов Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, Mn, Ru, Re, Au, Cu [37, 38] показало, что тангенс угла наклона зависимости  $E^0$  от  $IP$  для различных типов сэндвичевых комплексов не зависит от природы лиганда и составляет  $\sim 0,11$ <sup>1</sup>:

$$E^0 = a + 0,11 \cdot IP,$$

где  $a$  — константа, зависящая только от природы лигандов ( $E^0$  в В,  $IP$

<sup>1</sup> Тангенс угла наклона корреляционной зависимости теоретически должен быть близок к единице. (Так, например, в работах [42—44], где дана корреляция между  $E_{1/2}$  и  $IP$  для ряда металлоорганических соединений, он равен 0,89; 0,92; 0,98 и 0,87.) Экспериментальная величина 0,11 вызывает особый интерес к полученному в [37, 38] соотношению и требует объяснения.

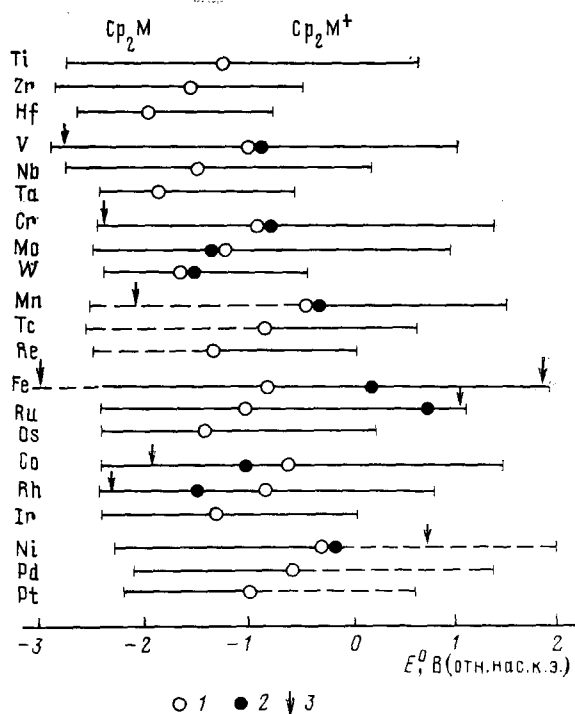
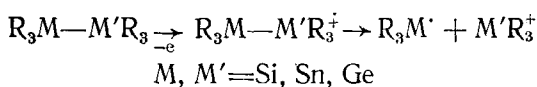


Рис. 1. Зоны термодинамической стабильности комплексов  $\text{Cr}_2\text{M}$  и их катионов: 1 — вычисленные значения  $E^0$  для редокс-пар  $\text{Cr}_2\text{M}^{0/+}$ ; 2 — экспериментальные значения  $E^0$  для редокс-пар  $\text{Cr}_2\text{M}^{0/+}$ ; 3 — экспериментальные значения  $E^0$  для редокс-пар  $\text{Cr}_2\text{M}^{0/-}$  и  $\text{Cr}_2\text{M}^{2+/+}$ ; пунктиром показаны зоны стабильности катионов  $\text{Cr}_2\text{M}^+$  и комплексов  $\text{Cr}_2\text{M}$  для электронных переходов  $d^{5/6}$  и  $d^{6/7}$ , для которых наблюдается отклонение от линейной зависимости  $E^0$  от  $IP$  [37]

в эВ). Она вычислена для основных типов  $\pi$ -лигандов:  $\text{Cr}$  (—2,08 В),  $\text{C}_6\text{H}_6$  (—0,73 В),  $\text{C}_7\text{H}_7^+$  (+1,52 В) и т. д. [37].

Линейным соотношениям между  $E_{1/2}$  и  $IP$  посвящены работы [42—48]. В частности, обнаружена корреляция между  $E_{1/2}$  восстановления  $\text{M}^{\text{II}} \rightarrow \text{M}^{\text{I}}$  и вторым потенциалом ионизации металлоидов  $\text{Cr}_2\text{M}$ , где  $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$  [45]. Величины  $E_{1/2}$  процесса  $\text{Cr}_2\text{M}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{M}^{\text{II}}$  коррелируют с  $IP$  комплексов  $\text{Cr}_2\text{V}$ ,  $\text{Cr}_2\text{Cr}$ ,  $\text{Cr}_2\text{VCl}_2$ ,  $\text{CrNi}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_7)$  [46]. Потенциалы окисления биметаллических соединений:

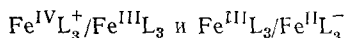


коррелируют с вертикальными  $IP$  [44].

Существует также линейная зависимость между электрохимическими потенциалами одноэлектронного окисления и вертикальными потенциалами ионизации соединений типа  $\text{R}_4\text{Pb}$  [48].

Таким образом, рассмотренные данные позволяют сделать вывод, что в ряде случаев легко измеряемые в растворах значения  $E_{1/2}$  могут быть использованы для оценки потенциалов ионизации в газовой фазе.

Электрохимические методы позволяют изучать реакции диспропорционирования нестабильных комплексов различных металлов, в которых металл находится в промежуточной степени окисления, а также определять энергии их ВЗМО и НСМО и спиновое состояние [49]. Например, при изучении двух редокс-систем:



было показано [50], что электрохимические реакции электронного переноса, сопровождающиеся изменением спинового состояния, более мед-

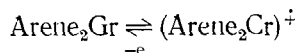


восстановительных реакциях. Возможна именно количественная оценка, поскольку: 1) процессы равновесные, следовательно, различие в реакционной способности не связано с характером переходного состояния для координированного и некоординированного лигандов; 2) процессы одноэлектронного восстановления обычно имеют небольшую энергию активации и протекают быстро, следовательно, можно допустить, что причиной различия между потенциалами восстановления координированного и некоординированного лигандов являются только электронные взаимодействия, а изменения величин стерических, сольватационных и других эффектов минимальны; 3) разность потенциалов обратимого восстановления координированного и некоординированного лигандов, измеренных в одних и тех же условиях, соответствует изменению энергий НСМО при координации.

Среди большого числа публикаций, посвященных электрохимическим реакциям функциональных групп  $\pi$ -связанного лиганда [15], можно выделить несколько работ, в которых сделаны попытки связать электрохимические характеристики соединений с их реакционной способностью и электронными свойствами. Например, полярографическим методом было определено сродство к электрону и  $\sigma$ -константы для ряда металлоценовых групп [54, 55], рассчитано изменение энергии НСМО ацетофенона и бензохинона при координации с группами  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  [56] и  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{Ir})$  [57] соответственно. Величины  $E_{1/2}$  окисления катионных нитрозильных комплексов  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{LL}']$ , где L — основания Льюиса, могут служить мерой  $\pi$ -акцепторных свойств оснований Льюиса как лигандов [58].

В работе [59] прослежена зависимость между  $E_{1/2}$  и структурой комплексов Mg, Zn, Cu, Pb, Ni, Co, V с этилпорфином и другими порфиринами. Показано, что введение атома металла в молекулу порфирина приводит, как правило, к смещению  $E_{1/2}$  в сторону более отрицательных потенциалов, а в ряду аналогично построенных комплексов изменение потенциалов восстановления (окисления) в зависимости от природы металла согласуется с изменением энергии НСМО (ВЗМО) комплекса.

Влияние координации на реакционную способность аренов проявляется по-разному в зависимости от природы и донорно-акцепторных свойств заместителей в арене [60—62]. При этом может меняться не только абсолютная величина эффекта, но и его знак. Поскольку характеристикой донорно-акцепторных свойств заместителей может служить потенциал полуволны процесса окисления комплекса в катион-радикал ( $E_{1/2}^x$ )



то должна существовать связь между изменением  $E_{1/2}$  восстановления арена в результате комплексообразования ( $\Delta E_{1/2}^{\text{Ka}}$ ) и значениями  $E_{1/2}^x$ . Такая корреляция действительно была найдена [60]:

$$\Delta E_{1/2}^{\text{Ka}} = a + \alpha E_{1/2}^x,$$

$$a = (0,072 \pm 0,007) \text{ В}; \alpha = (0,25 \pm 0,015);$$

$$r = 0,991.$$

Здесь  $\Delta E_{1/2}^{\text{Ka}}$  — разность потенциалов полуволн одноэлектронного обратимого восстановления  $\pi$ -комплекса с хромом и свободного арена ( $\Delta E_{1/2}^{\text{Ka}} = E_{1/2}^{\text{K}} - E_{1/2}^{\text{a}}$ ).

Таким образом, электрохимическая реакция катодного восстановления является индикаторной, позволяющей определить изменение свободной энергии при переходе арена в  $\pi$ -комплекс.

В работе [61] изучено электрохимическое восстановление бензальацетофенона и его симметричного  $\pi$ -комплекса с хромом в ДМСО и показано, что разность потенциалов полуволн восстановления  $\pi$ -комплекса и свободного арена ( $\Delta E_{1/2}^{\text{Ka}}$ ) можно рассматривать как меру влияния

координации на способность арена к восстановлению до анион-радикала:

$$\Delta E_{1/2}^{ka} \approx \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_k}{k_a}$$

где  $k_k$  и  $k_a$  — константа скорости восстановления  $\pi$ -комплекса и свободного арена соответственно.

Зависимость реакционной способности координированного арена от природы второго лиганда является уникальным свойством соединений бис-аренхрома. Высокая чувствительность катодной реакции к заместителям во втором лиганде вызвана присутствием атома хрома, который передает электронную плотность на лиганд, а сам оказывается положительно заряженным [62]. Введение заместителя в лиганд сильно влияет на электронную плотность в атоме хрома и на дативную компоненту связи металл — лиганд, поэтому для этих компонентов  $\rho = 0,51$  В [62] (для сравнения укажем, что для катодного восстановления замещенных бензальдегидов в водных щелочных растворах  $\rho = 0,33$  В [18]).

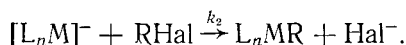
Таким образом, электронные эффекты заместителя передаются от одного лиганда к другому, причем атом хрома значительно усиливает влияние заместителя на второй лиганд, т. е. системы напоминают своего рода «усилитель» в радиоэлектронике. Потенциал полуволны окисления бис-аренхрома ( $E_{1/2}^x$ ) можно использовать как характеристику способности атома хрома передавать электронную плотность к лигандам. Как было показано в работе [60], существует линейная корреляция между  $E_{1/2}^x$  и изменением реакционной способности в катодной реакции при переходе от свободного арена к  $\pi$ -комплексу с хромом ( $\Delta E_{1/2}^{ka}$ ). Полученное корреляционное уравнение можно привести к другому виду [62]:

$$\Delta E_{1/2}^{ka} = b + \beta \sum \sigma,$$

где  $b \approx 0,125$  В,  $\beta = 0,13$  В. Отсюда следует, что первый член уравнения является константой и не зависит от природы заместителя, а второй отражает влияние заместителя на изменение свободной энергии при переходе от свободного арена к  $\pi$ -комплексу. Чем больше электроноакцепторный эффект заместителя, тем сильнее уменьшается  $\Delta E_{1/2}^{ka}$  по абсолютной величине

#### IV. РЕДОКС-ПРОЦЕССЫ, ПРИ КОТОРЫХ ЭЛЕКТРОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЛОКАЛИЗОВАНЫ НА ОРБИТАЛЯХ $\sigma$ -СВЯЗЕЙ

Известно, что восстановление или окисление соединений с  $\sigma$ -связью  $M-M$ ,  $M-C$  или  $M-Hal$  протекает в большинстве случаев необратимо. Для установления корреляций между  $E_{1/2}$  и структурными особенностями необходимым условием является постоянство коэффициента переноса электрона для серии структурно близких соединений. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что когда  $\pi$ -комплексы содержат локализованные  $\sigma$ -связи, восстановление в большинстве случаев затрагивает только эту связь, антисвязывающая орбиталь которой является НСМО. Захват электрона на эту орбиталь приводит к разрыву  $\sigma$ -связи. При восстановлении гомо- и гетерополиметаллических соединений, содержащих  $\sigma$ -связь  $M-M$ , образуются, как правило, металлкарбонильные анионы  $[L_nM]^-$ , которые легко претерпевают электрохимическое окисление [64, 65]. Наблюдается линейная зависимость между  $E_{1/2}$  окисления аниона до радикала и  $\lg k_2$ , где  $k_2$  — константа скорости реакции нуклеофильного замещения:



Сравнение значений  $k_2$  для различных анионов позволяет установить их относительную нуклеофильность, а на основании полученной корреляции можно предсказать относительную нуклеофильность тех анионов,



Таблица 1

Зависимость скорости реакции (1) от  $E_{1/2}^{Ox}$  и  $E_{1/2}^{Red}$  реагентов  
(ДМЭ, Ag/AgCl) [66]

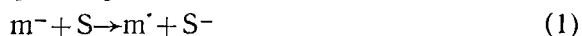
Металлсодержащий анион ( $E_{1/2}^{Ox}$ , В)	Молекулы-акцепторы ( $E_{1/2}^{Red}$ , В)								
	Cr (acac) <sub>3</sub> (-2,5)	азулен (-2,3)	(bipy)-Mo(CO) <sub>6</sub> (-2,2)	Fe (acac) <sub>3</sub> (-1,4)	1,3,5-триг- роданол (-1,3)	Co (acac) <sub>3</sub> (-1,2)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sup>+</sup> (-1,2)	хинон (-1,2)	Mn (acac) <sub>3</sub> (-0,8)
Ph <sub>2</sub> Sb	б	—	—	—	—	—	—	б	—
Ph <sub>3</sub> Ge	б	м	м	б	б	б	б	б	б
Ph <sub>3</sub> Sn (-1,9)	м	м	м	б	б	*	б	б	б
CrFe (CO) <sub>2</sub> (-1,9)	м	м	м	б	б	б	б	б	б
PhSe (-1,6)	—	—	—	б	—	м	—	б	б
PhS (-1,4)	—	—	—	м	—	м	м	м	б
Ph <sub>3</sub> Pb (-1,4)	—	—	—	м	б	м	м	б	б
CrMo (CO) <sub>3</sub> (-1,1)	—	—	—	б	м	м	б	б	б
CrCr (CO) <sub>3</sub> (-1,1)	—	—	—	—	м	—	—	б	б

Обозначения: б — быстро, м — медленно.

\* Период полупревращения 4 с.

для которых непосредственно измерить  $k_2$  не удастся. На основе полученных экспериментальных данных для различных металлсодержащих анионов ( $M = Bi, Sb, As, Ge, Sn, Pb, Fe, Ru, Co, Ni, Mn, Re, Cr, Mo, W$ ) сделаны следующие выводы: в Va, VI и VII группах нуклеофильность анионов увеличивается при движении по группе сверху вниз, а в VIII и IVa группах — снизу вверх [65].

Развитие этого подхода показало, что, измерив потенциалы окисления и восстановления двух металлоорганических соединений, можно предсказать, будет ли протекать между ними реакция одноэлектронного обмена [66]. Так, например, для реакции



(где  $m^-$  — металлсодержащий анион, S — нейтральная или имеющая заряд молекула акцептора электрона) в [66] составлена таблица, где по вертикали расположены металлсодержащие анионы в порядке увеличения их нуклеофильности (уменьшения  $|E_{1/2}^{Ox}|$ ), а по горизонтали — молекулы акцепторов, т. е. различные металлоорганические соединения, значения  $E_{1/2}^{Red}$  которых уменьшаются по абсолютной величине слева направо. Тогда в правый верхний угол таблицы попадают быстро протекающие реакции, а в левый нижний угол — реакции, которые не идут совсем или протекают крайне медленно. И хотя процесс окисления анионов до радикалов на ртутном или платиновом электродах является необратимым и  $E_{1/2}$  — это скорее кинетический, а не термодинамический параметр, предсказания, сделанные на основе этих данных, хорошо подтверждаются экспериментом (см. табл. 1).

В работе [67] исследовано полярографическое восстановление соединений типа  $[\pi-C_5H_5M(CO)_3]_2$  и  $\pi-C_5H_5M(CO)_3X$  (где  $M = Cr, Mo, W$ ;  $X = Hal, CN, Ar, Alk$ ) и показано, что легкость восстановления  $\sigma$ -связи  $M-M$  уменьшается при переходе от Cr к W.

Изучение восстановления комплексов металлов, содержащих  $\sigma$ -связи металл — галоген, показало [15, 67], что порядок уменьшения легкости восстановления этой  $\sigma$ -связи, как при одноэлектронном, так и при двухэлектронном восстановлении противоположен ряду увеличения электроотрицательности галогенов  $Cl < Br < I$ , определяющей полярность этой связи. Наблюдаемый порядок уменьшения легкости восстановления связи  $M-Hal$  совпадает с рядом изменения величин  $E_{1/2}$  восстановления связи  $C-Hal$  в алкилгалогенидах, который объясняют радикальным ме-

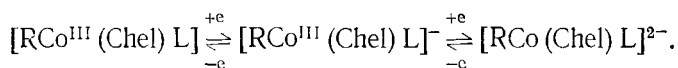
ханизмом восстановления. Из этого можно сделать вывод, что связь  $M-Hal$  в карбонильных комплексах переходных металлов имеет ярко выраженный ковалентный характер и склонна не к гетеролитическому, а преимущественно к гомолитическому разрыву.

Соединения переходных металлов с  $\sigma$ -связью металл — углерод, как правило, восстанавливаются при более отрицательных потенциалах, чем комплексы с  $\sigma$ -связями  $M-Hal$  и  $M-M$  и в одну необратимую стадию, включающую присоединение одного или двух электронов. Необратимость волн восстановления объясняется высокой реакционной способностью образующихся частиц. Авторы работы [74] рассмотрели три возможных типа переходного состояния при восстановлении связи  $Fe-R$  для серии соединений  $\pi-C_5H_5(CO)_2FeR$ . Путь, приводящий к поляризации типа  $(Fe^{\delta+} \dots R^{\delta-})$  можно отвергнуть сразу, как наименее выгодный, а выбор между радикальным  $(Fe^{\cdot} \dots R^{\cdot})$  и ионным  $(Fe^{\delta-} \dots R^{\delta+})$  путями можно сделать на основе изучения влияния заместителей в пара-положении  $\sigma$ -фенильного кольца на восстановление. Наблюдается линейная корреляция между  $E_{1/2}^{Red}$  и  $\sigma_n^0$  ( $r=0,973$ ,  $\rho=0,12$  В). Если вклад эффекта сопряжения больше, чем это учитывает  $\sigma_n^0$ , то для таких заместителей наблюдаются большие отклонения от линейной зависимости. Этот факт, а также низкое значение  $\rho$ , говорят о том, что в переходном состоянии изучаемой электрохимической реакции требования «реакционного центра» к поляроному влиянию заместителей невелики, что хорошо согласуется с предположением о гомолитическом характере активации связи  $Fe-C$  в поле электрода.

В работе [68] показано, что замена  $CO$ -группы в соединениях  $\pi-C_5H_5Re(CO)_3$  на фосфиновый лиганд приводит к изменению механизма восстановления (вместо двухэлектронного — одноэлектронный). Величины  $E_{1/2}$  первой волны восстановления были использованы для оценки влияния заместителей на переходное состояние электродной реакции. Наилучшая линейная корреляция наблюдалась также между  $E_{1/2}^{Red}$  и суммой индуктивных констант заместителей при атоме фосфора, или с основностью соответствующих фосфинов.

Поляррографическое восстановление соединений типа  $XM(CO)_5$ , ( $M=Mn, Re$ ;  $X=Hal, Ag$ , ацетил, ароил) протекает необратимо по двухэлектронному механизму [69]. Во всех случаях происходит гомолитическая активация восстанавливаемой связи. В отличие от других типов  $\sigma$ -связей, восстановление  $\sigma$ -связи  $M-C$  (ароматического кольца) практически не зависит от природы металла [69]. Влияние заместителей в бензольном кольце арильных производных на  $E_{1/2}^{Red}$  также невелико, что говорит об отсутствии сопряжения между арильной группой и атомом металла как в основном, так и в переходном состояниях. Однако величина  $E_{1/2}^{Red}$  ацильных соединений значительно изменяется в зависимости от характера заместителя. Наблюдается хорошая линейная зависимость между  $E_{1/2}^{Red}$  и  $\sigma$ -константами Гаммета ( $r=0,985$ );  $\rho=+0,288$  В и одинаково для производных как  $Re$ , так и  $Mn$ .

Исследование методами поляррографии и циклической вольтамперометрии показало [70], что восстановление плоских хелатных комплексов кобальта протекает следующим образом ( $Chel$  — полидентатный хелатирующий лиганд):

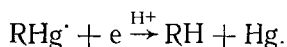
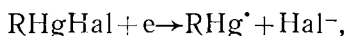


Величины  $E_{1/2}$  первой стадии восстановления для одного и того же типа комплексов зависят от  $R$ , т. е. сродство к электрону металлоорганического хелата зависит от устойчивости аниона  $R^-$  и существует корреляция между  $E_{1/2}^{Red}$  и  $pK_a(RH)$ . Значит орбиталь, на которую переходит электрон при восстановлении, является разрыхляющей орбиталью связи

Со—С. Таким образом, рассмотренный электродный процесс может служить моделью реакции восстановительного расщепления.

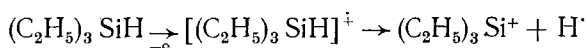
Ранее было показано [71], что существует отчетливая корреляция между нуклеофильностью комплексов Со(І) в реакциях окислительного присоединения и  $E_{1/2}$  восстановления комплексов Со(ІІ)→Со(І). Особого внимания заслуживает тот факт, что окислительно-восстановительные потенциалы хелатов кобальта могут меняться в очень широких пределах в зависимости от природы лиганда. Если в той же мере меняется электронная плотность на атоме Со, то соответственно должно меняться распределение заряда на связи Со—С. Изменение электронной плотности на атоме Со и распределение заряда по связи Со—С могут привести к тому, что при разрыве этой связи реализуются различные механизмы, включая и крайние случаи — нуклеофильные и электрофильные реакции у атома углерода и промежуточный гомолитический разрыв. Вероятно, такой подход может быть полезен для развития химии коферментов, принадлежащих к группе витамина В<sub>12</sub> и содержащих связь Со—С.

Полярография может служить удобным методом определения сродства к электрону различных радикалов [72, 73]. Для этого используют ртутьорганические производные, которые восстанавливаются на Hg-катоде в две одноэлектронные стадии:



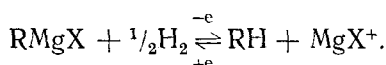
Поскольку связь С—Hg в  $\text{RHg}^{\cdot}$  ослаблена, то можно допустить, что при восстановлении этой частицы изменения электронной плотности локализованы в основном на наполовину заполненной орбитали  $\text{R}^{\cdot}$ , поэтому существует хорошая линейная корреляция между  $E_{1/2}$  второй волны восстановления и сродством к электрону радикала  $\text{R}^{\cdot}$ . Другие немногочисленные методы определения этой величины менее точны. Изучение зависимости  $E_{1/2}$  второй волны от заместителя в радикале показало [73], что наилучшая корреляция наблюдается между  $E_{1/2}^{\text{Red}}$  и  $\sigma_p^0$ , т. е. зависимость  $E_{1/2}^{\text{Red}}$  от полярных эффектов невелика, как это характерно для гомолитического расщепления связи.

Электрохимические данные можно использовать для предсказания типа распада промежуточно образующихся катион-радикалов. По типу  $\text{RH}^{\cdot+} \rightarrow \text{R}^+ + \text{H}^{\cdot}$  распадаются такие радикалы, которым соответствуют относительно низкие положительные значения  $E_{1/2}^{\text{Ox}}$  окисления  $\text{RH}$  и относительно высокие отрицательные значения  $E_{1/4}^{\text{Red}}$  восстановления соответствующих катионов. Наоборот, высокие значения  $E_{1/2}$  окисления  $\text{RH}$  и низкие отрицательные значения  $E_{1/2}$  восстановления катионов предполагают распад по типу  $\text{RH}^{\cdot+} \rightarrow \text{R}^{\cdot} + \text{H}^+$ . Предсказанная на основе этого правила схема распада катион-радикала триэтилсилана [74]



( $E_{1/2}^{\text{Ox}} = 0,230$  В) хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Электрохимические методы могут быть с успехом применены для изучения свойств магнийорганических соединений, в частности для определения их основности [75]. Катодно-анодные поляризационные кривые растворов  $\text{RMgX}$  и  $\text{R}_2\text{Mg}$  в ТГФ на водородном электроде, вероятно, соответствуют следующему процессу:



Потенциал нулевого тока  $E_{i=0}$  поляризационной кривой является равновесным для данной окислительно-восстановительной системы и зависит от основности  $\text{RMgX}$ . Величина рН растворов магнийорганических соединений, рассчитанная как функция от  $E_{i=0}$ , представляет собой количественную меру их основности.

Данные полярографии могут быть использованы для оценки кислотности углеводородов. Определение кислотности слабых СН-кислот, таких, как углеводороды, прямым методом невозможно из-за большого значения  $pK_a$  большинства углеводородов и медленного протекания их диссоциации. В то же время можно измерить константы равновесия для других реакций карбанионов и сопоставить их с  $pK_a$  углеводородов. Первая попытка использовать полярографию для оценки относительной стабильности карбанионов была сделана в работе [76], авторы которой пробовали связать  $E_{1/2}^{Red}$  замещенных бензилхлоридов и полициклических арилметилхлоридов в ДМФА с величинами  $pK_a$  соответствующих арилметанов. Затем в [77] в качестве меры относительной кислотности СН-кислот было предложено использовать значения  $E_{1/2}$  второй волны восстановления ртутьорганических солей. Однако применение этого параметра оказалось не очень удачным вследствие того, что величина  $E_{1/2}^{Red}$  второй волны зависит от скорости димеризации первично образующихся радикалов. Удачная корреляция была найдена в работах [78, 79], в которых отмечено, что кислотность СН-кислот в широком интервале значений  $pK_a$  связана с параметрами полярографического восстановления симметричных ртутьорганических соединений  $R_2Hg$ , при двухэлектронном восстановлении которых образуются соответствующие карбанионы  $R^-$ . Оказалось, что между значениями  $\alpha n_\alpha E_{1/2}$  ( $\alpha$  — электрохимический коэффициент переноса,  $n_\alpha$  — число электронов в потенциал-определяющей стадии) и величинами  $pK_a$  существует линейная зависимость:

$$\Delta(\alpha n_\alpha E_{1/2}) = \rho \Delta pK_a,$$

где  $\rho$  — эмпирический коэффициент, зависящий от условий проведения эксперимента. С помощью этого уравнения была составлена шкала СН-кислотности, охватывающая более 50 углеводородов. Позднее тем же методом была определена СН-кислотность некоторых бромзамещенных толуолов [80].

Авторы работы [81] изучили три серии соединений:  $RHgX$ ,  $R_2Hg$  и  $\sigma$ -производные  $\pi$ -циклопентадиенилдикарбонил железа, чтобы сравнить параметры восстановления и  $pK_a(RH)$ . Все эти соединения восстанавливаются путем расщепления связи углерод — металл с образованием карбаниона  $R^-$ . Известно, что корреляция между  $E_{1/2}$  и структурой является строгой только для обратимых процессов. В случае необратимых процессов корреляция верна лишь в случае, если коэффициент  $\alpha$  строго постоянен. Причина разброса значений  $\alpha$  для различных серий ртутьорганических соединений связана с координационной ненасыщенностью атома ртути, что приводит к комплексообразованию молекул ртутьорганического соединения с электролитом и друг с другом.  $\pi$ -Комплексы железа лишены этих недостатков. Коэффициент  $\alpha$  для этих серий практически постоянен. Поэтому более целесообразно использовать  $\sigma$ -производные  $\pi$ -циклопентадиенилдикарбонил железа для определения неизвестных  $pK_a(RH)$ . Правда, существенным недостатком этих соединений является трудность их синтеза. В работе [81] оценены величины  $pK_a$  ферроцена, а также циклопентадиенилтрикарбонил марганца и рения.

До сих пор мы рассматривали работы, в которых с помощью электрохимических методов изучались процессы, протекающие с разрывом  $\sigma$ -связи углерод — металл, а также свойства образующихся при этом частиц. Однако с помощью электрохимических методов можно судить и о склонности соединений к образованию такой связи. Например, в работе [82] показано, что предварительное полярографическое исследование может служить удобным критерием того, будет ли бензилбромид с различными заместителями в кольце легко вступать в реакцию с металлической ртутью с образованием соответствующего бензилмеркурбромидов. Известно, что в бензилбромиде связь  $C-Br$  восстанавливается в одну двухэлектронную стадию (см. [3], с. 217). Такое поведение наблюдалось [82] для незамещенного бензилбромида, трех изомерных монсбромзамещенных, 3,5-дибром- и пентафторбензилбромидов. Однако пентабром-

пентахлор-, 2,3,4,6-тетрабром-, 2,4,6-трибром- и 2,6-дибромбензилброми-ды дают полярограммы, идентичные соответствующим бензилмеркурбромидам. Это говорит о том, что указанные бензилбромиды восстанавливаются через ртутьорганические соединения, которые быстро образуются при контакте бензилбромидов с поверхностью ртутного электрода. Восстановление по этой схеме наблюдается именно для тех бензилбромидов, которые дают ртутьорганические соединения за короткое время с хорошим выходом при препаративном проведении реакций.

Электрохимические методы в сочетании с различными спектральными методами могут давать ценную информацию об электронном строении  $\sigma$ - и  $\pi$ -металлоорганических соединений, о механизме переноса заряда в продуктах восстановления или окисления, о распределении спиновой плотности в молекуле и о скелетных перегруппировках во время восстановления или окисления. Ответы на эти вопросы важны как для теоретической, так и для препаративной химии. Например, в серии работ [83—89] изучен механизм переноса заряда к атому металла и карбонильным группам в октаэдрических и бипирамидальных комплексах Fe, Cr, Mo, W и продуктах их одноэлектронного восстановления. Показано, что в октаэдрических комплексах перенос заряда к атому металла и от него происходит по  $\sigma$ -механизму (т. е. с участием  $\sigma$ -связей металл—лиганд), а в бипирамидальных комплексах реализуется  $\pi$ -механизм переноса заряда по направлению к атому металла (т. е. с участием  $\pi$ - или  $\delta$ -связей металл—лиганд) и  $\sigma$ -механизм — в обратном направлении. Рассчитанные из ИК-спектров силовые постоянные для октаэдрических комплексов вида  $LM(CO)_3$  ( $M = Cr, Mo, W$ ;  $L = Ru, \text{хинолин}$ ) и продуктов их восстановления также обсуждаются в терминах  $\sigma$ - и  $\pi$ -связывания; изучены также электрохимические свойства и ЭПР-спектры 27 различных биметаллических соединений.

#### **V. ОДНОВРЕМЕННЫЙ УЧЕТ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ОКИСЛЕНИЯ И ПОТЕНЦИАЛОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ ИХ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ**

В работах, рассмотренных в предыдущих разделах, изучалась связь между реакционной способностью соединения и только одним из редокс-потенциалов — потенциалом окисления или потенциалом восстановления. На наш взгляд, гораздо более глубокая связь между электрохимическими потенциалами и электронным строением молекул и их реакционной способностью может быть прослежена, если знать как потенциалы окисления, так и потенциалы восстановления, измеренные в одних и тех же условиях. Тогда в случае обратимых электрохимических процессов можно оценить относительные энергии граничных орбиталей ВЗМО и НСМО, изменение их положения в зависимости от структуры молекул, а также величину энергетической щели между этими орбиталями, от которой зависит стабильность молекулы при термическом или фотовозбуждении. В случае необратимо окисляющихся или восстанавливающихся систем, к которым относится большинство органических соединений, подобные прямые корреляции менее строги. Тем не менее может оказаться, что даже для электрохимически необратимых процессов влияние заместителей в серии родственных субстратов на  $E_{1/2}^{Ox}$  и  $E_{1/2}^{Red}$  будет симбатно их влиянию на энергию ВЗМО и НСМО, и тогда легко доступные электрохимические потенциалы можно использовать для предсказания реакционной способности на полуколичественном уровне.

Такой подход впервые реализован в работе [90], в которой измерены потенциалы окисления и восстановления на платиновом электроде в строго идентичных условиях 35 алкил-, арил- и бензилмеркургалогенидов. На основании полученных значений потенциалов полуволн окисления и восстановления предложена новая классификация ртутьорганических галогенидов, позволяющая предсказывать их относительную реакционную способность в реакциях с различным типом разрыва связи

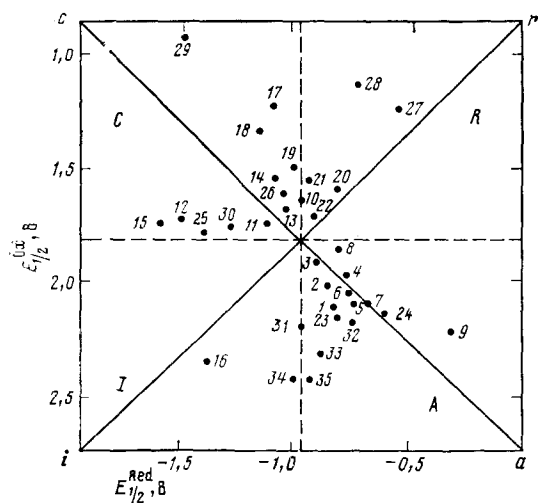


Рис. 2

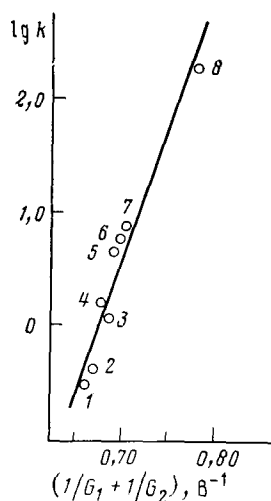


Рис. 3

Рис. 2. Классификация  $RnHgHal$  в соответствии с их потенциалами окисления и восстановления, измеренными на Pt-электроде, в  $CH_3CN$  на фоне  $0,05\text{ M Bu}_4NBF_4$ , при  $20^\circ\text{C}$ , отн.  $Ag/AgCl$  ( $KCl$  нас.),  $\omega = 2700$  об/мин [90]. Ртутьорганические соединения типа  $4-X-C_6H_4CH(COOEt)HgHal$  (точки 1–9) при X: 1 – *трет*- $C_4H_9$ , 2 – *изо*- $C_3H_7$ , 3 –  $C_2H_5$ , 4 – H, 5 – F, 6 – Cl, 7 – Br, 8 – I, 9 –  $NO_2$ ; ртутьорганические соединения типа  $AlkHgHal$  (точки 10–16), где Alk: 10 –  $C_2H_5$ , 11 – *n*- $C_3H_7$ , 12 – *n*- $C_4H_9$ , 13 – *изо*- $C_3H_7$ , 14 – *трет*- $C_3H_9$ , 15 – *нео*- $C_5H_{11}$ , 16 –  $CF_3$ ; ртутьорганические соединения типа  $Y-C_6H_4CH_2HgHal$  (точки 17–26) при Y: 17 – 4- $OCH_3$ , 18 – 4- $CH_3$ , 19 – 4-H, 20 – 4-F, 21 – 4-Cl, 22 – 4-Br, 23 – 4- $CF_3$ , 24 – 4- $NO_2$ , 25 – 3- $OCH_3$ , 26 – 3-Br; ртутьорганические соединения типа  $ArCH(CH_3)HgHal$  (точки 27, 28), где Ar: 27 –  $C_6H_5$ , 28 – 8-хлорил; ртутьорганические соединения типа  $4-Z-C_6H_4HgHal$  (точки 29–35) при Z: 29 – N( $CH_3$ )<sub>2</sub>, 30 –  $OCH_3$ , 31 – *изо*- $C_3H_7$ , 32 –  $CH_3$ , 33 – H, 34 – F, 35 – Br

Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости реакции симметризации  $4-X-C_6H_4CH(COOEt)HgBr$  от величины полярографической щели [92] при X: 1 – *трет*- $C_4H_9$ , 2 – *изо*- $C_3H_7$ , 3 –  $C_2H_5$ , 4 – H, 5 – F, 6 – Cl, 7 – Br, 8 – I, 9 –  $NO_2$

$C-Hg$  (рис. 2, табл. 2). Согласно этой классификации, ртутьорганические соединения подразделяются на четыре типа: анионогенные, катионогенные, радикалогенные и инертные (обозначенные на рис. 2 символами A, C, R и I соответственно), что отражает относительную устойчивость образующихся карбанионов (A), карбкатионов (C) и радикалов (R). Данная классификация весьма условна, и между группами нет резкой границы. Например, радикальный распад могут претерпевать не только вторично-бензильные, но также первично-бензильные и алкильные ртутьорганические соединения. Однако можно утверждать, что по мере смещения вдоль диагонали *ir* вверх относительная склонность к радикальному распаду будет возрастать, поскольку при этом будет уменьшаться величина «собственной полярографической щели» соединения (т. е. разности  $E_{1/2}^{ox} - E_{1/2}^{red}$ ).

В работе [91], посвященной изучению устойчивости металлоорганических соединений (МОС) в процессах их синтеза и распада, величины потенциалов ионизации МОС (или потенциалов окисления в растворе) используются для предсказания устойчивости соединений и склонности к различным типам разрыва связи и  $C-M$ . Для переходных металлов, имеющих потенциалы ионизации  $IP_M$  порядка 4–8 эВ, характерно образование с органическими радикалами ( $IP_R \sim 8-10$  эВ) таких МОС, для которых  $IP_{МОС} > IP_M$  (при  $IP_R > IP_M$ ). При этом вследствие электроположительности металла вклад орбитали радикала в ВЗМО металлоорганического соединения будет выше, что соответствует образованию полярной связи  $M-R$  с отрицательным зарядом на R. При  $IP_M \approx IP_R$  связь  $M-R$  будет ковалентной, хотя  $IP_{МОС} > IP_M \approx IP_R$ . При  $IP_M > IP_R$  отрицательный заряд диполя будет локализован на атоме металла и ВЗМО будет иметь преимущественный вклад орбитали металла.

Классификация ртутьорганических галогенидов  $RHgHal$  на основе их электрохимических потенциалов [90]

Область на рис. 2	$RHgHal$		R	Характерные реакции
	окисляются	восстанавливаются		
C (катиногенные)	легко	трудно	$ZC_6H_4$ , Alk, $ArCH_2$	$RHgHal \xrightarrow{-e} (RHgHal)^+$ $RHg^+ \rightarrow R^+ + Hg$
A (аниногенные)	трудно	легко	$ArCH(COOEt)$ , $4-NO_2C_6H_4CH_2$ , $YC_6H_4$	$RHgHal \xrightarrow{+e} (RHgHal)^-$ $RHgHal + N^- \rightarrow R^- + HgHalN$
R (радикалогенные)	легко	легко	$ArCH(Alk)$	$RHgHal \rightarrow R^\cdot + HgHal^\cdot$ $RHgHal \xrightarrow{+e} (RHgHal)^- \rightarrow$ $\rightarrow R^\cdot + Hg + Hal^-$ или $RHgHal \xrightarrow{-e} (RHgHal)^+ \rightarrow$ $\rightarrow R^\cdot + HgHal^+$
I (инертные)	трудно	трудно	$CF_3$ , $R_F$	---

Обозначения: Z — сильный донор, Y — сильный акцептор электронов, N — меркурофил.

Однако учет только потенциалов ионизации (или потенциалов окисления в растворах) недостаточен для понимания природы связи  $R-M$ , поскольку, как отмечалось выше, между величинами потенциалов окисления и восстановления нет взаимнооднозначного соответствия. Учет одновременно склонности МОС и к окислению, и к восстановлению позволяет во многих случаях не рассматривать структуры типа  $R^+-M^-$ . Они вероятны только для соединений, которые легко окисляются и трудно восстанавливаются, но если легко окисляющиеся соединения относительно легко восстанавливаются, то вместо структуры  $R^+-M^-$  следует рассматривать неполярную структуру  $R-M$ . Это соответствует сделанному в работе [90] предположению, что легко окисляющиеся и восстанавливающиеся соединения должны обладать склонностью к распаду на радикалы.

Подход, предложенный в работе [90], является весьма плодотворным и при изучении бимолекулярных реакций. В работе [92] он используется для исследования реакции симметризации замещенных этиловых эфиров  $\alpha$ -броммеркурфенилуксусных кислот. Поскольку влияние заместителей подчиняется уравнению Гаммета, и в реакции симметризации [93], и (с худшим коэффициентом корреляции) в реакции электрохимического восстановления этиловых эфиров  $\alpha$ -броммеркурфенилуксусной кислоты [33], автоматически должна существовать корреляция между  $\lg k_{\text{симм}}$  и  $E_{1/2}^{\text{Red}}$ . Из этого, однако, не следует, что обе реакции имеют одинаковый или сходный механизм (например, симметризация происходит через однокэлектронный перенос), так как уравнению Гаммета подчиняются сотни реакций с разнообразными механизмами. Вывод [33] о том, что скорость симметризации имеет тенденцию возрастать с увеличением склонности  $RHgHal$  к восстановлению, но никак не связана со склонностью его к окислению, совершенно не согласуется с циклической структурой переходного состояния, в которой одна из двух молекул  $RHgHal$  является донором, а вторая акцептором. Следовательно, необходимо искать такие подходы к установлению корреляции окислительно-восстановительных потенциалов со скоростями реакций, в которых были бы учтены и  $E_{1/2}^{\text{Red}}$ , и  $E_{1/2}^{\text{Ox}}$ .

Для реакции симметризации было получено [92] уравнение, связывающее скорость симметризации с электрохимическими потенциалами окис-

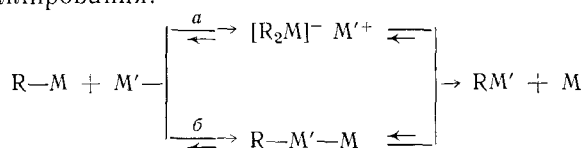
ления и восстановления ртутьорганических галогенидов:

$$\lg k = a(1/G_1 + 1/G_2) + b, \quad (2)$$

где  $a$  и  $b$  — константы,  $G_1 = E_{1/2}^{\text{Ox}} - E_{1/2}^{\text{Red}}$  — полярографическая щель для данного  $\text{RHgX}$ ,  $G_2 = E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{Hg}-\text{Br}) - E_{1/2}^{\text{Red}}$  — разность между потенциалом окисления связи  $\text{Hg}-\text{X}$  (при  $\text{X}=\text{Br}$ ) и  $E_{1/2}^{\text{Red}}$  (см. рис. 3). Отсюда следует, что ртутьорганические соли, которые легко окисляются и легко восстанавливаются, должны и легко симметризоваться, т. е. увеличение электроакцепторных свойств заместителей в бензольном кольце должно оказывать ускоряющий эффект, что и наблюдалось экспериментально [93]. Это объясняется возрастанием степени нуклеофильного содействия, оказываемого атомом брома молекулы  $\text{RHgBr}$ , но одновременно должна возрастать также и способность  $\sigma$ -связи  $\text{R}-\text{Hg}$  другой молекулы координироваться с атомом ртути первой молекулы. Второй эффект во всех случаях больше, т. е. определяющей является зависимость от величины собственной полярографической щели. Для реакции перекрестной симметризации показана [92] связь региоселективности реакции с электрохимическими параметрами реагентов.

В работе [94] электрохимическим методом изучена реакция бром- и иоддемеркурирования ртутьорганических галогенидов и выведено уравнение, аналогичное (2), только в этом случае  $G_1 = E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{RHgHal}) - E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{Hal}_2)$ ;  $G_2 = E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{Hal}_2) - E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{RHgHal})$ . Полученные в [94] результаты можно кратко суммировать следующим образом. 1) Если  $\text{RHgX}$  легко окисляется и легко восстанавливается, то реакция должна идти быстро, так как обе электрохимические щели,  $G_1$  и  $G_2$ , будут узкими. 2) Если  $\text{RHgX}$  легко окисляется, но трудно восстанавливается, то скорость реакции определяется, в основном, щелью  $G_1$  и будет тем выше, чем уже эта щель. 3) Если  $\text{RHgX}$  легко восстанавливается, но трудно окисляется, то скорость реакции определяется, в основном, щелью  $G_2$  и будет тем выше, чем уже эта щель. 4) Если  $\text{RHgX}$  трудно окисляется и трудно восстанавливается, то реакция должна идти медленно, так как обе щели будут широкими. Эти выводы справедливы не только для бромдемеркурирования, но, очевидно, и для других реакций ртутьорганических соединений, идущих через циклическое переходное состояние. Важным фактором является и относительное положение на шкале потенциалов уровней окисления и восстановления второго («электрофильного») агента, от которого зависит ширина щелей  $G_1$  и  $G_2$ .

В работе [95] сделана попытка предсказать маршрут реакции — ионный (а) или ковалентный (б) для реакций окислительно-восстановительного переметаллирования:



На основании окислительно-восстановительных свойств реагирующих металлов (металлокомплексов или металлоидов), численно выражаемых через потенциал ионизации ( $IP$ ) и сродство к электрону ( $E$ )<sup>2</sup> сделан вывод, что в реакциях с участием двух металлов  $\text{M}$  и  $\text{M}'$ , каждый из которых имеет  $IP + E < 8$  эВ, интермедиатами являются ионные соединения. В случае, если  $IP + E > 10$  эВ, реализуется ковалентное связывание. Металлы, металлоиды и комплексы, имеющие среднее значение суммы  $IP + E$  в пределах 8—10 эВ, могут, очевидно, реагировать и по ионному, и по ковалентному маршрутам в зависимости от условий. Эти данные позволяют вести целенаправленный синтез полиядерных соединений и осуществлять подбор металлов — катализаторов в процессах термодеструкции металлоорганических соединений.

<sup>2</sup> Вместо этих характеристик авторы [95] допускают возможность использования величин стандартных окислительно-восстановительных потенциалов реагентов.



На основании рассмотренного материала можно заключить, что электрохимические окислительно-восстановительные потенциалы могут быть использованы в качестве энергетических характеристик реагентов при анализе влияния структуры на реакционную способность. Рациональным путем является отнесение потенциалов окисления и восстановления к определенным местам локализации электронных изменений в рассматриваемой молекуле (связям, отдельным атомам) в процессе электрохимического окисления и восстановления, а затем к локальным областям изменения электронной плотности в неэлектрохимической реакции.

Для отыскания корреляции скоростей гомогенных реакций с электрохимическими потенциалами необходимо измерить как потенциал окисления, так и потенциал восстановления обоих реагентов. Такой подход позволяет вскрыть существенные особенности реакции, которые нельзя заметить при рассмотрении корреляции только с  $E_{1/2}^{\text{Ox}}$  или только  $E_{1/2}^{\text{Red}}$ , например степень согласованности реакции по концевым атомам реагирующих фрагментов молекул (относительный вклад  $G_1$  и  $G_2$ ).

На основании наличия корреляции скоростей реакции с электрохимическими потенциалами нельзя делать заключение, что эти реакции должны протекать по механизму одноэлектронного переноса (так же, как и на основании наличия корреляций с потенциалами ионизации или сродством к электрону), поскольку и скорость реакции, и окислительно-восстановительные потенциалы связаны с энергиями граничных орбиталей. Взаимодействие граничных орбиталей необязательно должно приводить к полному переносу электрона и образованию катион- и анион-радикальных частиц.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Topics in Organic Electrochemistry. N. Y.—L.: Plenum Press, 1986. Ch. 3.
2. Полярграфия. Проблемы и перспективы/Под ред. Страдыня Я. П., Майрановского С. Г. Рига: Зинатне, 1977. 412 с.
3. Электрохимия органических соединений/Под ред. Байзера. М.: Мир, 1976. С. 15.
4. Осонкин И. М.//Механизмы гетеролитических реакций. М.: Наука, 1976. С. 106—112.
5. Охлобыстин О. Ю.//Ион-радикалы в электродных процессах. М.: Наука, 1983. С. 51—61.
6. Пожарский А. Я.//Химия гетероцикл. соединений. 1979. № 9. С. 1155—1175.
7. Майрановский С. Г.//Успехи химии. 1976. Т. 45. № 4. С. 604—639.
8. Томилов А. П., Черных И. Н., Каргин Ю. М. Электрохимия элементоорганических соединений. Элементы I, II, III групп периодической системы и переходные металлы. М.: Наука, 1985. 255 с.
9. De Montazon D., Poilblanc R., Lemoine P., Gross M.//Electrochim. acta. 1978. V. 23. N 11. P. 1249—1269.
10. Будников Г. К., Тропольская Т. В., Улахович Н. А. Электрохимия хелатов металлов в неводных средах. М.: Наука, 1980. 191 с.
11. Bonol A. M., Martin R. L.//Coord. Chem. Rev. 1984. V. 54. P. 23—98.
12. Todoradze G. A.//J. Organomet. Chem. 1975. V. 88. N 1. P. 1—36.
13. Yoshida K. Electrooxidation in Organic Chemistry. N. Y.: Wiley, 1984. 323 с.
14. Gubin S. P.//Pure and Appl. Chem. 1970. V. 23. N 4. P. 463—487.
15. Денисович Л. И., Губин С. П.//Успехи химии. 1977. Т. 46. № 1. С. 50—82.
16. Viček A. A.//Z. anorg. allgem. Chem. 1960. B. 304. N 1. S. 109—115.
17. Jaffe H. H.//Chem. Rev. 1953. V. 53. N 2. P. 191—261.
18. Zuman P. Substituent Effects in Organic Polarography. N. Y.: Plenum Press, 1967. 384 P.
19. Little W. F., Reiley C. N., Johnson J. D. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. N 7. P. 1376—1380.
20. Губин С. П., Перевалова Э. Г.//Докл. АН СССР. 1962. Т. 143. № 6. С. 1351—1354.
21. Перевалова Э. Г., Губин С. П., Смирнова С. А., Несмеянов А. Н.//Там же. 1962. Т. 147. № 2. С. 384—387.
22. Nesmeyanov A. N., Perevalova E. G.//Ann. N. Y. Acad. Sci. 1965. V. 125. P. 67—88.
23. Hall D. W., Russel C. D.//J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. N 10. P. 2316—2322.
24. Перевалова Э. Г., Губин С. П., Смирнова С. А., Несмеянов А. Н.//Докл. АН СССР. 1964. Т. 155. № 4. С. 857—860.
25. Kawan T., Bublitz D. E., Hoh G.//J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. N 22. P. 5811—5817.
26. Денисович Л. И., Губин С. П., Сускина И. А. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 2. С. 425—427.

27. Little W. F., Reilley C. N., Johnson J. D., Sanders N. P.//J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. N 7. P. 1382—1386.
28. Hoh G. L. K., McEwen W. E., Kleinberg I.//Ibid. 1961. V. 83. N 19. P. 3949—3953.
29. Nesmeyanov A. N., Denisovich L. I., Gubin S. P. et al.//Organomet. Chem. 1969. V. 20. N 1. P. 169—176.
30. Gubin S. P., Smirnova S. A., Denisovich L. I., Lubovich A. A.//J. Organomet. Chem. 1970. V. 30. N 2. P. 243—255.
31. Jur'eva L. P., Peregudova S. M., Nekrasov L. N. et al.//Ibid. 1981. V. 219. N 1. P. 43—51.
32. Юрьева Л. П., Перегудова С. М., Некрасов Л. Н., Кравцов Д. Н.//Тез. докл. VI Европейской конф. по металлоорганической химии. Рига, 1985. С. 88.
33. Бутин К. П., Рахимов Р. Д., Рейтов О. А.//Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 1985. Т. 2. № 6. С. 582—587.
34. Secher R., Mazzoechin G., Mihnit D.//J. Organomet. Chem. 1978. V. 157. N 1. P. 69—74.
35. Olson D. C., Mayweg V. P., Schrazer G. N.//J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. N 21. P. 4876—4882.
36. Стрелец В. В., Кухаренко С. В.//Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 4. С. 894—898.
37. Strelets V. V., Kukhareenko S. V.//Novy. J. Chim. 1984. V. 8. N 12. P. 785—791.
38. Стрелец В. В., Кухаренко С. В.//Тез. докл. VI Европейской конф. по металлоорганической химии. Рига, 1985. С. 81.
39. Стрелец В. В., Царев В. Н.//Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 1. С. 73—79.
40. Стрелец В. В., Царев В. Н., Ефимов О. Н.//Докл. АН СССР. 1981. Т. 253. № 3. С. 646—648.
41. Стрелец В. В., Царев В. Н.//Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 4. С. 821—829.
42. Зверев В. В., Китаев Ю. П.//Механизмы гетеролитических реакций. М.: Наука, 1976. С. 241—271.
43. Miller L. L., Nordblom G. D., Mayeda E. A.//J. Org. Chem. 1972. V. 37. N 6. P. 916—918.
44. Moshida K., Itani A., Yokoyama M. et al.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1985. V. 58. N 7. P. 2149—2150.
45. Holloway J. D. L., Bowden W. L., Geiger W. E.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. N 21. P. 7089—7090.
46. Holloway J. D. L., Geiger W. E.//Ibid. 1979. V. 101. N 8. P. 2038—2049.
47. Howell I. O., Goncalves I. M., Amatore C. et al.//Ibid. 1984. V. 106. N 14. P. 3968—3976.
48. Gardner H. C., Kochi J. K.//Ibid. 1975. V. 97. N 7. P. 1855—1864.
49. Bontempelli G., Andreuzzi-Sede M., Fiorani M.//Talanta. 1982. V. 29. N 12. P. 1101—1108.
50. Yasuda J., Suda K., Aoyagui S.//J. Electroanal. Chem. 1978. V. 86. N 2. P. 259—270.
51. Brownstein S., Heath G. A., Sengupta A., Sharp D. W. A.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. N 11. P. 669—670.
52. Van Gaal H. L. M., Van der Linden J. G. M.//Coord. Chem. Rev. 1982. V. 47. N 1. P. 41—54.
53. Kochi J. K.//Organometallic Mechanisms and Catalysis N. Y.—San Francisco—L.: Acad. Press, 1978. P. 565.
54. Gubin S. P., Khandkarova V. S.//J. Organomet. Chem. 1970. V. 22. N 2. P. 449—460.
55. Stankoviansky S., Beno A., Toma S., Gono E.//Chem. Zvesti. 1970. V. 24. S. 19—27.
56. Gubin S. P., Khandkarova V. S.//J. Organomet. Chem. 1968. V. 12. N 3. P. 523—531.
57. Khandkarova V. S., Gubin S. P.//Ibid. 1970. V. 22. N 1. P. 149—152.
58. Hydes P., McCluskey I. A., Orchard G.//J. Chem. Soc. A. 1971. P. 3660—3664.
59. Майрановский В. Г., Мамеев В. М., Маринова Р. И. и др.//Тез. докл. VII Совещания по электрохимии органических соединений. Казань. 1970. С. 76.
60. Юрьева Л. П., Некрасов Л. Н., Перегудова С. М.//Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 4. С. 876—879.
61. Nekrasov L. N., Jur'eva L. P., Peregudova S. M.//J. Organomet. Chem. 1982. V. 238. N 2. P. 185—195.
62. Yur'eva L. P., Nekrasov L. N., Peregudova S. M. et al.//Ibid. 1982. V. 238. N 1. P. 197—211.
63. Томилов А. П., Каргин Ю. М., Черных И. Н. Электрохимия элементоорганических соединений. Элементы IV, V, VI групп периодической системы. М.: Наука, 1986. 293 с.
64. Dessy R. E., Weisman P. M., Pohl R. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. N 22. P. 5117—5121.
65. Dessy R. E., Pohl R. L., King R. B.//Ibid. 1966. V. 88. N 21. P. 5121—5124.
66. Dessy R. E., Pohl R. L.//Ibid. 1968. V. 90. N 8. P. 2005—2008.
67. Денисович Л. И., Губин С. П., Чаповский Ю. А., Устынюк Н. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 4. С. 924—926.
68. Денисович Л. И., Половянюк И. В., Локиши Б. В., Губин С. П.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 9. С. 1964—1969.
69. Денисович Л. И., Иогансон А. А., Губин С. П. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 2. С. 258—263.
70. Коста Дж.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1972. Т. 17. № 4. С. 420—428.
71. Sachauzer G. N., Weber J. H., Beckham T. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. N 8. P. 7078—7081.

72. Denisovich L. I., Gubin S. P.//J. Organomet. Chem. 1973. V. 57. N 1. P. 87—98.
73. Denisovich L. I., Gubin S. P.//Ibid. 1973. V. 57. N 1. P. 99—107.
74. Охлобыстин О. Ю., Берберова Н. Т.//Тез. докл. X Всесоюз. совещания по электрохимии органических соединений. Новочеркасск, 1980. С. 11—13.
75. Chevrot C., Folest J. C., Troupel M., Perichon J.//J. Electroanal. Chem. 1974. V. 54. N 1. P. 135—145.
76. Streitwieser A., Perrin C.//J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. N 22. P. 4938—4942.
77. Dessy R., Kitching W., Psarras T. et al.//Ibid. 1966. V. 88. N 3. P. 460—467.
78. Реутов О. А., Бутин К. П., Белецкая И. П.//Успехи химии. 1974. Т. 43. № 1. С. 35—63.
79. Butin K. P., Kashin A. N., Beletskaya I. P., Reutov O. A.//J. Organomet. Chem. 1969. V. 16. N 1. P. 27—31.
80. Бутин К. П., Ивкина А. А., Шишкин В. Н., Реутов О. А.//Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 1983. Т. 24. № 4. С. 382—384.
81. Denisovich L. I., Gubin S. P.//J. Organomet. Chem. 1973. V. 57. N 1. P. 109—119.
82. Бутин К. П., Ивкина А. А., Реутов О. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 3. С. 546—548.
83. Dessy R. E., Pohl R. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. N 8. P. 1995—2001.
84. Dessy R. E., Kornmann R., Smith C. Haytor R.//Ibid. 1968. V. 90. N 8. P. 2001—2004.
85. Dessy R. E., Wieczorek L.//Ibid. 1969. V. 91. N 18. P. 4963—4980.
86. Dessy R. E., Kleiner M., Cohen S. C.//Ibid. 1969. V. 91. N 24. P. 6800—6804.
87. Dessy R. E., Charkoudian J. C., Abeles T. P., Rheingold A. L.//Ibid. 1970. V. 92. N 13. P. 3947—3956.
88. Dessy R. E., Charkoudian J. C., Rheingold A. L.//Ibid. 1972. V. 94. N 3. P. 738—745.
89. Dessy R. E., Rheingold A. L., Howard G. D.//Ibid. 1972. V. 94. N 3. P. 746—752.
90. Бутин К. П., Магдесиева Т. В., Рахимов Р. Д., Реутов О. А.//Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. № 12. С. 2481—2487.
91. Домрачев Г. А., Захаров Л. Н., Шевелев Ю. А.//Успехи химии. 1985. Т. 54. № 8. С. 1260—1286.
92. Бутин К. П., Рахимов Р. Д., Реутов О. А.//Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. № 8. С. 1590—1598.
93. Белецкая И. П., Артамкина Г. А., Реутов О. А.//Докл. АН СССР. 1963. Т. 149. С. 90—94.
94. Бутин К. П., Рахимов Р. Д., Реутов О. А.//Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. № 5. С. 905—916.
95. Бочкарев М. Н., Панкратов Л. В.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 8. С. 1852—1863.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова