

УДК 541.138.2/3+541.135.6+547.514.72

ХИМИЯ

С. А. СМЕРНОВА, С. П. ГУБИН, А. А. ЛУБОВИЧ, Л. И. ДЕНИСОВИЧ

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА БИЯДЕРНЫХ  
КОМПЛЕКСОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДВЕ РАЗНЫЕ  
МЕТАЛЛОЦЕНИЛЬНЫЕ ГРУППЫ  $C_5H_5Fe - C_5H_4CH_2C_5H_4MC_5H_5$   
( $M = Fe, Ru$  ИЛИ  $Os$ )**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 21 I 1971)

Ранее (<sup>1</sup>) нами было изучено потенциметрическое титрование биядерных комплексов, содержащих два ферроценильных ядра, разделенных различными по проводимости группировками. Было показано, что в зависимости от характера проводящей группы наблюдаются три типа кривых потенциметрического титрования: одностадийное одноэлектронное окисление (диферроценил), последовательное одноэлектронное двухстадийное окисление со значительной разницей потенциалов между стадиями (диферроценилртуть) и последовательное одноэлектронное двухстадийное окисление с небольшой разницей потенциалов между стадиями (диферроценилметан и все другие исследованные соединения). В настоящей работе с этих же позиций рассмотрено потенциметрическое и полярографическое окисление биядерных комплексов, содержащих ферроценильное и металлоценильное ядра, связанные через метиленовое звено.

Потенциметрическое окисление ферроцена и его многочисленных производных подробно изучено в ряде наших работ (<sup>1-3</sup>) и работ других авторов (<sup>4</sup>). Система ферроцен — ферриций-катион является классическим примером высокообратимой одноэлектронной окислительно-восстановительной пары. Кривая титрования ферроцена (рис. 1а) полностью симметрична; индексный потенциал равен 28,6 мв.

Установление равновесия между окислительной и восстановленной формами в случае рутеноцена в тех же условиях ( $K_2Cr_2O_7$ ,  $CH_3COOH + 0,066 M HClO_4$ ) происходит гораздо медленнее, чем в случае ферроцена и, по-видимому, процесс окисления необратим. Это делает невозможным определение стандартного окислительно-восстановительного потенциала в этом случае. Результаты потенциметрического титрования и данные полярографического исследования на ртутном и платиновом электродах ( $0,1 M (C_5H_5)_2NBF_4$ ,  $CH_3CN$ ) показали, что присутствие эквимоларных количеств рутеноцена не искажает кривую титрования (полярографическую волну) ферроцена и не оказывает влияния на величину окислительно-восстановительного или полуволнового потенциала. При потенциметрическом окислении осмоцена была получена характерная кривая титрования, с хорошо выраженным скачком (рис. 1б), описываемая уравнением Нерста (при  $n = 2$ ). Кривая симметрична; величина индексного потенциала составляет 14,3 мв; все это говорит о том, что в данном случае мы имеем дело с типичным примером двухэлектронного одностадийного обратимого окисления. Формальный окислительно-восстановительный потенциал системы осмоцен — осмиций-диканион  $E_{f_0} = 0,324$  в. В отличие от рутеноцена, присутствие эквимоларного количества осмоцена существенно влияет как на форму кривой титрования, так и на величину формального окислительно-восстановительного потенциала ферроцена (рис. 1с); более того, ферроцен также влияет на соответствующие характеристики кривой

титрования осмоцена. Полученные результаты указывают на то, что при совместном присутствии в растворе ферроцена и осмоцена добавление окислителя приводит к появлению равновесий, включающих электронный обмен между окисленной и восстановленной формами не только одного и того же металлоцена, но и между окисленной формой одного металлоцена и восстановленной формой другого. Об этом свидетельствуют и дан-

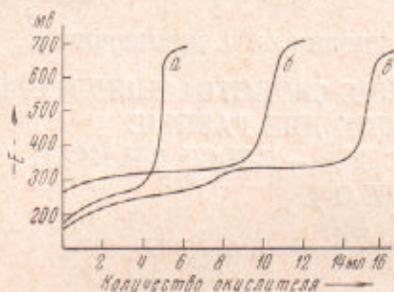


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования. Ферроцена (а), осмоцена (б), эквимольной смеси ферроцена и осмоцена (в).  $C = 1 \cdot 10^{-3} M$

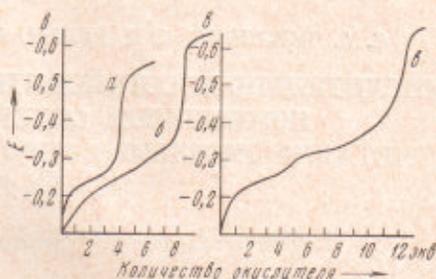
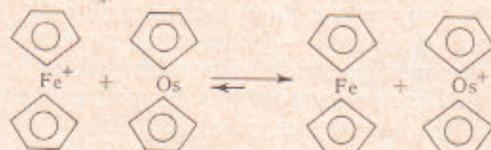


Рис. 2. Кривые потенциметрического титрования ферроцилрутеноцилметана (а), диферроцилметана (б), ферроцилферроцилметана (в)

ные полярографического анализа. Так, при добавлении к раствору пикрата феррициния, эквимольных количеств осмоцена первоначально наблюдаемая на р.к.э. анодно-катодная волна окислительно-восстановительной пары ферроцен — феррициний ( $E_{1/2} = +0,37$  в) становится преимущественно анодной, а анодная волна окисления осмоцена (+0,13) превращается полностью в волну восстановления осмициний катиона. Следовательно, феррициний катион является окислителем по отношению к осмоцену; равновесие



быстро устанавливается и смещено преимущественно в правую сторону.

Результаты потенциметрического окисления ферроцилметаллоценилметанов находятся в хорошем соответствии с данными, полученными при окислении смесей соответствующих свободных металлоценов. Так, аналитическая форма кривой титрования ферроцилрутеноцилметана (I) ничем не отличается от таковой для ферроцена и диферроцилметана (рис. 2а и б); различия между этими процессами состоят лишь в том, что в первом случае на титрование идет в два раза меньше окислителя, чем в случае диферроцилметана. Кроме того, величина формального окислительно-восстановительного потенциала ферроцилметаллоценного ядра в этом соединении ( $-0,222$  в) отличается от  $E_{1/2}$  метилферроцена ( $-0,198$  в) за счет электроноакцепторного влияния рутеноцилметаллоценного заместителя. Эта величина  $E_{1/2}$  была использована для определения индуктивной ароматической константы рутеноцилметаллоцена как заместителя (<sup>5</sup>). При окислении I на вращающемся дисковом Pt-электроде наряду с нескаженой волной обратимого окисления ферроцилметаллоценного ядра в этом соединении ( $E_{1/2} = +0,40$  в,  $E_{1/2}$  ферроцена = +0,48 в) на полярограммах наблюдается волна двухэлектронного необратимого окисления рутеноцилметаллоценного ядра, величина  $E_{1/2}$  которого (0,88 в) отличается от  $E_{1/2}$  незамещенного рутеноцена (0,78 в) за счет электроноакцепторного влияния окисленного ферроцилметаллоценного ядра. На ртутном капельном электроде для I первоначально наблюдается

одноэлектронное обратимое окисление рутеноцинильного ядра. ( $E_{1/2} = +0,34$  в), несколько облегченное по сравнению со свободным рутеноцином ( $+0,36$  в) (рис. 3б, д) за счет электродонорного влияния неокисленного ферроцинильного ядра. Вторая волна соответствует окислению ферроцинильного ядра, ( $E_{1/2} = 0,50$  в), затрудненному в данном случае по сравнению с незамещенным ферроцином электроноакцепторным влиянием окисленного рутеноцинильного ядра.

Таким образом, во всех исследованных случаях при совместном присутствии в растворе ферроцинильного и рутеноцинильного ядер как свободных, так и связанных через метиленовое звено, не наблюдается эффектов, свидетельствующих о наличии существенного электронного обмена между окисленной формой одного металлоцена и восстановительной формой другого.

При потенциометрическом окислении ферроцинилосмоцинилметана (II) наблюдается та же картина, что и при окислении смеси соответствующих свободных металлоценов. Хотя кривая титрования имеет скачок потенциала (рис. 2б) в точке, соответствующей полному окислению ферроцинильного и осмоцинильного ядер, аналитическая форма кривой титрования искажена таким образом, что не может служить для определения величин потенциалов окисления ни ферроцинильного, ни осмоцинильного ядер в этом соединении. Кривая титрования, вероятно, искажена из-за электронного обмена между окисленной формой одного металлоцена и восстановленной формой другого так же, как в случае смеси соответствующих свободных соединений. Подобные искажения исчезают в том случае, когда окисление происходит на поверхности электрода, где свободный электронный обмен между адсорбируемыми молекулами (или частями одной молекулы) затруднен. Так, при окислении II на Pt-электроде наряду с первоначальным окислением ферроцинильного ядра ( $E_{1/2} = +0,41$  в), наблюдается и первая одноэлектронная и, вероятно, необратимая волна окисления осмоцинильного ядра, величина  $E_{1/2}$  которой ( $+0,93$  в) отличается от  $E_{1/2}$  первой волны окисления свободного осмоцена ( $+0,75$  в). На ртутном электроде первоначально происходит одноэлектронное обратимое окисление осмоцинильного ядра, несколько облегченное ( $E_{1/2} = +0,14$  в) вследствие электродонорного влияния неокисленного ферроцинильного ядра по сравнению со свободным осмоцином ( $E_{1/2} = +0,16$  в) (рис. 3а, з). Вторая волна соответствует окислению ферроцинильного ядра ( $E_{1/2} = +0,49$  в), затрудненному из-за электроноакцепторного влияния окисленного осмоцинильного ядра.

Важно также отметить, что обратимое одноэлектронное окисление всех трех исследованных металлоценов наблюдается только на ртутном капельном электроде. Только в этом случае можно приравнять (с известными оговорками) величины  $E_{1/2}$  окисления стандартным окислительно-восстановительным потенциалам для равновесий  $C_5H_5M^+ + e \rightleftharpoons C_5H_5M + e$  и говорить о том, что легкость окисления уменьшается в ряду  $M = Os > Ru > Fe$ . Как известно (<sup>6,7</sup>), активность соответствующих металлоценов в реакциях электрофильного замещения изменяется в обратном порядке. Факты говорят о том, что оба типа реакций не могут протекать через одно и то же промежуточное соединение — так называемый *d*-комплекс, поскольку хорошо известно, что в реакциях одноэлектронного обратимого окисления электрон снимается при непосредственном

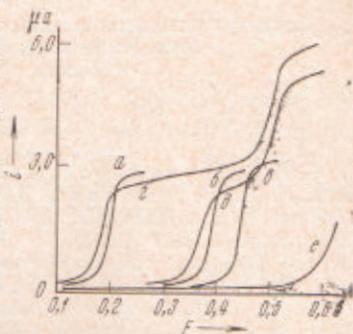


Рис. 3. Полярограммы, снятые на р.к.э. осмоцена (а), рутеноцена (б), ферроцена (с), ферроцинилосмоцинилметана (д), ферроцинилрутеноцинилметана (е), фона (е).  $0,1 M (C_5H_5)_2NBF_4CH_2CN$

взаимодействии между окислителем и атомом металла. Эти результаты служат еще одним аргументом против прямого участия атома металла в электрофильном замещении металлоценов на стадии, определяющей скорость реакции.

Все потенциометрические <sup>(2)</sup> и полярографические <sup>(8)</sup> измерения проводились, как описано нами ранее. Синтез ферроценилрутенацилметана описан в работе <sup>(3)</sup>. Ферроценилосмоценилметан получен по методике, аналогичной ферроценилрутенацилметану <sup>(3)</sup>. Выход 70%, т. пл. 152—153°.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
21 XI 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Э. Г. Перевалова, С. П. Губин и др., ДАН, 147, 384 (1962). <sup>2</sup> С. П. Губин, Э. Г. Перевалова, ДАН, 143, 1351 (1962). <sup>3</sup> Э. Г. Перевалова, С. П. Губин и др., ДАН, 155, 857 (1964). <sup>4</sup> J. G. Mason, M. Rosenblum, J. Am. Chem. Soc., 82, 4206 (1962). <sup>5</sup> S. P. Gubin, A. A. Lubovich, J. Organomet. Chem., 22, 183 (1970). <sup>6</sup> M. D. Rausch, E. O. Fischer, H. Grubert, J. Am. Chem. Soc., 82, 76 (1960). <sup>7</sup> M. Rosenblum, Chemistry of Iron Group Metallocenes: Ferrocene, Ruthenocene, Osmocene, Part I, N. Y., 1965, p. 67. <sup>8</sup> S. P. Gubin, L. I. Denisovich, J. Organomet. Chem., 15, 471 (1968).