

Н. Т. БЕРБЕРОВА, Д. Н. САДЖАЯ, О. Ю. ОХЛОБЫСТИН

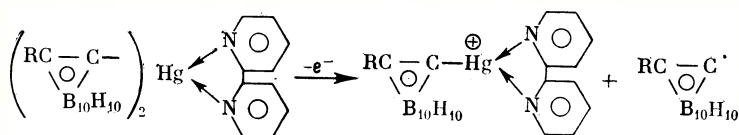
ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА СПОСОБНОСТЬ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ К ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОМУ ОКИСЛЕНИЮ

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 2 III 1976)

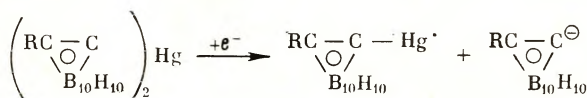
По-видимому, предварительная нуклеофильная координация по атому металла является необходимым условием его электрофильного замещения, т. е. разрыва связи металл — углерод с отщеплением карбаниона ⁽¹⁾. В подавляющем большинстве случаев комплексообразование резко увеличивает нуклеофильность металлоорганических соединений ⁽²⁾. Полагая, что нуклеофильная активность определенным образом связана со способностью к передаче одного электрона ⁽³⁾, мы пришли к убеждению, что весьма полезным методом сравнительного изучения металлоорганических соединений и их комплексов является полярографическое исследование тех и других в неводных (апротонных) средах.

Полные ртутноорганические соединения способны к образованию достаточно прочных комплексов только в тех случаях, когда с атомом ртути связаны сильные электроноакцепторные группировки. Так, бис-карборанильные производные ртути образуют комплексы с бидентатным α, α' -дипиридилем, хотя выделить аналогичные комплексы с пиридином не удается ⁽⁴⁾. Следовало ожидать, что бис-карборанилртуть и ее комплексы в полярографическом отношении окажутся резко различными.

Мы нашли, что бис-фенилкарборанилртуть не окисляется на стационарном платиновом микроэлектроде (в безводном ацетонитриле на фоне перхлората лития). В противоположность этому, комплекс бис-фенилкарборанилртути с α, α' -дипиридилем легко окисляется уже при +0,32 в (переменноточковый полярограф ППТ-1, электрод сравнения — насыщенный каломельный). Тот же результат получен и при осциллополярографическом окислении комплекса (осциллополярограф ОП-2). Столь же легко (при +0,16 в) окисляется и аналогичный комплекс бис-винилкарборанилртути:



Характерно, что оба комплекса при попытках их электровосстановления на ртутном капаящем электроде оказываются полярографически неактивными, тогда как исходные ртутноорганические соединения восстанавливаются довольно легко *:



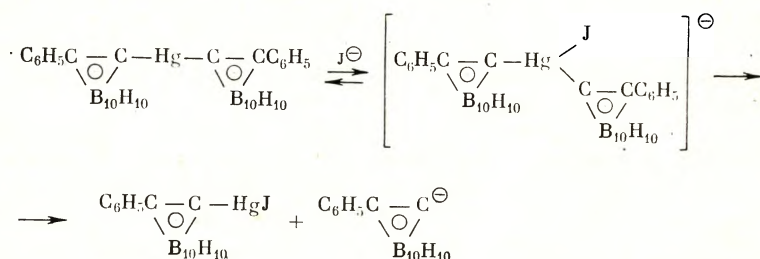
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $E_{1/2} = -0,72$ в; $\text{R} = \text{CH}_2 = \text{CH}$.

* Ранее $E_{1/2}$ для бис-(фенилкарборанил)-ртути был определен в диметилформамиде (−0,89 в) ⁽⁴⁾.

Мы обнаружили далее, что способность карборанильных производных ртути к окислению резко возрастает в присутствии пиридина, что также можно связать лишь с комплексобразованием. Бис-фенилкарборанилртуть в присутствии пиридина окисляется на платиновом микроэлектроде при +0,49 в. Уместно напомнить, что в отсутствие комплексообразующих добавок бис-карборанильные производные ртути спокойно выдерживают нагревание с бромом ⁽⁴⁾.

В свете этих данных становится вполне понятным найденное ранее ⁽⁵⁾ крайне резкое влияние комплексообразующих добавок на способность бис-карборанилртутных соединений к реакциям с электрофильными реагентами.

Восстановительная осциллополярграмма бис-(фенилкарборанил)-ртути быстро меняется при добавлении иодистого тетрабутиламмония. В первый момент значительно возрастает ток, что свидетельствует о возросшей растворимости, затем обычная волна при -0,72 в исчезает, а через несколько минут наблюдается только одна новая волна при -0,42 в. По-видимому, этот результат следует трактовать как следствие самопроизвольного распада комплекса с иодом, и новая волна соответствует иодистой фенилкарборанилртути:



Формально эта реакция соответствует первой стадии принятой схемы замещения типа S_E1-N ; ясно, однако, что с тем же успехом ее можно классифицировать и как бимолекулярное замещение при атоме ртути.

Как мы и ожидали, смешанные оловоорганические производные карборанов — фенилкарборанилтрифенилолово и метилкарборанилтрифенилолово восстанавливаются несколько труднее изученных соединений ртути (-1,49 в и, соответственно, -1,28 в), однако в этом случае еще резче сказывается влияние комплексообразующих добавок пиридина. Эти соединения в отсутствие пиридина инертны к электрохимическому окислению, однако комплексы их с пиридином окисляются довольно легко (+0,34 в и, соответственно, -0,18 в).

Таким образом, комплексообразование обращает электрохимическое поведение карборанильных производных ртути и олова, что проявляется, в частности, в резко повышенной способности комплексов к окислению.

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
при Ростовском государственном университете

Поступило
6 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. А. Реутов, И. П. Белецкая, В. И. Соколов, Механизмы реакций металлоорганических соединений, М., «Химия», 1972. ² О. Ю. Охлобыстин, Усп. хим., т. 36, 34 (1967). ³ О. Ю. Охлобыстин, Перенос электрона в органических реакциях, Ростов-на-Дону, Изд-во РГУ, 1974. ⁴ L. J. Zakharin, V. J. Bregadze, O. Yu. Okhlobystin, J. Organomet. Chem., v. 6, 228 (1966). ⁵ В. И. Брегадзе, Д. Н. Саджая, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 395.