

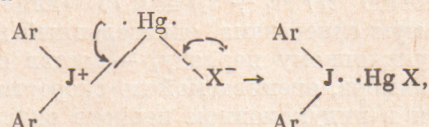
УДК 541.135.139:547.539.4

ХИМИЯ

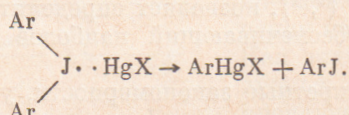
О. А. ПТИЦЫНА, Т. В. ЛЕВАШОВА, К. П. БУТИН, академик О. А. РЕУТОВ

ПОЛЯРОГРАФИЯ ДИАРИЛГАЛОГЕНОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Двумя из нас с С. И. Орловым (¹, ²) было высказано предположение о том, что в реакции со ртутью участвует не ковалентная, а ионная форма диарилиодониевой соли. При этом катион диарилиодония восстанавливается ртутью до радикала

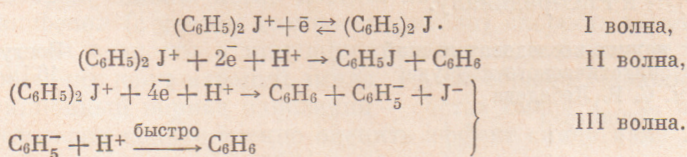


(1)



На примере дифенилиодониевых солей было показано, что скорость разложения Ar_2JX ртутью в спирте (²) и воде * зависит от природы аниона X^- и увеличивается в ряду: $\text{CH}_3\text{COO}^- \ll \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{J}^- < \text{CN}^-$.

Одним из методов проверки правильности высказанной гипотезы является проведенное в настоящей работе полярографическое исследование диарилиодониевых солей с целью выяснения зависимости между потенциалами восстановления Ar_2JX и характером аниона X^- . Следует отметить, что ранее полярографическое изучение дифенилиодониевых солей проводилось Беринджером с сотрудниками (³). Авторы показали, что соли дифенилиодония восстанавливаются на ртутном капельном электроде в водном и 50% водно-спиртовом растворах, образуя три волны, обусловленные следующими процессами:



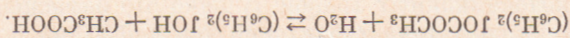
Далее, ими была установлена идентичность полярограмм хлорида, бисульфата и тозилата дифенилиодония. Однако на основании полученных Беринджером с сотрудниками (³) результатов, по нашему мнению, нельзя было сделать общего вывода об отсутствии влияния аниона на потенциал полуволны I волны дифенилиодониевых солей. Дело в том, что Беринджер с сотрудниками исследовали дифенилиодониевые соли с довольно близкими по своему характеру анионами. Кроме того, аналогичные полярографические результаты для указанных солей могли быть обусловлены обменом анионов в Ar_2JX с анионами буферных растворов, содержащих фосфатные, цитратные и хлоридные ионы.

* Данные, полученные в нашей лаборатории.

лей на ртутном капельном электроде в воде и ацетоне в отсутствие буфер-ных растворов. В качестве фона использовали 0,1 N перхлорат лития. В связи с тем, что восстановление диридоинового катиона LiO^+ ратиона соответствует 1 волна, именно она представляла для нас наибольший ин-терес. Мы нашли, что в изученных нами условиях 1 волна, соответствующая переносу одного электрона, обратима и предельный ток имеет диффузион-ное ограничение. Приводим значения потенциалов полуваги $E_{1/2}$ этой волны для различных дифенилидоновых солей ($1 \cdot 10^{-4}$ мол/л) в воде и ацетоне (0,1 N LiClO₄, 25°):

X - в (C ₆ H ₅) ₂ LX	$E_{1/2}$, н.к.э.	в воде	в ацетоне
Br ⁻	-0,16	-0,09	0,00
CH ₃ COO ⁻	-0,15	+0,04	+0,07
Cl ⁻	-0,12	-0,04	-0,04
Br ⁻	-0,12	-0,04	-0,04
I ⁻	-0,12	-0,04	-0,04

Из этих данных следует, что в водном и ацетоновом растворах, за ис-ключение ацетат-иона, имеется аналогичная зависимость потенциа-ла полуваги от природы приспущивающего в растворе аниона. Различное положение потенциала полуваги ацетата дифенилидонония в ряду $E_{1/2}$ солей ионов с другими анионами в водном и ацетоновом рас-творе, по нашему мнению, обусловлено тем, что в воде ацетат дифенил-идония, будучи солью сильного основания (*), и слабой кислоты, в усло-виях полиграфического исследования ($C = 1 \cdot 10^{-4}$ мол/л) в значитель-ной степени гидролизаван:



Вследствие этого наблюдаемый первый потенциал полуваги в воде при-надлежит не ацетату, а гидроокиси дифенилидонония, которая должна, оче-виднo, восстанавливаться при более положительных значениях потенциа-ла. Основанием для такого предположения служит факт возрастания вос-становительной способности ртуты в присутствии различных анионов в ряду: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{OH}^- < \text{I}^-$ (*). Именно этому ряду отвечает наблюдае-мый потенциал полуваги ацетата дифенилидонония в водном растворе. В случае же ацетонового раствора, для которого гидролиз идононовой соли исключен, легкость восстановления дифенилидоновых солей в зави-симости от природы аниона X увеличивается в ряду: $\text{Br}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{Cl}^- < \text{I}^-$. Этот ряд аналогичен ряду, в котором происходит воз-растание скоростей реакции $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{LX}$ со ртутью (уравнение 1) в спирте (*) и воде. Таким образом, полученные полиграфические данные свиде-тельствуют об окислительно-восстановительном характере реакции (1).

В соответствии с приведенным механизмом (уравнение 1) наблюдаются также данные, полученные нами при полиграфическом восстановлении бромиды и нитиды ди-*n*-циклогексидифенилидонония в хлористом метиле-не (феном служит перхлорат триэтилметиламмония). Как и следовало ожи-дать, на основании относительных скоростей разложения этих солей ртутью в бензоле (*), нитид ди-*n*-циклогексидифенилидонония, образующий комплек-с с переносом заряда (*), имеет более отрицательный потенциал полуваги $E_{1/2}$, чем бромид ($-0,07$ и $+0,05$ в соответственно).

Для выяснения влияния строения идононовой соли на $E_{1/2}$ волны нами было проведено полиграфическое восстановление борфорида дифенил-идония и хлорида α, β -трихлордифенилидонония в воде (фон — перхлорат лития). Для указанных солей потенциал полуваги равен соответственно $-0,14$ и $+0,03$ в. Из полученных результатов следует, что $E_{1/2}$ дифенил-идония при переходе от ароматических к алифатическим идононовым солям $E_{1/2}$ резко смещается в сторону более положительных значений.

Нами были определены также потенциалы полуволн $E_{1/2}$ борфторидов дифенилгалогенониевых солей в воде (фон — перхлорат лития, $C = 10^{-4}$ мол/л), результаты которых приводим:

$(C_6H_5)_2NI\cdot BF_4$	$(C_6H_5)_2Cl\cdot BF_4$	$(C_6H_5)_2Br\cdot BF_4$	$(C_6H_5)_2I\cdot BF_4$
$E_{1/2}$, н.к.э.	—0,36	—0,26	—0,16

Из приведенного следует, что с увеличением атомного номера галоида $E_{1/2}$ сдвигается в сторону более положительных потенциалов. Полученные результаты представляют интерес для понимания свойств диарилгалогенониевых солей.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. А. Птицына, С. И. Орлов и др., ДАН, 177, 862 (1967). ² О. А. Птицына, С. И. Орлов, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1497. ³ В. Е. Bachofner, F. M. Beringer, L. Meites, J. Am. Chem. Soc., 80, 4269 (1958). ⁴ E. Sullivan, Zs. Phys. Chem., 28, 524 (1899). ⁵ Я. Гейровский, Я. Кута, Основы полярографии, М., 1965, стр. 157. ⁶ Т. В. Левашова, О. А. Птицына, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1200. ⁷ О. А. Птицына, Т. В. Левашова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 192.