

УДК 547.1'13+541.138

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

Магдесиева Т. В., Бутин К. П., Рeутов 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 орбиталах π-связей	1515
IV. Редокс-процессы, при которых электронные изменения локализованы на орбиталах σ-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 окисительно-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 σ-связи $M-R$ и свойствами карбаниона R^- или радикала R' ; 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 σ-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 являются 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 обзора [12, 13]. Работы, посвященные исследованию π-комплексов переходных металлов, обобщены в обзора [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 металлорганического соединения, и значения потенциалов полуволны лежат в интервале, удобном для изучения. Кроме того, процессы, при которых не происходит разрыва σ-связей С—М или М—Х, 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 π - и σ -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 π -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 — феррициниий-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 π -комплексов других металлов, рассмотрено в обзора [14, 15], поэтому мы не будем останавливаться на этом подробно. Первые попытки отыскать корреляции между реакционной способностью органических соединений и потенциалом полуволны их окисления или восстановления относятся к началу 1950-х годов, когда в полярографии начал применяться принцип линейности свободных энергий (уравнения Гамметта, Тафта, Юкава — Цуно и др.). Пионерами этого направления были Джрафе [17] и Зуман [18]; последний использовал уравнение Гамметта применительно к потенциалам полуволны:

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^X - E_{1/2}^H = \sigma \chi,$$

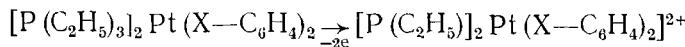
где $E_{1/2}^X$ и $E_{1/2}^H$ — потенциалы полуволны окисления или восстановления соединения с заместителем X и незамещенного соединения, ρ — константа реакции (измеряется в вольтах), σ -константа заместителя. Это соотношение справедливо как для обратимых, так и для необратимых электрохимических процессов. 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 σ -констант заместителей, а также ряда их комбинаций, показало, что наилучшая корреляция наблюдается между $E_{1/2}^{Ox}$ и σ_n^0 Тафта [22]. Полученные корреляционные зависимости были с успехом использованы для определения σ -констант металлоциклических групп и других многоатомных группировок [14, 19, 27]. Электронные эффекты в ферроценах [20, 21, 23, 24, 28], в катионах аренциклогептадиенилжелеза [29], рутеноценах и осмоценах [25, 30] таковы, что с $E_{1/2}$ лучше коррелируют σ_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 σ_m [26, 31, 32]. Разница между комплексами хрома и других металлов, вероятно, определяется различиями в природе связи металла — 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 σ -константами заместителей. Например, $E_{1/2}$ необратимого двухэлектронного окисления комплексов платины



хорошо коррелируют с σ -константами Гамметта [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° для различных одноэлектронных окислительно-восстановительных переходов π -комплексов переходных металлов сэндвичевого типа, например $\text{Cp}_2\text{M}^- \rightleftharpoons \text{Cp}_2\text{M} \rightleftharpoons \text{Cp}_2\text{M}^+ \rightleftharpoons \text{Cp}_2\text{M}^{2+}$, 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 π -комплексов являются устойчивыми.

В работе [37] приведена диаграмма зон термодинамической стабильности металлоценов Cp_2M и их катионов (рис. 1). Как видно из диаграммы, с ростом атомного веса M зона стабильности Cp_2M сужается, т. е. металлоцены $4d$ - и $5d$ -металлов окисляются легче, чем их $3d$ -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 ($E^\circ > 3,0$ В). Таким образом, знание величин E° 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 Cp_2MCl_2 , где $M = V, Nb$, катализируют низкотемпературное восстановление окиси углерода до углеводородов в присутствии добавок протонодонорных соединений [39—41]).

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

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

где a — константа, зависящая только от природы лигандов (E° в В, IP

¹ 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.

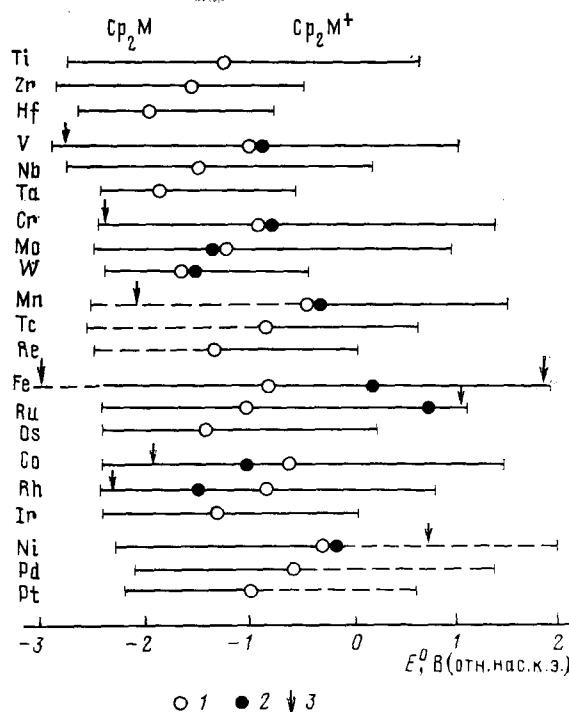
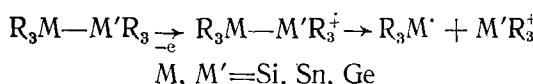


Рис. 1. Зоны термодинамической стабильности комплексов Cp_2M и их катионов: 1 — вычисленные значения E° для редокс-пар $\text{Cp}_2\text{M}^0/+$; 2 — экспериментальные значения E° для редокс-пар $\text{Cp}_2\text{M}^0/+$ и $\text{Cp}_2\text{M}^{2+}/+$; пунктиром показаны зоны стабильности катионов Cp_2M^+ и комплексов Cp_2M для электронных переходов $d^{5/6}$ и $d^{6/7}$, для которых наблюдается отклонение от линейной зависимости E° от IP [37]

в эВ). Она вычислена для основных типов π -лигандов: Ср ($-2,08$ В), C_6H_6 ($-0,73$ В), C_7H_7^+ ($+1,52$ В) и т. д. [37].

Линейным соотношениям между E_{h} и IP посвящены работы [42—48]. В частности, обнаружена корреляция между E_{h} восстановления $\text{M}^{\text{II}} \rightarrow \text{M}^{\text{I}}$ и вторым потенциалом ионизации металлоценов Cp_2M , где $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$ [45]. Величины E_{h} процесса $\text{Cp}_2\text{M}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{Cp}_2\text{M}^{\text{II}}$ коррелируют с IP комплексов Cp_2V , Cp_2Cr , Cp_2VCl_2 , $\text{CpNi}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)$ [46]. Потенциалы окисления биметаллических соединений:

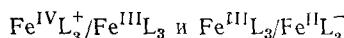


коррелируют с вертикальными IP [44].

Существует также линейная зависимость между электрохимическими потенциалами одноэлектронного окисления и вертикальными потенциалами ионизации соединений типа R_4Pb [48].

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

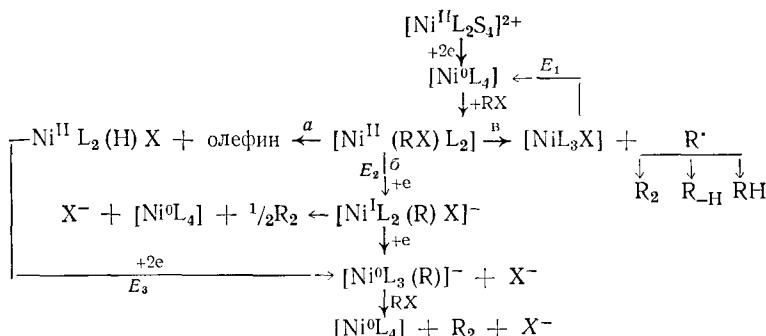
Электрохимические методы позволяют изучать реакции диспропорционирования нестабильных комплексов различных металлов, в которых металл находится в промежуточной степени окисления, а также определять энергии их ВЗМО и НСМО и спиновое состояние [49]. Например, при изучении двух редокс-систем:



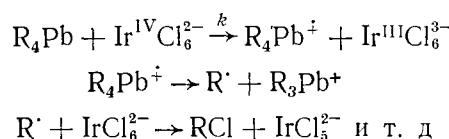
было показано [50], что электрохимические реакции электронного переноса, сопровождающиеся изменением спинового состояния, более мед-

ленны, чем реакции, в которых такого изменения не происходит. Изменены [51] также E° для редокс-переходов $MF_6^{z/z-1}$ ($z=0, -1, -2$; $M = \text{Ta, W, Re, Os, Nb, Mo, Ru}$) и показано, что для одного и того же металла E° возрастает для различных переходов в следующем ряду: $d^2/d^3 < d^1/d^2 < d^0/d^1$. Существование ступенчатой зависимости стандартных редокс-потенциалов от d^n конфигурации металла для высокоспиновых и низкоспиновых октаэдрических комплексов показано в работе [52].

Электрохимические методы могут быть весьма полезны при изучении механизмов реакций. Например, в работе [49] изучена реакция димеризации алкил- и арилгалогенидов, катализируемая комплексом $\text{Ni}(0)$. С помощью электрохимических методов была показана возможность регенерации катализатора, изучен механизм реакции и установлено, что образующийся в результате окислительного присоединения комплекс $\text{Ni}(\text{II})$, содержащий σ -связь $\text{Ni}-\text{R}$, может претерпевать распад по различным путям в зависимости от природы R (см. схему). Так, если $\text{R}=\text{Ar}$, то комплекс термически устойчив и его можно разрушить только дальнейшим восстановлением (путь *б*). При $\text{R}=\text{Alk}$, комплекс термически неустойчив и сразу распадается по пути *1* (при наличии β -Н) или по пути *в*:



Кочи с сотр. [48] изучили реакции алкильного переноса на примере производных свинца и показали, что Alk_4Pb реагирует с IrCl_5^{2-} по схеме:



Обнаруженная линейная корреляция между $\lg k$ окисления $(C_2H_5)_{4-n}Pb(CH_3)_n$ гексахлориридатом в ацетонитриле и электрохимическими потенциалами окисления свидетельствует о том, что скорость определяющей стадией всего процесса окисления является образование катион-радикала. Корреляция подобного типа наблюдалась также между $\lg k$ реакции реагентов Гриньара с ди-*трит*-бутилперекисью и $E_{1/2}^{Ox}$ реагентов Гриньара [53].

III. РЕДОКС-ПРОЦЕССЫ, ПРИ КОТОРЫХ ЭЛЕКТРОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЛОКАЛИЗОВАНЫ НА ОРБИТАЛЯХ π-СВЯЗЕЙ

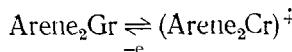
Выявление общих закономерностей изменения свойств аренов при их координации с атомом металла — один из важных вопросов химии металлоорганических соединений. Для его решения может быть использован подход, основанный на сопоставлении окислительно-восстановительных свойств свободных и координированных с металлом аренов. Восстановление большинства комплексов и соответствующих некоординированных лигандов в аprotонных растворителях протекает обратимо, что позволяет количественно изучать влияние координации на реакционную способность π -связанных карбоциклических лигандов в окислительно-

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 одинаковых условиях, соответствует изменению энергий НСМО при координации.

Среди большого числа публикаций, посвященных электрохимическим реакциям функциональных групп π -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 σ -константы для ряда металлоцирильных 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 π -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 этилпирофеном и другими порфиринаами. 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 ($\Delta E_{1/2}^{\text{ка}}$) и значениями $E_{1/2}^x$. Такая корреляция действительно была найдена [60]:

$$\begin{aligned} \Delta E_{1/2}^{\text{ка}} &= a + \alpha E_{1/2}^x, \\ a &= (0,072 \pm 0,007) \text{ В}; \alpha = (0,25 \pm 0,015); \\ r &= 0,991. \end{aligned}$$

Здесь $\Delta E_{1/2}^{\text{ка}}$ — разность потенциалов полуволны одноэлектронного обратимого восстановления π -комплекса с хромом и свободного арена ($\Delta E_{1/2}^{\text{ка}} = E_{1/2}^{\text{к}} - E_{1/2}^{\text{а}}$).

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

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

координации на способность арена к восстановлению до анион-радикала:

$$\Delta E_{1/2}^{\text{ка}} \approx \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_{\text{к}}}{k_{\text{а}}}$$

где $k_{\text{к}}$ и $k_{\text{а}}$ — константа скорости восстановления π -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 на атоме хрома и на дативную компоненту связи металла — 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]).

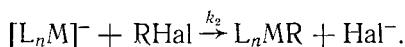
Таким образом, электронные эффекты заместителя передаются от одного лиганда к другому, причем атом хрома значительно усиливает влияние заместителя на второй лиганд, т. е. системы напоминают своего рода «усилитель» в радиоэлектронике. Потенциал полуволны окисления *бис*-аренхрома ($E_{1/2}^{\text{x}}$)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

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

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 π -комплексу. Чем больше электроноакцепторный эффект заместителя, тем сильнее уменьшается $\Delta E_{1/2}^{\text{ка}}$ по абсолютной величине.

IV. РЕДОКС-ПРОЦЕССЫ, ПРИ КОТОРЫХ ЭЛЕКТРОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЛОКАЛИЗОВАНЫ НА ОРБИТАЛЯХ σ -СВЯЗЕЙ

Известно, что восстановление или окисление соединений с σ -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 π -комплексы содержат локализованные σ -связи, восстановление в большинстве случаев затрагивает только эту связь, антисвязывающая орбиталь которой является НСМО. Захват электрона на эту орбиталь приводит к разрыву σ -связи. При восстановлении гомо- и гетерополиметаллических соединений, содержащих σ -связь $M—M$, образуются, как правило, металкарбонильные 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 $E_{1/2}^{\text{Ox}}$ и $E_{1/2}^{\text{Red}}$ реагентов
(ДМЭ, Ag/AgCl) [66]

Металлсодержащий анион ($E_{1/2}^{\text{Ox}}$, В)	Молекулы-акцепторы ($E_{1/2}^{\text{Red}}$, В)							
	Cr(acac) ₃ (-2,5)	азулен (-2,3)	(bipy) ₂ Mo(CO) ₄ (-2,2)	Fe(acac) ₃ (-1,4)	1,3,5-тринитробензоль (-1,3)	Co(acac) ₃ (-1,2)	(C ₆ H ₅) ₂ Cr ⁺ (-1,2)	хинон (-1,2)
Ph ₃ Sb	б	—	—	—	—	—	—	б
Ph ₃ Ge	б	м	м	б	—	—	—	б
Ph ₃ Sn (-1,9)	м	м	м	б	—	*	б	б
CpFe(CO) ₂ (-1,9)	м	м	м	б	—	б	б	б
PhSe (-1,6)	—	—	—	б	—	м	—	б
PhS (-1,4)	—	—	—	м	—	м	м	м
Ph ₃ Pb (-1,4)	—	—	—	б	—	м	м	б
CpMo(CO) ₃ (-1,1)	—	—	—	—	—	м	б	б
CpCr(CO) ₃ (-1,1)	—	—	—	—	—	—	—	б

Обозначения: б — быстро, м — медленно.

* Период полупрекращения 4 с.

для которых непосредственно измерить k_2 не удается. 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 $|E_{1/2}^{\text{Ox}}|$), а по горизонтали — молекулы акцепторов, т. е. различные металлоорганические соединения, значения $E_{1/2}^{\text{Red}}$ 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] исследован полярографическое восстановление соединений типа $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3]_2$ и $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{X}$ (где $\text{M}=\text{Cr, Mo, W; X}=\text{Hal, CN, Ar, Alk}$) и показано, что легкость восстановления σ -связи $\text{M}-\text{M}$ уменьшается при переходе от Cr к W.

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

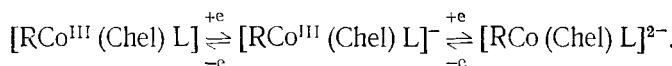
ханизмом восстановления. Из этого можно сделать вывод, что связь $M-Hal$ в карбонильных комплексах переходных металлов имеет ярко выраженный ковалентный характер и склонна не к гетеролитическому, а преимущественно к гомолитическому разрыву.

Соединения переходных металлов с σ -связью металл — углерод, как правило, восстанавливаются при более отрицательных потенциалах, чем комплексы с σ -связями $M-Hal$ и $M-M$ и в одну необратимую стадию, включающую присоединение одного или двух электронов. Необратимость волны 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 $(Fe^{6+} \dots R^{6-})$ можно отвергнуть сразу, как наименее выгодный, а выбор между радикальным $(Fe^{\cdot} \dots R^{\cdot})$ и ионным $(Fe^{6-} \dots R^{6+})$ путями можно сделать на основе изучения влияния заместителей в пара-положении σ -фенильного кольца на восстановление. Наблюдается линейная корреляция между $E_{1/2}^{Red}$ и σ_n^0 ($r=0,973$, $\rho=0,12$ В). Если вклад эффекта со-пряжения больше, чем это учитывает σ_n^0 , то для таких заместителей наблюдаются большие отклонения от линейной зависимости. Этот факт, а также низкое значение ρ , говорят о том, что в переходном состоянии изучаемой электрохимической реакции требования «реакционного центра» к полярному 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.

Полярографическое восстановление соединений типа $XM(CO)_5$, ($M = Mn, Re$; $X = Hal, Ag, aцетил, ароил$) протекает необратимо по двухэлектронному механизму [69]. Во всех случаях происходит гомолитическая активация восстанавливаемой связи. В отличие от других типов σ -связей, восстановление σ -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 σ -константами Гамметта ($r=0,985$); $\rho = +0,288$ В и одинаково для производных как Re, так и Mn.

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

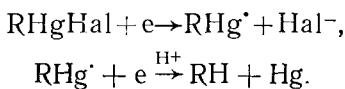


Величины $E_{1/2}$ первой стадии восстановления для одного и того же типа комплексов зависят от R , т. е. сродство к электрону металлоорганического хелата зависит от устойчивости аниона R^- и существует корреляция между $E_{1/2}^{Red}$ и $pK_a(RH)$. Значит орбitalь, на которую переходит электрон при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

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

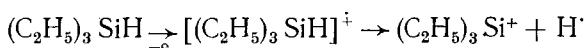
Ранее было показано [71], что существует отчетливая корреляция между нуклеофильностью комплексов Co(I) в реакциях окислительного присоединения и $E_{1/2}$ восстановления комплексов Co(II) \rightarrow Co(I). Особого внимания заслуживает тот факт, что окислительно-восстановительные потенциалы хелатов кобальта могут меняться в очень широких пределах в зависимости от природы лиганда. Если в той же мере меняется электронная плотность на атоме Co, то соответственно должно меняться распределение заряда на связи Co—С. Изменение электронной плотности на атоме Co и распределение заряда по связи Co—С могут привести к тому, что при разрыве этой связи реализуются различные механизмы, включая и крайне 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 B₁₂ и содержащих связь Co—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:



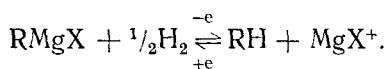
Поскольку связь С—Hg в RHg[·] ослаблена, то можно допустить, что при восстановлении этой частицы изменения электронной плотности локализованы в основном на половине заполненной орбитали R[·], поэтому существует хорошая линейная корреляция между $E_{1/2}$ второй волны восстановления и сродством к электрону радикала R[·]. 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 σ_n^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 RH и относительно высокие отрицательные значения $E_{1/2}^{\text{Red}}$ восстановления соответствующих катионов. Наоборот, высокие значения $E_{1/2}$ окисления RH и низкие отрицательные значения $E_{1/2}$ восстановления катионов предполагают распад по типу $\text{RH}^\cdot \rightarrow \text{R}^+ + \text{H}^+$. 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 RMgX и R₂Mg 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 RMgX. Величина pH 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 $E_{1/2}^{\text{Red}}$ 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 $E_{1/2}^{\text{Red}}$ 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 $\alpha n_a E_{1/2}$ (α — электрохимический коэффициент переноса, n_a — число электронов в потенциал-определяющей стадии) и величинами pK_a существует линейная зависимость:

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

где ρ — 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 σ -производные π -цикlopентадиенилдикарбонил 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 корреляции верна лишь в случае, если коэффициент α строго постоянен. Причина разброса значений α для различных серий ртутьорганических соединений связана с координационной ненасыщенностью атома ртути, что приводит к комплексообразованию молекул ртутьорганического соединения с электролитом и друг с другом. π -Комплексы железа лишены этих недостатков. Коэффициент α для этих серий практически постоянен. Поэтому более целесообразно использовать σ -производные π -цикlopентадиенилдикарбонил 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 цикlopентадиенилтрикарбонилов марганца и рения.

До сих пор мы рассматривали работы, в которых с помощью электрохимических методов изучались процессы, протекающие с разрывом σ -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 бензилмеркурбромида. Известно, что в бензилбромиде связь С—Br восстанавливается в одну двухэлектронную стадию (см. [3], с. 217). Такое поведение наблюдалось [82] для незамещенного бензилбромида, трех изомерных монсбромзамещенных, 3,5-дигром- и пентафторбензилбромидов. Однако пентабром-,

пентахлор-, 2,3,4,6-тетрабром-, 2,4,6-трибром- и 2,6-дибромбензилбромиды дают поляограммы, 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 σ - и π -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 σ -механизму (т. е. с участием σ -связей металл—лиганд), а в бипирамидальных комплексах реализуется π -механизм переноса заряда по направлению к атому металла (т. е. с участием π - или δ -связей металл—лиганд) и σ -механизм — в обратном направлении. Расчитанные из ИК-спектров силовые постоянные для октаэдрических комплексов вида $LM(CO)_5$ ($M=Cr, Mo, W$; $L=Ру$, хинолин) и продуктов их восстановления также обсуждаются в терминах σ - и π -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 симбатично 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 полувили окисления и восстановления предложена новая классификация ртутьорганических галогенидов, позволяющая предсказывать их относительную реакционную способность в реакциях с различным типом разрыва связи

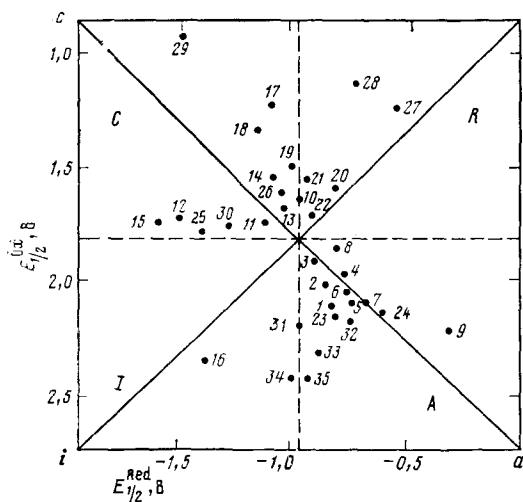


Рис. 2

Рис. 2. Классификация RHgHal в соответствии с их потенциалами окисления и восстановления, измеренными на Pt-электроде, в CH_3CN на фоне 0,05 М Bu_4NBF_4 , при 20°C , отн. Ag/AgCl (KCl насыщ.), $\omega=2700$ об/мин [90]. Ртутьорганические соединения типа 4- $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{COOEt})\text{HgHal}$ (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 — $\text{n-C}_3\text{H}_7$, 12 — $\text{n-C}_4\text{H}_9$, 13 — изо- C_3H_7 , 14 — трет- C_4H_9 , 15 — нео- C_5H_{11} , 16 — CF_3 ; ртутьорганические соединения типа $\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{HgHal}$ (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 $\text{ArCH}(\text{CH}_3)\text{HgHal}$ (точки 27, 28), где Ar: 27 — C_6H_5 , 28 — 8-хинолил; ртутьорганические соединения типа 4- $\text{Z}-\text{C}_6\text{H}_4\text{HgHal}$ (точки 29—35) при Z : 29 — $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 30 — OCH_3 , 31 — изо- C_3H_7 , 32 — CH_3 , 33 — H , 34 — F , 35 — Br

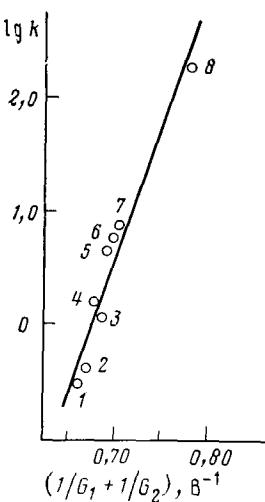


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости реакции симметризации 4- $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{HgBr}$ 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

$\text{C}-\text{Hg}$ (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 $E_{1/2}^{\text{ox}} - E_{1/2}^{\text{red}}$).

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 $\text{C}-\text{M}$. Для непереходных 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 $IP_{\text{MOS}} > IP_m$ (при $IP_r > IP_m$). При этом вследствие электроположительности металла вклад орбитали радикала в ВЗМО металлоорганического соединения будет выше, что соответствует образованию полярной связи $\text{M}-\text{R}$ с отрицательным зарядом на R . При $IP_m \approx IP_r$ связь $\text{M}-\text{R}$ будет ковалентной, хотя $IP_{\text{MOS}} > IP_m \approx IP_r$. При $IP_m > IP_r$ отрицательный заряд диполя будет локализован на атоме металла и ВЗМО будет иметь преимущественный вклад орбитали металла.

Таблица 2

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

Область на рис. 2	RHgHal		R	Характерные реакции
	окисляются	восстанавливаются		
C (катионогенные)	легко	трудно	ZC_6H_4 , Alk, $ArCH_2$	$RHgHal \xrightarrow{-e} (RHgHal)^+$ $RHg^+ \rightarrow R^+ + Hg$
A (анионогенные)	трудно	легко	$ArCH(COOEt)_2$, $4-NO_2C_6H_4CH_2$, YC_6H_4	$RHgHal \xrightarrow{+e} (RHgHal)^-$ $RHgHal + N^- \rightarrow R^- + HgHalN$
R (радикалогенные)	легко	легко	$ArCH(Alk)$	$RHgHal \rightarrow R^+ + HgHal^-$ $RHgHal \xrightarrow{+e} (RHgHal)^- \rightarrow R^+ + Hg + Hal^-$ или $RHgHal \xrightarrow{-e} (RHgHal)^+ \rightarrow R^+ + HgHal^+$
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 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 α -броммеркурфенилуксусных кислот. Поскольку влияние заместителей подчиняется уравнению Гаммета, и в реакции симметризации [93], и (с худшим коэффициентом корреляции) в реакции электрохимического восстановления этиловых эфиров α -броммеркурфенилуксусной кислоты [33], автоматически должна существовать корреляция между $\lg k_{\text{симм}}$ и $E_{\frac{1}{2}}^{\text{Red}}$. Из этого, однако, не следует, что обе реакции имеют одинаковый или сходный механизм (например, симметризация происходит через одноЗлектронный 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 $E_{\frac{1}{2}}^{\text{Red}}$ и $E_{\frac{1}{2}}^{\text{Ox}}$.

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

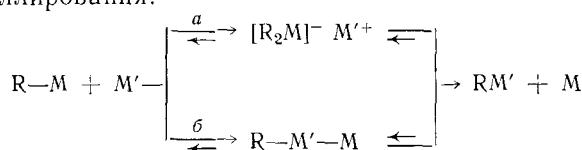
ления и восстановления ртутьорганических галогенидов:

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

где a и b — константы, $G_1 = E_{1/2}^{\text{Ox}} - E_{1/2}^{\text{Red}}$ — полярографическая щель для данного 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 RHgBr , но одновременно должна возрастать также и способность σ -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 цели. Для реакции перекрестной симметризации показана [92] связь региоселективности реакции с электрохимическими параметрами реагентов.

В работе [94] электрохимическим методом изучена реакция бром-иоддемеркурирования ртутьорганических галогенидов и выведено уравнение, аналогичное (2), только в этом случае $G_1 = E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{RHgHal}) - E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{Hal}_3^-)$; $G_2 = E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{Hal}_3^-) - E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{RHgHal})$. Полученные в [94] результаты можно кратко суммировать следующим образом. 1) Если 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 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 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 RHgX трудно окисляется и трудно восстанавливается, то реакция должна идти медленно, так как обе щели будут широкими. Эти выводы справедливы не только для бром-демеркурирования, 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)² сделан вывод, что в реакциях с участием двух металлов M и 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.

² 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. Полярография. Проблемы и перспективы/Под ред. Стадыня Я. П., Майрановского С. Г. Рига: Зинатне, 1977. 412 с.
3. Электрохимия органических соединений/Под ред. Байзера. М.: Мир, 1976. С. 15.
4. Сосонкин 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 гетероциклических 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., Троепольская Т. В., Улахович Н. А. Электрохимия хелатов металлов в неводных средах. М.: Наука, 1980. 191 с.
11. Bonol A. M., Marlin R. L./Coord. Chem. Rev. 1984. V. 54. P. 23—98.
12. Tedoradze 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. Kuwana 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., Reiley 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. Юр'ева 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., Рейтова О. А.//Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 1985. Т. 2. № 6. С. 582—587.
34. Seeger R., Mazzocchin G., Mihnniti 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., Kukharenko S. V.//Nouv. 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-Sedea 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., McClustry J. A., Orchard G.//J. Chem. Soc. A. 1971. P. 3660—3664.
59. Майрановский В. Г., Мамаев В. М., Маринова Р. И. и др./Тез. докл. VII Совещания по электрохимии органических соединений. Казань. 1970. С. 76.
60. Юр'ева Ю. 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. Jur'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., Устинюк Н. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 4. С. 924—926.
68. Денисович Л. И., Половинюк И. В., Локшин 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. Sachauer 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., Майдесцева 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. *Боцкарев М. Н., Панкратов Л. В.*//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1987. № 8. С. 1852—1863.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова