

# Электродные реакции и электроанализ ртутьорганических соединений

В.А.Курмаз, В.П.Гультия

*Институт проблем химической физики Российской академии наук*

*142432 Черногловка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1, факс (496) 524–9676*

*Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук*

*119991 Москва, Ленинский просп., 47, факс (499) 135–8941*

Проанализированы особенности механизмов и кинетики электродных реакций ртутьорганических соединений (симметричных, несимметричных и солей) на ртутном электроде. Особое внимание уделено влиянию координации, адсорбции, природы и свойств интермедиатов на эти процессы, а также образованию ртутьорганических производных в ходе адсорбции органических и элементоорганических соединений на ртутном электроде. Обсуждены кинетика гетерогенного химического равновесия «органическая каломель» – симметричное ртутьорганическое соединение в адсорбционном слое и относительная устойчивость интермедиатов одноэлектронного восстановления ртутьорганических солей, а также электролитическое выделение водорода, катализируемое ртутьорганическими интермедиатами. Рассмотрены вопросы совместного и раздельного электрохимического определения концентраций органических и неорганических соединений ртути в природных объектах. Библиография — 396 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	348
II. Общий механизм электровосстановления ртутьорганических соединений на ртутном электроде	350
III. Интермедиаты одноэлектронного восстановления солей $RHgX$ и свойства гетерогенного химического равновесия $R_2Hg + Hg \rightleftharpoons [RHg_{ads}]_n$	356
IV. Образование ртутьорганических производных при адсорбции и электрохимических превращениях соединений, не содержащих ртути	363
V. Кислотно-катализируемое расщепление ртутьорганических интермедиатов	370
VI. Адсорбционные и структурные эффекты в электродных реакциях ртутьорганических соединений	372
VII. Определение органических и неорганических соединений ртути электрохимическими методами	376
VIII. Заключение	386

## I. Введение

Ртутьорганические соединения (РОС) нашли практическое применение в различных областях науки и техники. Вместе с тем для решения актуальных проблем экологической безо-

пасности необходимы эффективные методы их определения, анализа и деструкции (детоксикации).

Интерес электрохимиков к РОС обусловлен, с одной стороны, широким использованием ртутного электрода, который далеко не всегда оказывается химически инертным. Многие органические галогенпроизводные, O-, S-, Se-, Te-, P-, N-содержащие соединения (см., например,<sup>1–7</sup>), а также металлоорганические соединения<sup>2,8,9</sup> при их адсорбции и/или электрохимическом восстановлении (ЭВ) либо окислении (ЭО) взаимодействуют с ртутью с образованием РОС в качестве промежуточных или конечных продуктов. Это приводит к существенному изменению механизма и кинетики электродных реакций. С другой стороны, одним из наиболее важных методов получения органических и элементоорганических соединений является электросинтез, в том числе с использованием ртутных электродов.<sup>1–3</sup> Электросинтез — один из способов получения некоторых металлоорганических соединений, например тетраалкилсвинца (процесс Nalco).<sup>1</sup> Однако если специальная задача получения таких соединений не ставится, то при проведении электросинтеза,

**В.А.Курмаз.** Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории лазерной электрохимии ИПХФ РАН. Телефон: (496) 522–1404, e-mail: kurmaz@icp.ac.ru  
Область научных интересов: механизмы электрохимических реакций, фотоэмиссия, электрохимия органических и ртутьорганических соединений.

**В.П.Гультия.** Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией микроанализа и электрохимических исследований ИОХ РАН. Телефон: (499) 137–7459, e-mail: guvp@ioc.ac.ru  
Область научных интересов: механизмы электрохимических превращений органических соединений, электросинтез.

Дата поступления 10 апреля 2009 г.

как и электроаналитических исследований с использованием ртутного электрода, следует учитывать вероятность образования РОС.

Возможность электрохимического получения металлоорганических соединений впервые продемонстрировал Тафель еще в начале XX в. При электролизе растворов ацетона на Hg-катоде он получил диизопротилртуть, назвав этот факт «странным образованием металлоорганических соединений». <sup>10</sup> До середины XX в. электрохимические превращения металлоорганических соединений (в том числе РОС, известных еще с 1852 г.) <sup>11</sup> практически не изучали, видимо, из-за недостаточного развития электрохимических методов исследования.

В настоящее время направления научных исследований в области электрохимии РОС определяются потребностями производства. В то же время существует так называемая экологическая ртутная проблема (см., например, <sup>12</sup>). С одной стороны, промышленности необходим большой объем ртути (тысячи тонн ежегодно), с другой — значительное число РОС относятся к наиболее опасным суперэкоотоксикантам. Они намного токсичнее большинства металлоорганических производных тяжелых металлов и неорганических соединений ртути, так как гораздо лучше растворяются в жирах, способны проникать через клеточную мембрану и взаимодействовать с тканями живых организмов. <sup>12, 13</sup> Высокая токсичность и устойчивость (например, период деструкции  $\text{Me}_2\text{Hg}$  в природной среде составляет ~33 года) <sup>14</sup> РОС ограничивает их применение на практике, в то же время необходимо соблюдать жесткие экологические нормативы по содержанию вредных веществ в окружающей среде увеличивает производственные затраты.

Рутьорганические соединения являются источниками электрогенерируемых анионов, <sup>15</sup> удобными исходными веществами для препаративного синтеза <sup>10, 16</sup> и медиаторами энантиоселективного электросинтеза. <sup>17</sup> С их помощью удается получать соединения, прямой синтез которых затруднен или неселективен. <sup>18, 19</sup>

Рутьорганические соединения используют в качестве лекарственных веществ (например, препараты промеран, тиомерсал), <sup>8, 12, 18</sup> взрывчатых веществ и биохимических меток, <sup>8, 12</sup> катализаторов и инициаторов полимеризации и сополимеризации, <sup>12</sup> а также в лазерной технике и микроэлектронике. <sup>20</sup> Высокая биоцидная активность — одно из важнейших свойств РОС. <sup>12, 18</sup> Они успешно применяются в качестве консервантов в фармацевтической и парфюмерной промышленности, <sup>9, 12, 18</sup> входят в состав противообрастающих покрытий морских судов, <sup>8, 12</sup> а также в состав препаратов с высокой бактерицидной, антимолиной и антиплесневой активностью. <sup>8, 9, 12</sup> Показано, <sup>21</sup> что полимеры, получаемые с участием рутьорганических инициаторов (например,  $\text{Pt}_2^1\text{Hg}$ ), проявляют инсектоакарицидную активность. Многие РОС — эффективные антисептики, фунгициды, инсектициды (например, церезан, паноген, метафен, семезан, гранозан, тримерсал, аретан и др.). <sup>8, 9, 12</sup> Однако использование таких препаратов допускается только для обработки посевного материала, причем обработку следует проводить чрезвычайно осторожно из-за возможного включения ртути в пищевые цепочки (так, несовершенная технология применения гранозана привела к появлению ртути в организмах волжских осетров <sup>12</sup>).

Ртуть является микроэлементом патогенного действия. В природе под влиянием специфических микроорганизмов она переходит из неорганической формы, часто растворимой в воде, в жирорастворимую органическую форму, что много-

кратно увеличивает ее токсичность. Действием «органической» ртути, образующейся по этому механизму из отходов содового производства, в Японии объясняли появление в 60-х годах XX в. «болезни Минамата». <sup>12</sup> Органические соединения ртути могут накапливаться в организмах некоторых морских обитателей, особенно тигровых акул, тунца. <sup>22</sup> Применение таких РОС ограничено или запрещено в США и ряде стран ЕС. <sup>12</sup>

Принято считать, <sup>8, 12, 13</sup> что токсичность РОС обусловлена, в частности, относительной легкостью разрыва связи С—Hg с образованием свободных радикалов и их большой склонностью к координации, в том числе с аминокислотами, ферментами и другими жизненно важными соединениями. Поэтому актуально изучение метаболизма РОС, <sup>13</sup> в том числе и методами электрохимии. <sup>23, 24</sup> Более того, с учетом возможности отравлений РОС сохраняется интерес к разработке методов их дезактивации. <sup>25</sup> Эффективными физико-химическими способами демеркурирования РОС в мягких условиях являются протолиз, сольволиз, <sup>19, 26</sup> фотохимическая (см., например, <sup>27–32</sup>) или микроволновая <sup>33</sup> деструкция, электрохимическое восстановление или окисление. <sup>1–3</sup>

Актуальны разработки новых и усовершенствование имеющихся методов электроаналитического определения различных форм как неорганической ртути ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ), так и РОС (совместно и порознь). Наибольший интерес среди них представляет определение алкильных, чаще всего метильных, производных, которые обычно объединяют общим названием «монометилртуть», а также некоторых фенильных производных. Несмотря на то что ряд электрохимических методов определения РОС детально проанализирован в обзорах <sup>8, 9</sup> и монографиях <sup>2, 34</sup>, интерес к подобному рода исследованиям не ослабевает.

При непрямом определении электрохимически малоактивных соединений (в частности, непредельных — стирола, винилацетата, изопропениловых эфиров, *N*-винилпирролидона и др.) или смесей (например, стирола и  $\alpha$ -метилстирола) прибегают к их предварительному меркурированию. <sup>8, 35–37</sup>

Электрохимические методы как таковые либо в сочетании с методами квантовой и теоретической органической химии <sup>38–46</sup> успешно применяют при исследовании строения и реакционной способности металлоорганических соединений. Механизм их электрохимических превращений рассматривается в качестве модели некоторых органических реакций. <sup>19, 26</sup> Многие авторы применяли электровосстановление РОС для определения кислотности углеводородов (подробнее см. <sup>26, 47</sup>). В публикациях <sup>48–50</sup> обращено внимание на определенное сходство ряда стадий, сопровождающих восстановление органических и неорганических соединений ртути, с реакциями геохимического цикла ртути в природе, а также со стадией электрохимической адсорбции ионов ртути на поверхности пирита в процессе утилизации отходов горнорудных производств. <sup>51</sup>

При электрохимическом изучении РОС традиционно используют полярографию на ртутном каплюющем электроде, <sup>52–77</sup> линейную или циклическую вольтамперометрию на ртутном каплюющем электроде, на электроде в виде висячей ртутной капли или на твердых электродах, <sup>15, 36, 54, 78–107</sup> хронопотенциометрию, <sup>108–125</sup> методы кривых  $I-t$ , <sup>54, 55, 124, 126</sup> электрокапиллярных кривых <sup>36, 54, 60, 78, 79</sup> и кривых дифференциальной емкости, <sup>118, 126</sup> а также квадратно-волновую и импульсную полярографию, <sup>53, 66, 78, 127</sup> метод вращающегося дискового электрода <sup>92, 93, 126–128</sup> и вращающегося дискового электрода с кольцом. <sup>128–132</sup> Часто применяют комбинации

различных электроаналитических и физико-химических методов,<sup>53, 54, 66, 78, 118</sup> в том числе спектроскопию ЭПР, воздействие ультразвука, электрохемилюминесценцию и др.,<sup>97–102, 133</sup> в сочетании с электролизом при контролируемом потенциале.<sup>60, 92–94, 100, 134–141</sup> Все эти методы, а также инверсионную (в основном анодную) вольтамперометрию с накоплением и электрохимический импеданс применяют для электроаналитического определения неорганической ртути и РОС.

Потенциалы ЭВ большинства изученных к настоящему времени РОС и некоторые особенности механизма их электродных реакций рассмотрены в обзорах и монографиях, вышедших не позднее середины 80-х годов прошлого века.<sup>1–3, 8, 9, 37</sup> Однако за последние 15–20 лет достигнут значительный прогресс в изучении механизмов таких реакций. В первую очередь, следует отметить детальные исследования электрохимического поведения РОС на ртутных электродах.<sup>83–86, 106, 107</sup> В результате были предложены<sup>142</sup> принципиально новый механизм их ЭВ, отличный от традиционно рассматриваемого применительно к ртутному электроду, а также механизм электрокаталитического выделения водорода с участием ртутьорганических интермедиатов.<sup>143, 144</sup> Углубление подобного рода исследований, обусловленное в том числе и потребностью развития методов электрохимического анализа РОС, связано с появлением новых эффективных электродных материалов, модификаторов, а также совершенствованием приборной базы. Нередко и сами эти исследования сопровождаются изучением механизма электровосстановления РОС.<sup>35, 36, 78–88</sup>

Данный обзор посвящен обобщению результатов этих исследований, включая новые доказательства взаимодействия органических и элементоорганических соединений с ртутным электродом.

## II. Общий механизм электровосстановления ртутьорганических соединений на ртутном электроде

Электрохимическая активность ртутьорганических солей ( $\text{RHgX}$ ), симметричных ( $\text{R}_2\text{Hg}$ ) и несимметричных ( $\text{R}'\text{HgR}$ ) ( $\text{R}$  и  $\text{R}'$  — любой органический или элементоорганический остаток) соединений обусловлена относительно низкими энергиями связей  $\text{Hg}-\text{X}$  ( $150-400 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) и  $\text{C}-\text{Hg}$  ( $50-500 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ).<sup>19, 145–147</sup> Связь  $\text{Hg}-\text{X}$  может быть как ковалентной ( $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{CNS}^-$  и др.), так и практически ионной ( $\text{X} = \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-$  и т.д.). Если заместитель  $\text{X}$  имеет малое сродство к ртути, соль  $\text{RHgX}$  в полярном растворителе частично диссоциирует на  $\text{RHg}^+$  и  $\text{X}^-$  (см.<sup>14</sup>); катионы  $\text{RHg}^+$  (например,  $\text{MeHg}^+$  (см.<sup>148</sup>)) относят к наиболее мягким кислотам Льюиса. Так как при электровосстановлении РОС электрон переходит непосредственно на атом ртути,<sup>67</sup> скорость суммарного процесса будет определяться величиной положительного заряда на этом атоме: чем больше заряд, тем легче разрываются полярные связи.

Механизм электровосстановления  $\text{RHgX}$  на  $\text{Hg}$ -электроде впервые детально проанализировали и обосновали авторы работы<sup>52</sup> на примере солей фенолртути. До настоящего времени он остается в основных деталях общепринятым для водных и неводных сред. Согласно этому механизму, электровосстановление  $\text{RHgX}$  в условиях полярографии ( $\text{H}_2\text{O} : \text{EtOH} = 1 : 1$ ) протекает в две одноэлектронные стадии:

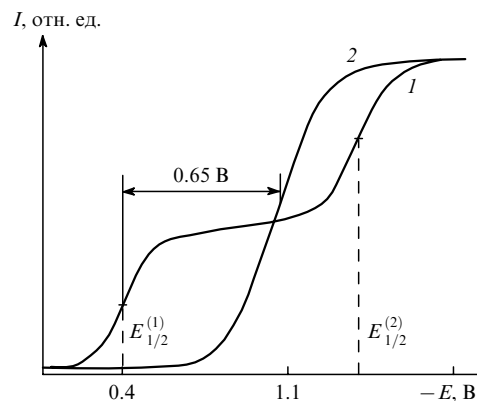
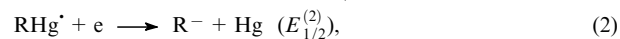
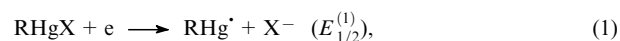


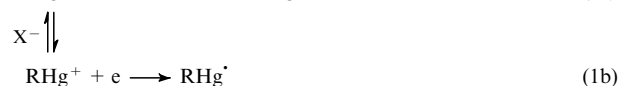
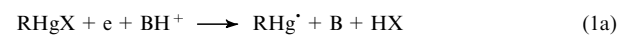
Рис. 1. Поляризационные кривые ток ( $I$ )–потенциал ( $E$ ) электровосстановления  $\text{MeHgCl}$  на амальгамном электроде (1) и на  $\text{Pt}$ -электроде (2).<sup>107</sup>  $E_{1/2}^{(1)}$  и  $E_{1/2}^{(2)}$  — потенциалы полуволн первой и второй стадий соответственно.



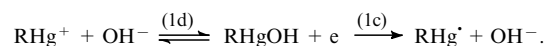
причем не только на ртутном, но и на амальгамных (в частности, на  $\text{Pt}$ -электроде, покрытом ртутью) электродах (рис. 1, кривая 1).<sup>107</sup>

Обе стадии по-разному зависят от  $\text{pH}$  раствора. Потенциал полуволны первой реакции ( $E_{1/2}^{(1)}$ ) постоянен в кислой области, а в щелочной смещается в более отрицательную область с ростом  $\text{pH}$ .<sup>52–56, 103, 104</sup> Зависимость  $E_{1/2}^{(1)}$  от  $\text{pH}$  нередко связана с природой буферной смеси,<sup>36</sup> что обусловлено комплексообразованием  $\text{RHg}^+$  (см. ниже). В определенной области  $\text{pH}$  ( $\text{pH}^*$ ) возможно раздвоение первой волны, что связано с наличием в растворе в сравнимых количествах  $\text{RHg}^+$  и  $\text{RHgOH}$ , восстанавливающихся при различных потенциалах.<sup>53, 84</sup> В работе<sup>104</sup> для случая 5-меркуридинфосфатов показано, что такое раздвоение наблюдается только в присутствии хлорид-ионов и связано с их участием в координации с  $\text{RHg}^+$  (с константой равновесия  $1.2 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$ ).

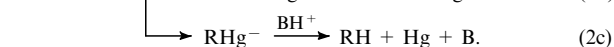
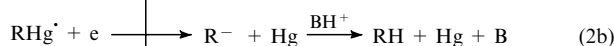
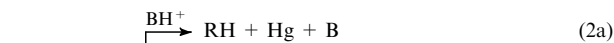
Обычно в щелочной среде  $E_{1/2}^{(2)}$  не зависит от  $\text{pH}$ ,<sup>36</sup> тогда как в кислой смещается в область более положительных потенциалов. В большинстве случаев наклон зависимости  $\partial E_{1/2} / \partial \text{pH}$  составляет  $\sim 0.06 \text{ В}$ ,<sup>36, 52–56</sup> т.е. близок к теоретическому для электродного процесса с участием  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Принято считать,<sup>52</sup> что в кислой и нейтральной средах ( $\text{pH} \leq 7$ ) на первой стадии (соответствующей первой волне) протекает одна из двух реакций



( $\text{BH}^+$  — донор протонов; в кислой среде это  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). При  $\text{pH} \geq \text{p}K_a$  реакции (1c) предшествует равновесие (1d)



На второй стадии (соответствующей второй волне) предполагалось<sup>8, 36, 78</sup> протекание реакций

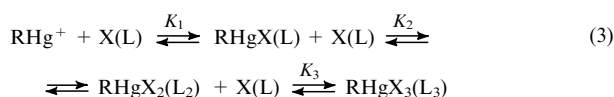


Процессы (2a) и (2b) протекают в кислых и щелочных растворах соответственно.

Уайт предположил,<sup>1</sup> а Бутин с соавт.<sup>107</sup> доказал, что вместо реакции (2b), по крайней мере в безводном MeCN, более вероятен процесс (2c).

Долгое время острые споры вызывал вопрос обратимости первой стадии электровосстановления  $\text{RHgX}$ : ее считали обратимой, если наклон зависимости  $I(E)$  — полярографической волны — в полулогарифмических координатах уравнения Гейровского был близок к  $0.06 \text{ В}$  (см.<sup>52, 57, 61, 62</sup>), и необратимой во всех остальных случаях.<sup>36, 53–60</sup> Позже было показано,<sup>14</sup> что переход от обратимости к кажущейся необратимости при изменении электролита фона может быть связан с координацией его аниона с  $\text{RHg}^+$ . Например, при избытке таких сильно координирующих анионов, как  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  и др., первая волна электровосстановления  $\text{RHgX}$  становится обратимой.<sup>14</sup>

В целом для ртуторганических солей в последовательности стадий



зависимость равновесной константы образования ( $K_1$ ) соли  $\text{RHgX}$  от природы  $\text{X}$  следующая:<sup>14, 36</sup>

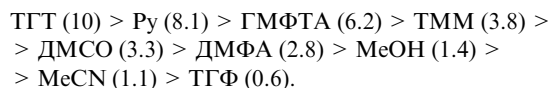
Анион	$\lg K_1$	Анион	$\lg K_1$	Анион	$\lg K_1$
$\text{S}^{2-}$	~21	$\text{I}^-$	8.5–10	$\text{CNS}^-$	5–7
$\text{CN}^-$	13–14	$\text{Br}^-$	5–7	$\text{F}^-$	1.5
$\text{OH}^-$	8.5–10	$\text{Cl}^-$	5–7	$\text{AcO}^-$	1.5–3.6

Обычно  $K_2$  и  $K_3$

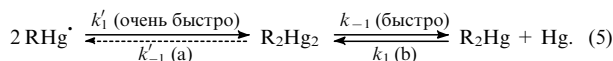
$$K_n = \frac{[\text{RHgX}_{n-1}^{-(n-1)}(\text{L}_n)]}{[\text{RHgX}_{n-1}^{-(n-2)}(\text{L}_{n-1})] \cdot [\text{X}^-(\text{L})]} \quad (4)$$

( $n = 2$  и  $3$  для  $K_2$  и  $K_3$  соответственно) существенно меньше  $K_1$ . Заметим, что до сих пор в числе наиболее эффективных методов определения таких констант остаются электрохимические.<sup>14, 104</sup>

С помощью полярографического метода показано,<sup>14</sup> что еще на стадии синтеза  $\text{PhHgClO}_4$  образуются комплексы типа  $[\text{PhHg} \cdot \text{L}_n]^+ \text{ClO}_4^-$  с растворителем  $\text{L}$  ( $\text{L}$  — пиридин (Py), тетрагидротиофен (ТГТ), диоксан, гексаметилфосфатриамид (ГМФТА),  $n = 1$ ;  $\text{L}$  — тетраметилмочевина (ТММ), диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), тетрагидрофуран (ТГФ), MeOH, MeCN;  $n = 2$ ). Параметры волн в случае электровосстановления  $\text{PhHgClO}_4$  ( $E_{1/2}^{(1)}$ , наклон волны и др.) существенно зависят от природы растворителя. Показано, что способность растворителя сольватировать катион  $\text{PhHg}^+$  (характеризующаяся величиной  $\lg K_1$ ) уменьшается в ряду:



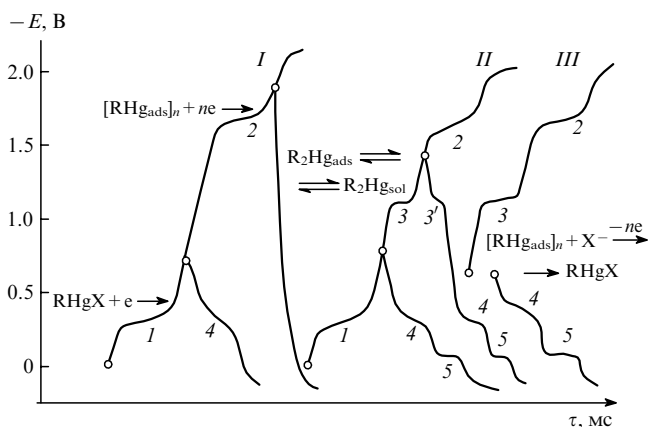
Необходимость учитывать координацию анионов электролита фона с катионом  $\text{RHg}^+$  — не единственная причина неоднозначности в трактовке такого рода данных. После присоединения электрона возможна бимолекулярная реакция



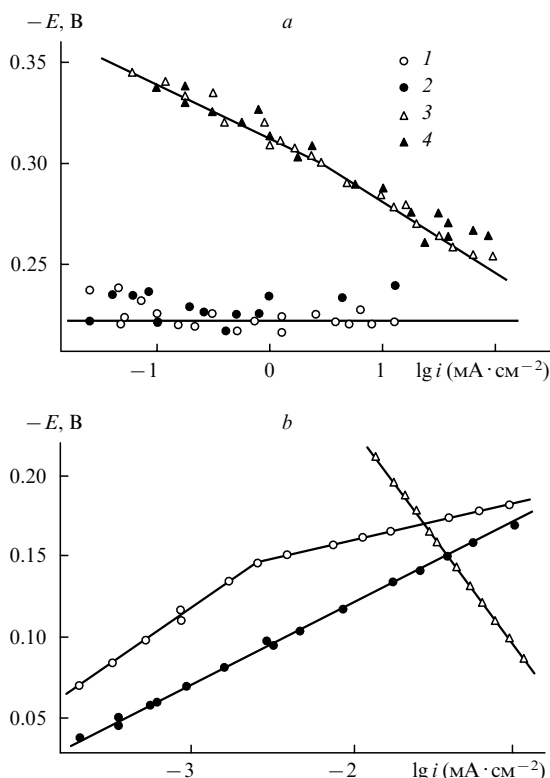
При этом параметры волн восстановления могут меняться с концентрацией, что должно отразиться на уравнении поляризационной кривой первой стадии. Кроме изменения наклона волны, димеризация радикалов с образованием лабильного интермедиата типа «органической каломели»  $\text{R}_2\text{Hg}_2$  (либо  $[\text{RHg}_{\text{ads}}]_n$ ) должна вызывать сдвиг  $E_{1/2}^{(1)}$  в положительную область с увеличением объемной концентрации деполаризатора ( $c_0$ ), а  $E_{1/2}^{(2)}$ , наоборот, — в отрицательную.<sup>36, 52–56, 123</sup> Наклон зависимости  $\partial E_{1/2}^{(2)}/\partial \lg c_0$  определяется отношением  $0.058/\alpha n_a$ , где  $\alpha$  — коэффициент переноса,  $n_a$  — число электронов, переносимых в потенциалопределяющей стадии. Например, для  $\text{PrHgOAc}$  значение  $\alpha n_a$  равно 0.45 (см.<sup>123</sup>).

При наличии обратимой стадии переноса электрона с последующей быстрой обратимой димеризацией, за которой следует более медленное разложение димера ( $k'_1/k'_{-1} \gg k_1/k_{-1}$ ), равновесие (5) сильно смещается в сторону образования этого димера. Константа скорости  $k'_{-1}$  приблизительно равна  $2 \cdot 10^{-6}$ , если  $\text{R} = \text{Me}$  (см.<sup>93</sup>), и  $3.5 \cdot 10^{-5} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$  для  $\text{R} = \text{Et}$  (см.<sup>79</sup>). Скорость димеризации существенно различается, что усложняет интерпретацию поляризационных кривых. Например, в случае электровосстановления *trans*- и *cis*- $\text{AllHgCl}$  (см.<sup>56</sup>) димеризация радикалов настолько замедляется (возможно, из-за стерических затруднений), что вообще перестает влиять на характеристики поляризационных кривых. В меньшей степени этот эффект выражен для  $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{HgI}$  в растворах в ДМФА.<sup>89</sup>

Более четкий ответ на вопрос об обратимости первой стадии дают данные высокоскоростных методов, например циклической вольтамперометрии или хронопотенциометрии с реверсом тока. Кривые заряжения ртутного электрода в растворах  $\text{PrHgOAc}$ , полученные при различных плотностях тока, приведены на рис. 2.<sup>123</sup> Такого же типа зависимости наблюдались и для других алкилртутных солей.<sup>109</sup> Их анализ показал, что вторая волна электровосстановления  $\text{RHgX}$  (вторая фарадеевская задержка в методе хронопотенциометрии) отвечает полностью необратимой стадии, так как при обращении тока после нее никаких сигналов на анодной ветви хронопотенциограммы не наблюдается. Реакция, соответствующая первой задержке, характеризуется той или иной степенью обратимости переноса электрона (рис. 3,а). В свою очередь, тафелевские зависимости первой стадии электровосстановления  $\beta\text{-NaphHgOAc}$  ( $\text{Naph}$  — нафтил) состоят из двух участков с наклонами 0.06 (малые  $i$ ) и 0.03 В (большие  $i$ ) (рис. 3,б).<sup>109, 111</sup> По мнению авторов работы<sup>109</sup>, этот факт связан с последующей быстрой химической стадией, порядок сваяк с ростом  $i$  меняется от 1 до 2. Тафелевская зависимость окисления вообще необратима, а значит, окисляющийся интермедиат не идентичен  $\text{RHg}^+$  — первичному продукту реакции (1). Такой же вывод сделан и для  $\text{PrHgOAc}$ :<sup>123</sup> различная форма тафелевских зависимостей



**Рис. 2.** Хронопотенциограммы (кривые зарядки) ртутного электрода, полученные импульсным гальваностатическим методом с реверсом тока в  $10^{-4}$  М растворе  $\text{PrHgOAc}$ .<sup>123</sup> I — высокие плотности тока ( $i \geq 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), II — низкие плотности тока, III —  $E_1 < E_n < E_3$ ;  $E_n = 0.0 \text{ V}$  (I, II) и  $-0.6 \text{ V}$  (III); 1–5 — номера задержек;  $E_n$  — начальный потенциал;  $E_1$  и  $E_3$  — потенциалы первой и третьей задержек соответственно.



**Рис. 3.** Тафелевские зависимости для реакций, соответствующих первой задержке (1, 2) восстановления  $\text{PrHgOAc}$  (a) и  $\beta\text{-NaphHgOAc}$  (b), четвертой задержке окисления соответствующих «органических каломелей»  $[\text{RHg}_{\text{ads}}]_n$  (3, 4).<sup>109, 123</sup>

для реакций на задержках 1 и 4, а также определенная необратимость стадии (5а) показывают, что при электроокислении «органической каломели» исходная соль не регенерируется. Впрочем, наклон тафелевской зависимости для задержки 4 ( $(\partial E_4 / \partial \lg i)_{E_n} \leq 0.03 \text{ V}$ ) слишком мал для строго необратимого процесса, а совпадения тафелевских зависимостей для задержек 1 и 4 в результате экстраполяции сле-

дует ожидать лишь при достаточно высоких плотностях тока — если  $i \geq 10^3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  (см. рис. 3,а).<sup>123</sup> Различие потенциалов пиков на циклических вольтамперограммах одноэлектронных ЭВ и ЭО циклопропилмеркургалогенидов значительно больше, чем в рассмотренном примере (оно составляет  $0.3\text{--}0.4 \text{ V}$ ),<sup>96</sup> а для меркуридиндифосфатов и меркуридинтрифосфатов —  $0.5\text{--}0.6 \text{ V}$ ,<sup>104</sup> что существенно превышает теоретические значения для обратимого процесса. Кривые зарядки для арилртутных солей — фенил- (см. <sup>110</sup>) и пентафторфенилмеркуробромидов<sup>119</sup> — в отличие от кривых зарядки алкилртутных солей (см. рис. 2) вообще не содержат аналогичных анодных задержек, что указывает на полную необратимость ЭВ.

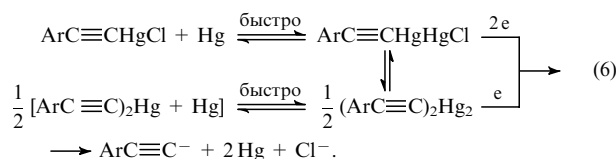
На значения  $E_{1/2}^{(1)}$  в водных, водно-спиртовых<sup>52, 69</sup> или неводных<sup>69</sup> средах природа заместителя X не влияет, однако влияет природа аниона фона.<sup>52, 69</sup> По-видимому, это обусловлено заметной диссоциацией  $\text{RHgX}$ , а различия  $E_{1/2}^{(1)}$  для  $\text{PhHgCl}$ ,  $\text{PhHgBr}$  и  $\text{PhHgI}$  в растворах ДМФА,<sup>66</sup> наиболее вероятно, вызваны уменьшением степени диссоциации этих соединений.

Как  $E_{1/2}^{(1)}$ , так и  $E_{1/2}^{(2)}$  существенно зависят от природы R. Значения  $E_{1/2}^{(1)}$  возрастают в ряду  $\text{AlI} < \text{Ar} < \text{Alk}$  (см. <sup>67, 69</sup>), а  $E_{1/2}^{(2)}$  — в ряду  $\text{Alk} < \text{Vi} < \text{Ar}$  (см. <sup>69</sup>) (Vi — винил) и увеличиваются с уменьшением длины алкильной цепи, а в пределах ряда — с увеличением электроотрицательности заместителей. В работе<sup>41</sup> показано, что на значения  $E_{1/2}^{(1)}$  влияет еще и поляризационный эффект R-групп, который в случае  $\text{AlkHgClO}_4$ ,  $\text{PhHgClO}_4$  и  $\text{VnHgClO}_4$  может быть значительным. Аналогичный вывод справедлив и для одноэлектронного окисления  $\text{AlkHgX}$ .<sup>40</sup>

Для некоторых солей  $\text{RHgX}$  (в частности, для  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{Vn}$  или  $\text{PhCH}(\text{CO}_2\text{H})$ ) (см. <sup>14, 39, 74</sup>) показано, что  $E_{1/2}^{(1)}$  зависит от следующих факторов: редокс-потенциала ( $E^0$ ), констант скорости димеризации  $\text{RHg}^+$  ( $k'_1$ , см. уравнение (5)) и образования комплекса  $\text{RHg}^+ \cdot \text{L}$  (L — анионы  $\text{X}^-$  или полярные молекулы —  $\text{H}_2\text{O}$  и ДМФА) и равновесной константы образования комплекса ( $K_1$ , см. уравнение (3)). Так как склонность к координации  $\text{RHg}^+$  (или  $[\text{RHg}_{\text{ads}}]_n$ ) выражена слабо, то на величинах  $E_{1/2}^{(2)}$  отражаются лишь первые два фактора.

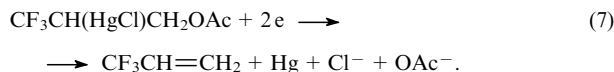
Вторую стадию электровосстановления  $\text{RHgX}$  принято считать<sup>36, 52–60, 104</sup> необратимой (см. рис. 2). Комплексообразователи не влияют на  $E_{1/2}^{(2)}$ .

Большинство солей  $\text{RHgX}$  на ртутном электроде восстанавливается по механизму Бенеша.<sup>52</sup> Наряду с замещенными и незамещенными органическими соединениями ( $\text{AlkHgX}$ ,  $\text{AlIHgX}$  и  $\text{ArHgX}$ ) к таким солям относятся и соединения включения, где R — ферроценил и другие металлоцены  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{M}(\text{CO})_3$  (M = Mn, Re и т.д.) или некоторые карборанылы.<sup>63, 68, 106</sup> Однако известно и немало исключений. Так, Окамото<sup>64</sup> показал, что производные ацетиленового ряда  $\text{ArC} \equiv \text{CHgCl}$  и  $(\text{ArC} \equiv \text{C})_2\text{Hg}$  (см. †) в смеси  $\text{H}_2\text{O}$  — диоксан (60%) на фоне тетраалкиламмониевых солей в широком интервале pH восстанавливаются при близких потенциалах в одну двухэлектронную стадию

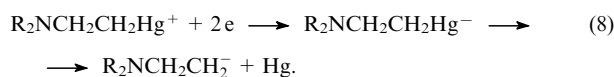


† Согласно данным работы<sup>113</sup>, соли  $\text{ArC} \equiv \text{CHgX}$ , синтезированные в водных растворах непосредственно в электрохимической ячейке, восстанавливаются по механизму Бенеша.

Феокистов с соавт.,<sup>65</sup> используя метод скрытых предельных токов, обнаружил, что сложный эфир 2-хлор-меркур-3,3,3-трифторпропан-1-ола во всем интервале pH восстанавливается (подобно вицинальным дигалогеналкилам<sup>70,71</sup>) в одну двухэлектронную стадию по механизму сопряженного демеркурирования — с элиминированием олефина

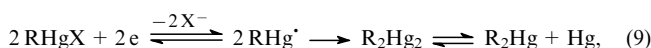


В случае других производных этого типа ЭВ протекает по такой схеме лишь при  $\text{pH} \ll 7$  (например, в случае меркуратов — продуктов присоединения  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  к алкенам).<sup>36</sup> Томилов с соавт.<sup>61,62</sup> обнаружил изменение механизма ЭВ солей меркуроэтанола в зависимости от pH. При  $\text{pH} > 7$  фиксируются две одноэлектронные стадии и основным продуктом электролиза является EtOH, тогда как при  $\text{pH} \leq 5$  на поляризационных кривых наблюдается одна волна, соответствующая двухэлектронной стадии, и практически с количественным выходом образуется этилен. Аналогичная двухэлектронная волна возникает в растворах гидрохлорида *N*-диэтиламиномеркуроэтана при pH 5–14.<sup>62</sup>



Одна двухэлектронная волна наблюдается также в случае растворов  $(\text{CF}_3)_2\text{CFHgX}$  (см.<sup>57</sup>) и  $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{12}\text{HgCl}$ ,<sup>109</sup> в то время как механизм ЭВ других алициклических ПОС ( $\text{cyclo-C}_5\text{H}_9\text{HgBr}$ ,  $\text{cyclo-C}_7\text{H}_{13}\text{HgBr}$  и др.) многостадийный. Известно,<sup>109</sup> что бис(циклогексил)ртуть весьма неустойчива и полностью разлагается сразу после выделения из реакционной смеси.<sup>‡</sup> Вероятно, после присоединения первого электрона к  $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{HgCl}$  радикал  $\text{RHg}^\cdot$  теряет атом ртути, а  $\text{R}^\cdot$  при том же потенциале принимает второй электрон. В случае некоторых карборанилмеркургалогенидов одноэлектронные стадии ЭВ сливаются в одну<sup>63,106</sup> (вероятно, из-за высокого сродства к электрону карборанильной группы). Меркурополиридиновые производные  $\text{Poly}(\text{U}-\text{Hg})\text{X}$  (см.<sup>105</sup>) с высокой степенью меркурирования также дают на вольтамперограмме один пик двухэлектронного восстановления, если продолжительность потенциостатирования невелика. Вольтамперограммы «слабо меркурированных» производных традиционны: присутствуют два одноэлектронных пика — при  $E_{\text{п}} = -0.44$  и  $-0.89$  В ( $E_{\text{п}}$  — потенциал пика), как в случае меркурированных уридиновых нуклеотидов.<sup>104</sup> Причину таких различий авторы работы<sup>105</sup> не обсуждают. Однако таких примеров немного, в большинстве известных случаев реализуется механизм Бенеша.

Авторы статьи<sup>109</sup> обратили внимание на определенное сходство механизмов электровосстановления  $\text{RHgX}$  и разряда  $\text{H}_3\text{O}^+$ ; в результате последнего тоже образуется димерный продукт ( $\text{H}_2$ ). В случае  $\text{RHgX}$  это отвечает процессу рекомбинации



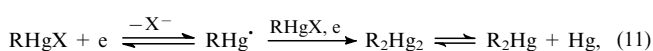
характерному исключительно для соединений, при ЭВ которых доказана необратимость реакции димеризации  $\text{RHg}^\cdot$  (см. выше).

‡ Позже было показано,<sup>1</sup> что образование этого соединения включает стадию формирования нестойкого интермедиата  $[(\text{CH}_2)_6\text{Hg}]_2$  циклического строения.

Если скорость (ток) восстановления  $\text{RHgX}$  выше скорости перехода  $\text{R}_2\text{Hg}$  в  $\text{R}_2\text{Hg}_2$ , но заметно меньше скорости обратной реакции, рекомбинационный механизм может соответствовать схеме



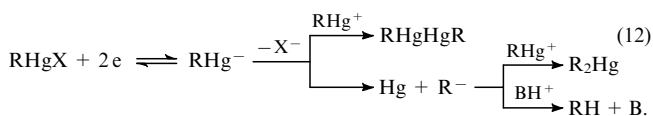
Однако, поскольку данное условие для  $\text{AlkHgX}$  не выполняется (согласно<sup>112</sup>, в уравнении (5)  $k'_1/k'_{-1} \leq 10$ ), сделан вывод,<sup>109</sup> что такой механизм реализуется только при электровосстановлении  $\text{ArHgX}$ . В случае же  $\text{AlkHgX}$  более вероятной считают<sup>109</sup> реакцию (10) с обратимой или, скорее, квазиобратимой димеризацией  $\text{RHg}^\cdot$  (типа реакции (5a))<sup>78,79</sup> с достаточно малой константой равновесия ( $k'_1/k'_{-1} \gg k_1/k_{-1}$ ). И тем не менее, как показано выше, для многих соединений  $\text{AlkHgX}$  такой путь маловероятен, а более реальной представляется электрохимическая десорбция



характерная для разряда  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Наряду с димеризацией возможно и взаимодействие  $\text{RHg}^\cdot$  с растворителем, что тоже должно приводить к уменьшению выхода  $\text{R}_2\text{Hg}_2$ . Такой путь гибели  $\text{RHg}^\cdot$  сопровождается ЭВ карбоксиэтилмеркурбромида и ряда производных  $\text{AlkHgX}$  ( $\text{Alk} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}, n\text{-C}_5\text{H}_{11}, \text{cyclo-C}_5\text{H}_9$ ).<sup>109, 110, 123</sup> С увеличением потенциала электрода адсорбция интермедиата проходит через максимум на подъеме первой волны. Это свидетельствует о взаимодействии продукт реакции — деполаризатор.

В теории перенапряжения водорода<sup>149</sup> рассматривается «гидридный» механизм, по которому электровосстановлению  $\text{RHgX}$  отвечает последовательность уравнений:



Такой механизм более вероятен для ЭВ циклогексилмеркурхлорида,<sup>109</sup>  $\text{ArC}\equiv\text{CHgX}$  (см.<sup>64</sup>) и других соединений, восстанавливающихся в одну двухэлектронную стадию.

Симметричные соединения  $\text{R}_2\text{Hg}$  в водных и неводных средах восстанавливаются в одну необратимую двухэлектронную стадию согласно следующим уравнениям:<sup>64,67</sup>

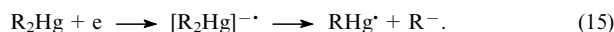


Перенос первого протона, видимо, следует за переносом первого электрона, так как добавки  $\text{H}_2\text{O}$  не изменяют форму и положение волны восстановления  $\text{Vn}_2\text{Hg}$  в растворах  $\text{MeCN}$ .<sup>93</sup>

В зависимости от природы заместителя электровосстановление  $\text{R}_2\text{Hg}$  может быть обратимым ( $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,<sup>67,72</sup>  $(\text{CBr}_3)_2\text{Hg}$ ,<sup>77</sup>), квазиобратимым (ди( $\alpha$ -карбоксиэтилбензил)-ртуть<sup>67</sup>), либо, как у большинства изученных к настоящему времени соединений, необратимым.<sup>15,67,130</sup> В последнем случае потенциал ЭВ изменяется в достаточно широком интервале, что прежде всего связано с полярностью связи  $\text{C}-\text{Hg}$ . Наиболее положителен потенциал обратимого или квазиобратимого электровосстановления  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  и  $\alpha$ -оксортуть-органических соединений с сильно поляризованной связью  $\text{C}-\text{Hg}$  (у этих производных карбанион  $\text{R}^-$  достаточно стабилен<sup>130</sup>); самый отрицательный — в случае ковалентных

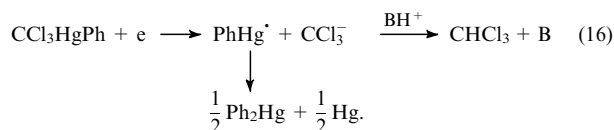
соединений  $\text{Alk}_2\text{Hg}$  и  $\text{Ar}_2\text{Hg}$ .<sup>67</sup> Взаимозависимость полярности связи  $\text{C}-\text{Hg}$  и скорости электровосстановления  $\text{R}_2\text{Hg}$  легко проследить на примере однотипных по природе соединений. Согласно данным работы<sup>67</sup>, в ряду  $\text{Ph}_2\text{Hg}$  и соответствующих галогензамещенных (60% ДМФА– $\text{H}_2\text{O}$ , 0.1 моль·л<sup>-1</sup>  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ )<sup>8</sup> значения  $-E_{1/2}$  (числа в скобках, В отн. нас.к.э.) симбатно снижаются:  $\text{Ph}_2\text{Hg}$  (2.2) >  $(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\text{Hg}$  (1.69) >  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Hg}$  (0.86), а значения  $\alpha n_a$  лежат в диапазоне от 0.6 до 0.8. Равенство (или близость)  $\alpha n_a$  в серии производных  $\text{R}_2\text{Hg}$  ( $\text{R}$  — замещенный бензил) означает,<sup>67</sup> что отличия в значениях  $E_{1/2}$  при условии, что  $E^0$  не зависит от природы  $\text{R}$ , обусловлены лишь изменением константы скорости электровосстановления  $\text{R}_2\text{Hg}$ . Этим объясняется удовлетворительная корреляция между  $E_{1/2}$  и константами Гаммета ( $\sigma$ ) для  $(\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Hg}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{F}, \text{H}, \text{Me}$  в разных положениях). Иногда такие отличия могут быть достаточно большими. Например, для ди( $\beta$ -цианоэтил)ртути  $E_{1/2} = -2.33$  В ( $\text{H}_2\text{O}$ , 0.15 моль·л<sup>-1</sup>  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ),<sup>1,116</sup> но для ди(цианометил)ртути  $E_{1/2} = -0.62$  В ( $\text{MeCN}$ , 0.05 моль·л<sup>-1</sup>  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ ).<sup>130</sup>

Многие авторы пытались выяснить, переносятся ли оба электрона при электровосстановлении  $\text{R}_2\text{Hg}$  одновременно, или же в потенциалопределяющей стадии участвует только один электрон, тогда как скорость переноса второго значительно превосходит скорость переноса первого (например, как при ЭВ некоторых алкил- и арилгалогенидов<sup>71, 150, 151</sup>). Большинство исследователей склоняется в пользу последнего, однако с помощью полярографического метода, который не позволяет изучать быстрые реакции, нельзя получить ответа на этот вопрос. Но, даже используя высокоскоростной импульсный гальваностатический метод (с плотностями тока вплоть до  $i \leq 10^4$  мА·см<sup>-2</sup>), Эршлер с соавт.<sup>114</sup> при электровосстановлении  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Hg}$  в смеси  $\text{H}_2\text{O}-\text{MeOH}$  (10%) не обнаружил стадийного переноса электронов. Из этого следует, что для получения прямого доказательства стадийности электровосстановления РОС важно привлечение других методов. Действительно, спектрофотометрические исследования продуктов импульсного радиолиза  $\text{Vn}_2\text{Hg}$  и ее фторпроизводных<sup>152</sup> в ТГФ свидетельствуют о промежуточном образовании быстро протонирующихся карбанионов  $\text{R}^-$  и радикалов  $\text{RHg}^\cdot$  (времена жизни  $< 0.002$  и  $\sim 20-50$  мс соответственно) в реакциях типа



Радикалы гибнут по реакции второго порядка.<sup>152</sup> Брегадзе с соавт.<sup>153</sup> при  $-30^\circ\text{C}$  наблюдал одноэлектронное восстановление  $\text{R}_2\text{Hg}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Vn}, \text{PhC}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}$ ) под действием литийдигидронафталида в ТГФ.

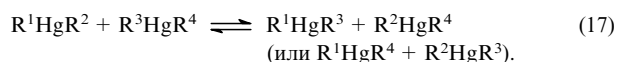
Характерно, что ЭВ полных несимметричных производных  $\text{R}'\text{HgR}$  обычно протекает в две одноэлектронные стадии. Десси с соавт.<sup>57</sup> обнаружил  $\text{Ph}_2\text{Hg}$  в продуктах электровосстановления  $\text{PhHgCCl}_3$ . Так как  $\text{Ph}_2\text{Hg}$  восстанавливается значительно труднее, чем  $\text{Hg}(\text{CCl}_3)_2$ , была предложена следующая схема реакции:<sup>57</sup>



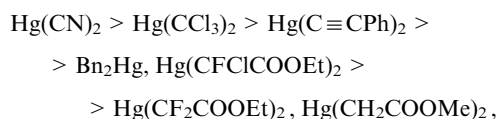
§ По тексту обзора при описании условий эксперимента сначала указан состав растворителя, затем — состав и концентрация фонового электролита; все потенциалы указаны в вольтах относительно насыщенного каломельного электрода (отн. нас.к.э.).

Подобные примеры немногочисленны, так как многие соединения  $\text{R}'\text{HgR}$  нестабильны и уже при комнатной температуре разлагаются до  $\text{R}_2\text{Hg}$  и  $\text{R}'_2\text{Hg}$ . Но если  $\text{R}'$  — карборанил, такие соединения не диспропорционируют даже в расплавах и тоже восстанавливаются в две стадии.<sup>68</sup> Например, на первой стадии электровосстановления  $\text{RC}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}\text{HgMe}$  ( $\text{R} = \text{Alk}$  или  $\text{H}$ ) образуется радикал  $\text{MeHg}^\cdot$ , потенциал восстановления которого на второй стадии удовлетворительно соответствует  $E_{1/2}^{(2)}$  восстановления  $\text{MeHgCl}$ , что подтверждает предлагаемый механизм. Однако, согласно данным работы<sup>111</sup>, возможно и двухэлектронное восстановление  $\text{R}'\text{HgR}$ , например как в случае  $\text{PhHgC}_6\text{F}_5$ .

Сравнить способность связей  $\text{R}-\text{Hg}$  и  $\text{R}'-\text{Hg}$  к восстановлению удалось при проведении полярографических исследований в ДМФА (0.1 моль·л<sup>-1</sup>  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ) реакций обмена соединений  $\text{R}_2\text{Hg}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{CN}, \text{CCl}_3, \text{C} \equiv \text{CPh}, \text{Vn}, \text{CFCOOEt}, \text{CF}_2\text{COOEt}, \text{CH}_2\text{COOMe}$ ).<sup>26</sup>

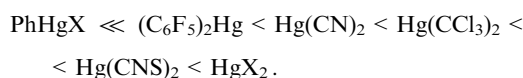


В частности, было показано, что скорость обмена с дифенилртутью изменяется в ряду



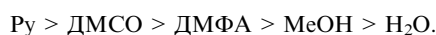
причем в случае трех последних соединений никакого обмена не наблюдалось. Авторы пришли к выводу: чем больше различия в нуклеофильности радикалов несимметричного производного ( $\text{PhHgR}'$ ), тем выше скорость его образования.

Электрохимическое поведение комплексов  $[\text{R}_2\text{Hg} \cdot \text{L}]$  изучено недостаточно полно, поскольку они гораздо лабильнее, чем  $[\text{RHg}^+ \cdot \text{L}]$ .<sup>14</sup> Склонность РОС к координации с различными лигандами усиливается в ряду<sup>154</sup>



Комплексообразование резко меняет электрохимические характеристики РОС, затрудняя электровосстановление и облегчая электроокисление  $\text{R}_2\text{Hg}$ .<sup>75, 76</sup> Так, бис(фенилкарборанил)- и бис(винилкарборанил)ртути не окисляются на Pt-электроде в безводном  $\text{MeCN}$ , но их комплексы с  $\text{Viu}$  и  $\text{Ru}$  окисляются довольно легко.<sup>75</sup> В случае ЭВ картина противоположная: бис(карборанильные) ртутные производные легко восстанавливаются,<sup>63</sup> а их комплексы с  $\text{Viu}$  электрохимически вообще неактивны.<sup>75, 76</sup>

Хотя попытки ряда исследователей обнаружить сольватацию РОС с помощью различных методов, включая электрохимические, были безуспешными,<sup>76</sup> отметим, что у большинства диалкил- и диарилртутных соединений значения  $E_{1/2}$  в ДМФА и ДМСО близки, но сильно различаются в  $\text{Ru}$ ,  $\text{MeOH}$  и смеси  $\text{H}_2\text{O}-\text{MeOH}$ . Способность растворителей сольватировать  $\text{R}_2\text{Hg}$  уменьшается в ряду<sup>67</sup>



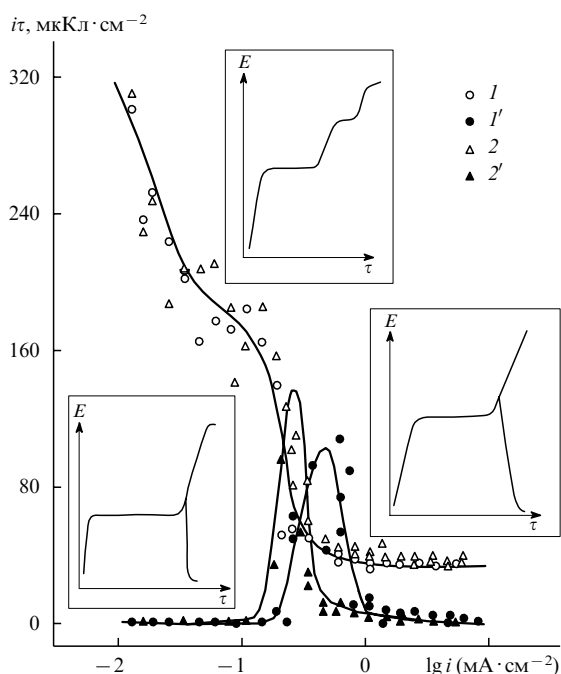
Аналогичные результаты получены для соединений  $\text{R}_2\text{Hg}$ , имеющих сильнополярные группы, например бис(фенил)- и бис(метил-*o*-карборанил)ртути.<sup>67, 75, 76</sup>

Комплексы  $[\text{R}_2\text{Hg} \cdot \text{L}]$ , где  $\text{L}$  — неорганический анион, менее устойчивы, чем с органическими лигандами. Как правило, выделить их не удастся, поэтому электрохимическому поведению таких комплексов посвящены лишь отдельные

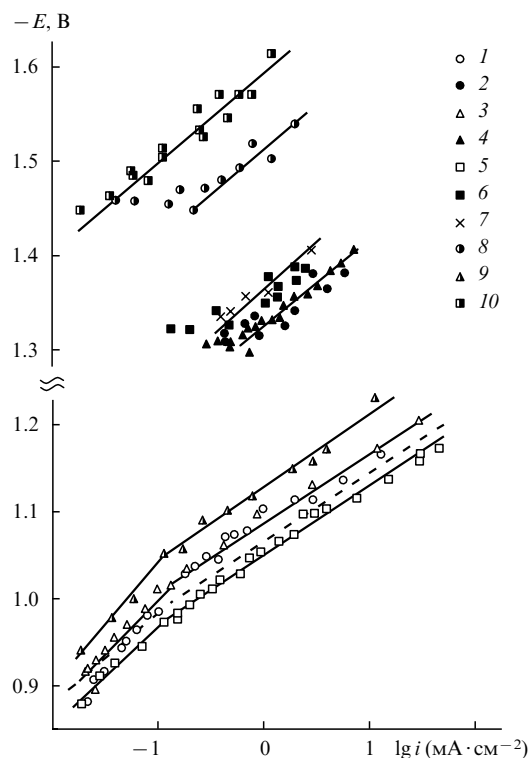
публикации. Так, комплексообразование дицианртути (которую, впрочем, нередко относят к неорганическим соединениям ртути) исследовано методами полярографии, хронопотенциометрии и потенциометрического титрования в классической работе<sup>72</sup>. Поскольку электроотрицательность CN-групп достаточно высока, а фрагмент C—Hg—C нелинеен,<sup>154</sup> то неудивительна большая склонность Hg(CN)<sub>2</sub> к координации. Для комплекса Hg(CN)<sub>3</sub><sup>-</sup> значение lg K<sub>1</sub> составляет ~38.1, а Hg(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> появляется в щелочной среде (pH ≥ 9.5) прямо на электроде (lg K<sub>1</sub> ≈ 40.6) или в объеме при избытке цианида (lg K<sub>1</sub> ~ 40.1); хлориды образуют слабые комплексы типа [Hg(CN)<sub>2</sub>]Cl<sup>-</sup> (K<sub>1</sub> = 0.58 ± 0.05) и [Hg(CN)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub><sup>2-</sup> (см.<sup>72</sup>).

Авторы публикаций<sup>119–122</sup>, используя импульсный гальваностатический метод, исследовали образование комплексов перфтордифенилртути, которую получали из пентафторфенилмеркуробромида непосредственно в электрохимической ячейке. Конденсированная фаза этого соединения<sup>120, 122</sup> восстанавливалась на одной, двух либо нескольких задержках в зависимости от условий эксперимента (рис. 4). Из зависимостей потенциалов первой и второй задержек ЭВ перфтордифенилртути от концентрации электролита фона, как и в работах<sup>155, 156</sup>, были определены заряды частиц, реагирующих на первой и второй задержках —  $z_1$  и  $z_2$ .<sup>119, 121</sup>

Для частицы, реагирующей на первой задержке,  $z_1 \approx 0$ , но на второй задержке в большинстве случаев восстанавливается отрицательно заряженная частица, заряд ( $z_2$ ) которой зависит от природы фонового электролита, в первую очередь от аниона. Это означает, что анион может входить в состав реакционного комплекса. Отметим, что на различную природу частиц, реагирующих на задержках 1 и 2, указывают значительные отличия как их потенциалов  $E_1$  и  $E_2$ , так и величин  $(m_a)_1$  и  $(m_a)_2$  (рис. 5).<sup>119</sup> По мнению авторов статей<sup>119–121</sup>, на второй задержке восстанавливается комплекс



**Рис. 4.** Зависимости длин первой (1, 2) и второй (1', 2') задержек восстановления перфтордифенилртути, полученной электролизом  $5 \cdot 10^{-5}$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup> пентафторфенилмеркуробромида, от плотности тока при  $t_{\text{н}} = 2$  мин.<sup>119</sup> Фоновые электролиты — водно-спиртовые (10 об.% EtOH) растворы NaCl. [NaCl], моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>: 1, 1' — 0.9; 2, 2' — 0.09.



**Рис. 5.** Тафелевские зависимости электровосстановления перфтордифенилртути, полученной микроэлектролизом  $5 \cdot 10^{-5}$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup> пентафторфенилмеркуробромида.<sup>119</sup> Фоновые электролиты — водно-спиртовые (10 об.% EtOH) растворы NaOAc. [NaOAc], моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>: 1–4 — 2.7; 5–7 — 0.9; 8 — 0.09; 9, 10 — 0.009; 1, 3, 5, 9 — для первой задержки; 2, 4, 6, 8, 10 — для второй задержки; пунктир — для химически синтезированной перфтордифенилртути.

перфтордифенилртути. Одним из лигандов в нем является анион фона, когда  $z_2 < 0$ , например как в растворах NaOAc ( $z_2 \approx -0.7$ ) или NaCl ( $z_2 \approx 0.4$ ), однако на фоне Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $z_2 \approx 0$ . Отсюда сделан вывод,<sup>119</sup> что анион AcO<sup>-</sup> входит, а SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> не входит в состав реакционного комплекса. Различие заключается в том, что в соединениях R<sub>2</sub>Hg атом ртути является координационно ненасыщенным (его координационное число может достигать 3, например в перфтордифенилртути).<sup>14</sup> Поэтому такие соединения более склонны к координации с монодентатными лигандами, а сульфат-анион — более слабый координирующий агент — является бидентатным лигандом.

В работе<sup>119</sup> обнаружены большие различия тафелевских зависимостей на фоне солей Na, с одной стороны, и Cs-, K-, Et<sub>4</sub>N-солей — с другой. Различия, видимо, связаны с изменением поверхностных свойств образующейся на электроде перфтордифенилртути вследствие специфической адсорбции катионов этих солей, т.е. с эффектами двойного слоя.<sup>155</sup> Скорость электровосстановления при  $E_1$  возрастает в ряду



Подобный эффект, характерный для необратимого ЭВ, например анионов, алкилгалогенидов,<sup>157</sup> обычно связывают со снижением потенциала  $\Psi'$  в этом ряду вследствие специфической адсорбции катиона. Реакция, соответствующая второй задержке, в присутствии специфически адсорбирующихся катионов ускоряется по сравнению с ЭВ на фоне солей натрия больше, чем реакция, соответствующая первой задержке, в аналогичных условиях. Эти данные показывают,



что переходное состояние локализовано вблизи адсорбированного иона ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ), а ЭВ деполаризатора осуществляется через катионные мостики («катионный катализ»<sup>157, 158</sup>) или ионные пары  $\{\text{M}^+ - [\text{R}_2\text{HgX}]^-\}$ . Незаряженная частица в растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  трактуется авторами работ<sup>119, 121</sup> как комплекс с растворителем (водой или этанолом). В отличие от диарилртути ее перфторированные аналоги являются более сильными кислотами Льюиса и гораздо легче образуют аддукты с различными органическими и неорганическими основаниями.<sup>11, 159</sup>

Используя модель кинетического слоя Брдиичи–Визнера,<sup>160</sup> авторы статьи<sup>119</sup> оценили значения предельного кинетического тока  $i_k$ , характеризующего стабильность комплексов. Был сделан вывод, что наиболее прочные комплексы с перфтордифенилртутью образуют ацетат- и хлорид-ионы ( $i_k \approx (0.05-0.15) \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), а наиболее лабильные — сульфат- и карбонат-ионы в растворах цезиевых солей ( $i_k \approx (0.1-0.5) \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Образование в ТГФ лабильного комплекса  $\{[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Hg}]\text{BH}_4\}^-$  ( $K_1 = 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) обнаружено<sup>161</sup> методом ИК-спектроскопии.

Несколько иной механизм координации предложен при исследовании ЭВ на ртутном электроде диарилхалькогенидов  $(\text{ArE})_2\text{Hg}$  ( $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$ ): на первой стадии они восстанавливаются по двухэлектронному механизму, а высвобождающийся карбанион  $\text{ArE}^-$  координируется с  $(\text{ArE})_2\text{Hg}$ , с образованием треугольного комплекса  $(\text{ArE})_3\text{Hg}^-$ , который восстанавливается при более отрицательных (по отношению к некоординированной форме) потенциалах, чем  $(\text{ArE})_2\text{Hg}$ .<sup>100, 102</sup>

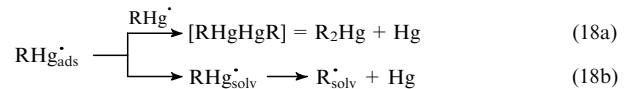
Соли других металлоорганических соединений, например  $\text{R}_3\text{SnX}$  и  $\text{R}_2\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ; координационное число Sn равно 5 или 6 (см.<sup>19</sup>)), при электровосстановлении в ДМФА и ДМСО также образуют комплексы с галогенид-ионом и растворителем.<sup>3, 162</sup> Первый ион хлора отщепляется от  $\text{R}_3\text{SnCl}_2$  ( $\text{R} = \text{Alk}$ ) в ДМФА при  $E \approx -1 \text{ В}$ , от комплекса  $[\text{R}_2\text{SnCl}_3]^-$  — при  $E \approx -2 \text{ В}$ , а комплексный анион  $[\text{R}_2\text{SnCl}_4]^{2-}$  неактивен.<sup>162</sup> В общем случае возможно образование разнолигандных комплексов — с растворителем и ионом  $\text{Cl}^-$ , — тогда величину суммарного кинетического тока определяет конкуренция за место в координационной сфере. Образование подобных разнолигандных комплексов предполагается и в случае перфтордифенилртути.<sup>119, 120</sup>

Для описания в общей форме механизма электровосстановления РОС на ртутном электроде предложена схема 1.<sup>121</sup>

Однако даже эта обобщенная схема не в полной мере отражает нюансы механизма ЭВ различных по строению РОС. В частности, она не учитывает влияния адсорбции компонентов электрохимической системы и гетерогенных равновесий типа (6) на схеме 1 на поверхности и в объеме раствора.

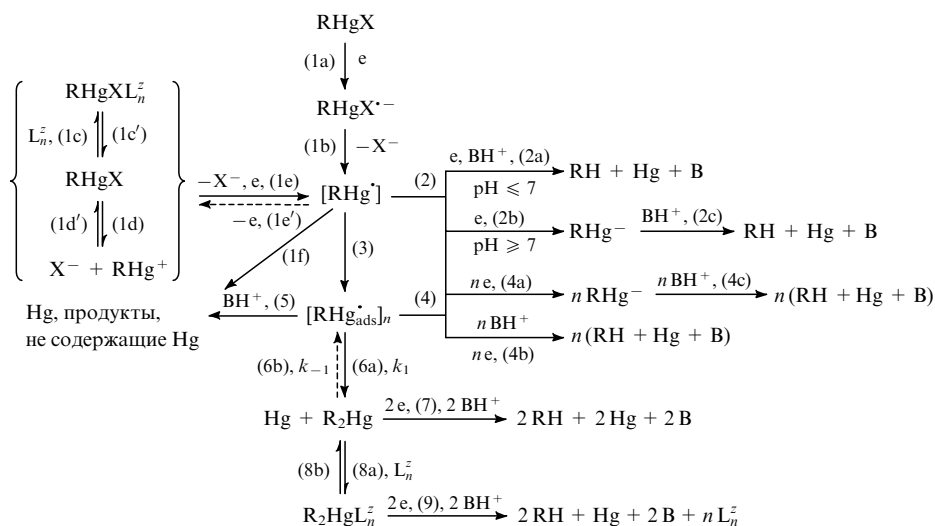
### III. Интермедиаты одноэлектронного восстановления солей $\text{RHgX}$ и свойства гетерогенного химического равновесия $\text{R}_2\text{Hg} + \text{Hg} \rightleftharpoons [\text{RHg}_{\text{ads}}]_n$

Соединения общей формулы  $\text{R}_2\text{Hg}$  получают электролизом солей  $\text{RHgX}$  при потенциале плато первой стадии их электровосстановления.<sup>52, 57-63, 138-140</sup> Такой способ синтеза  $\text{R}_2\text{Hg}$  был известен и запатентован еще в 20-х годах прошлого века.<sup>1, 2, 71</sup> Согласно схеме, предложенной в работе<sup>52</sup>, образующийся на первой стадии электровосстановления радикал  $\text{RHg}^\bullet$  либо восстанавливается при более отрицательных потенциалах, либо диспропорционирует до  $\text{R}_2\text{Hg}$  через промежуточное образование метастабильной «органической каломели».



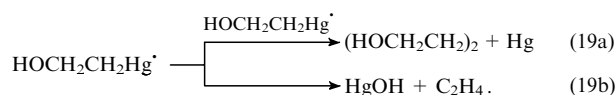
Если образующиеся в подобных условиях соединения  $\text{R}_2\text{Hg}$  электроактивны, то на поляризационной кривой электровосстановления  $\text{RHgX}$  (например, бензилмеркургалогенидов<sup>93, 163</sup> или меркуралкенов<sup>35</sup>) наблюдаются три волны. Если скорость реакции диспропорционирования типа (18a) достаточно велика, а  $\text{R}_2\text{Hg}$  электрохимически активнее  $\text{R}_2\text{Hg}_2$ , на второй волне восстанавливается полное соединение, а на третьей — «органическая каломель». Такой механизм ЭВ предложен для  $\alpha$ -броммеркурфенилуксусной кислоты и ее производных,<sup>1, 67</sup>  $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{HgI}$  (см.<sup>89</sup>) и ряда других соединений. Электрохимически неактивные соединения  $\text{R}_2\text{Hg}$ , как правило, обладают высокой поверхностной активностью; при потенциалах их катодной и анодной адсорбции–десорбции на поляризационных кривых (вольтамперограммах, хронопотенциограммах) появляются емкостные сигналы (см. рис. 2).

Другой путь стабилизации  $\text{RHg}^\bullet$  — демеркурирование (см. реакцию (18b)) — более характерен для случая гибели радикалов в объеме, аналогично гомолитическому фото- и

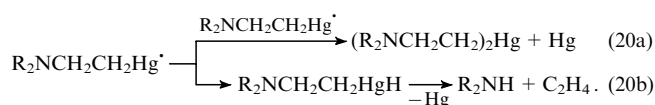


термораспаду РОС.<sup>19</sup> Действительно, для  $\text{RHg}^{\cdot}$  энергия диссоциации  $D(\text{R}-\text{Hg})$  меньше теплоты испарения ртути ( $59.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) (см.<sup>145</sup>): в случае  $\text{MeHg}^{\cdot}$ ,  $\text{EtHg}^{\cdot}$  и других ртутьалкильных радикалов  $D(\text{R}-\text{Hg})$  составляет  $\sim 28 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  (см.<sup>145-148</sup>), поэтому такой вариант стабилизации правомерен. Однако о предпочтительности стадии (18a) скорее свидетельствуют многочисленные данные электролиза при контролируемом потенциале: на предельном токе первой волны количественно выделяли  $\text{R}_2\text{Hg}$ ,<sup>1,2</sup> а не димер  $\text{R}-\text{R}$ . Последний определяли лишь изредка, и то в следовых количествах.<sup>60,93</sup>

Реакция (18b) становится заметной, если образующийся радикал  $\text{RHg}^{\cdot}$  нестабилен. Так, при электровосстановлении  $\text{PhHgCCl}_3$  (см. реакцию (16)) коллоидная ртуть появляется даже при не слишком больших отрицательных потенциалах, что было объяснено<sup>57</sup> распадом  $\text{RHg}^{\cdot}$ , сопряженным с переносом заряда. Подобного типа частичный распад ртутьорганического интермедиата характерен также для меркуратов,<sup>2</sup> например, радикал  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{Hg}^{\cdot}$  при потенциалах первой стадии ЭВ способен распадаться с образованием ди(β-гидроксиэтил)ртути<sup>61,62</sup>



Радикал  $\text{R}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Hg}^{\cdot}$  в этих условиях частично димеризуется и одновременно реагирует с растворителем<sup>58</sup> с образованием гидроида  $\text{RHgH}$ , который тоже разлагается с выделением этилена



Нестабильность таких производных хорошо известна<sup>164</sup> — константа скорости реакции

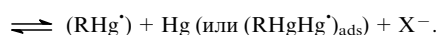


составляет от 0.02 ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) до 0.05  $\text{мин}^{-1}$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ ), а в кислых средах она еще выше.<sup>164</sup> Очевидно, реакции такого рода будут в первую очередь конкурировать со стадиями (5) схемы 1, понижая выход  $\text{R}_2\text{Hg}$ .

Авторы публикации<sup>57</sup> при электролизе оптически активного *sec*- $\text{BuHgBr}$  получили рацемическую ди(*втор*-бутил)-ртуть, затем появились аналогичные данные для других оптически активных производных алкил- (см.<sup>96</sup>) и фенилалкилртути.<sup>165</sup> В работе<sup>57</sup> потеря оптической активности объяснена радикальным обменом  $\text{RHg}^{\cdot} \cdots \text{R} \cdots \text{Hg}$ . Одноэлектронное восстановление  $\text{PhHg}^*\text{Br}$  ( $\text{Hg}^*$  — радиоактивная метка  $^{203}\text{Hg}$ ) приводит к образованию  $\text{Ph}_2\text{Hg}$  с содержанием активного изотопа  $< 10\%$ ; при разомкнутой электрической цепи обмен практически отсутствовал. Это указывало на возможность прямого обмена  $\text{RHg}^{\cdot}$  — катод в ходе электролиза, причем реакция возможна «по обе стороны» содержащейся в радикале ртути (выход группы  $\text{R}$  «из клетки»). Например, при ЭВ стереоизомерных β-хлорвинилмеркургалогенидов<sup>59</sup> конфигурация хлорвинильных групп сохраняется. Однако этот факт не отрицает возможности обмена атомов ртути в  $\text{RHg}^{\cdot}$  с катодом, поскольку стереоизомерные винилгалогениды восстанавливаются с образованием конфигурационно стабильного карбаниона, инвертирующегося чрезвычайно медленно.<sup>4</sup>

Бутин с соавт. показал,<sup>38,83-86,142</sup> что на Pt- (см.<sup>131,132</sup>), Au-,  $\text{PbO}_2$ - и  $\text{Cu}$ -электродах ( $\text{Cu}$  — стеклоглерод)<sup>106,107</sup> соли  $\text{RHgX}$  восстанавливаются в одну необратимую двух-

электронную стадию,  $E_{1/2}$  которой на этих электродах отрицательнее, чем  $E_{1/2}^{(1)}$  на ртути (например, для  $\text{MeHgCl}$  на Pt/Hg на  $\sim 0.7 \text{ В}$ , как и для  $\text{PhHgBr}$ , см. рис. 1). При повторном сканировании наблюдаются кривые, трудно отличимые от таковых на ртутном электроде.<sup>4</sup> На этом основании сделан вывод,<sup>107</sup> что после электровосстановления  $\text{RHgX}$  на платиновом и других катодах осаждается ртуть, на которой адсорбируются (точнее, хемосорбируются) молекулы РОС. Далее атом Hg внедряется в молекулу  $\text{RHgX}$  (видимо, как при изотопном обмене, см. ниже) с образованием несимметричных «органических каломелей»  $\text{RHgHgX}$ , т.е. ртуть промотирует электровосстановление  $\text{RHgX}$ .



На ртутном же электроде, по мнению авторов работы<sup>107</sup>, ключевой стадией электровосстановления  $\text{RHgX}$  является образование несимметричных «органических каломелей» в результате хемосорбции  $\text{RHgX}$  на поверхности ртутного электрода, которые восстанавливаются (см. реакцию (23)) легче исходной ртутьорганической соли. Этот механизм (назовем его механизм Бутина) следует считать достаточно общим. В статье<sup>106</sup> было показано, что таким путем на твердых электродах восстанавливается не только связь  $\text{C}-\text{Hg}$ , но и связь  $\text{B}-\text{Hg}$ . Однако вольтамперметрические сигналы на таких электродах выражены значительно хуже, чем на ртутном. В частности, в случае «чистого» микроэлектрода (диаметром  $\sim 11 \text{ мкм}$ ), изготовленного из углеродной нити, они практически отсутствуют для растворов монометилртути.<sup>85</sup>

Естественно, что механизм превращений радикала  $\text{RHg}^{\cdot}$  должен зависеть от его стабильности. Авторы работы<sup>166</sup> исследовали одноэлектронное восстановление  $\text{RHgOAc}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Vn}, n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ ) в присутствии  $\text{CCl}_4$ . Если электровосстановление Ph- и  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{HgOAc}$  при потенциалах первой стадии большей частью приводит к  $\text{RHgCl}$ , то  $\text{VnHgOAc}$  — к  $\text{Vn}_2\text{Hg}$ . Следовательно, радикалы  $\text{VnHg}^{\cdot}$  диспропорционируют быстрее, чем взаимодействуют с  $\text{CCl}_4$ , а  $\text{PhHg}^{\cdot}$  — наоборот. Значит стабильность радикалов  $\text{PhHg}^{\cdot}$  (а особенно  $\text{AlkHg}^{\cdot}$ ) выше, чем  $\text{VnHg}^{\cdot}$ . Реутов с соавт.<sup>38,39,47</sup> показал, что если соль  $\text{RHgX}$  легко восстанавливается и окисляется, то она образует стабильный радикал  $\text{R}^{\cdot}$  и термически легко разлагается (см. реакцию (18b)) по связи  $\text{R}-\text{Hg}$ . Причем чем меньше «полярографическая щель» для данного соединения (разность между  $E_{1/2}$  электроокисления и электровосстановления  $\text{RHgX}$  (см.<sup>47</sup>)), тем легче диссоциация на  $\text{R}^{\cdot}$  и  $\text{Hg}^{\cdot}\text{X}$ .

В этой связи представляет интерес пионерская работа Крауса,<sup>167</sup> опубликованная в 1913 г., когда механизм электровосстановления РОС еще не обсуждался. При электролизе алкилмеркургалогенидов в жидком аммиаке при  $-70^\circ\text{C}$  на ртутном катоде он наблюдал отложение черного вещества с металлическим блеском, которое, как было показано к концу 50-х годов прошлого века,<sup>168</sup> не проявляет свойств свободно-

¶ Поэтому многочисленные утверждения об идентичности механизма электровосстановления  $\text{RHgX}$  на ртути и других электродах (например, на Pt),<sup>36,79</sup> очевидно, обусловлены тем, что измерения проводили на поверхности, уже частично покрытой ртутью.

радикальных частиц, поскольку не дает сигнала ЭПР,<sup>†</sup> а также имеет кристаллическую структуру и проводит электрический ток. По мнению авторов публикаций<sup>167–169</sup>, такая твердая фаза представляет собой «органометалл». Многочисленные попытки определить молекулярную массу и химическую формулу этой фазы ни к чему не привели, так как она разлагается до R<sub>2</sub>Hg и металлической ртути при нагревании до  $-(10-15)^\circ\text{C}$  (R = Me) или от 0 до  $-5^\circ\text{C}$  (R = Et, Pr). Частичное (R = Ph) или полное (R = Bn) разложение начинается при температуре около  $-70^\circ\text{C}$ , что качественно согласуется с данными работы<sup>166</sup> о меньшей устойчивости BnHg<sup>•</sup> и PhHg<sup>•</sup> по сравнению с AlkHg<sup>•</sup>.

В исследовании<sup>169</sup>, как и в работе<sup>57</sup>, при электролизе *sec*-BuHgBr наблюдалась полная потеря оптической активности. По мнению авторов статьи<sup>169</sup>, «органометалл» имеет кристаллическую решетку ртути, где все связи C...Hg...C эквивалентны,<sup>‡</sup> а неспаренный электрон делокализован в зоне проводимости. Стабильность решетки, естественно, понижается с ростом температуры и зависит от природы R. Например, *n*-алкильный «органометалл» стабильнее изоалкильного, что, видимо, обусловлено стерическими причинами, так как энергии связи C—Hg в этих изомерах близки.<sup>145</sup>

Особый интерес представляют высокомолекулярные производные алкилртути. Известно, что стабильность свободных радикалов RHg<sup>•</sup> симбатно повышается с увеличением длины цепи (однако у соответствующих R<sup>•</sup>, наоборот, падает). Авторы публикации<sup>56</sup> наблюдали образование желтого осадка при одноэлектронном восстановлении *cis*-2-хлормеркур-3-этоксиклинонена и -децена, а также *trans*-2-хлормеркур-3-метоксициклоундецена и -тридецена при температуре жидкого азота, причем с повышением температуры до комнатной окраска исчезала не сразу, а через несколько минут. Этот осадок дает (хотя и плохо выраженный) сигнал ЭПР, что, по мнению авторов, свидетельствует о его свободнорадикальной природе.

В работах<sup>109–125</sup> исследовали механизм ЭВ ряда соединений RHgX и R<sub>2</sub>Hg с помощью высокоскоростного импульсного гальваностатического метода. Отметим, что поведение AlkHgX (см. рис. 2) и Alk<sub>2</sub>Hg при прохождении импульса тока оказалось очень похожим (только в растворах Alk<sub>2</sub>Hg первая задержка отсутствовала). На кривых заряжения Et<sub>2</sub>Hg наряду с задержкой ее адсорбции–десорбции около  $-1$  В неожиданно обнаружилась и фарадеевская задержка.<sup>109, 110</sup> Потенциал этой задержки совпал с  $E_{1/2}^{(2)}$  EtHgBr, близкими оказались и параметры соответствующих тафелевских зависимостей.<sup>110</sup> При этом известно,<sup>1, 67</sup> что многие соединения Alk<sub>2</sub>Hg либо восстанавливаются по двухэлектронному механизму при весьма больших катодных потенциалах, либо вообще полярографически неактивны. Так, диэтилртуть не восстанавливается на Hg-электроде вплоть до  $-2.8$  В.<sup>127</sup> Отсюда следуют два вывода:

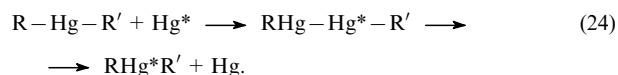
— при адсорбции на ртути Et<sub>2</sub>Hg превращается в электроактивное вещество [EtHg], аналогичное продукту первой стадии электровосстановления EtHgBr;

— между [EtHg] и Et<sub>2</sub>Hg на поверхности электрода устанавливается равновесие.

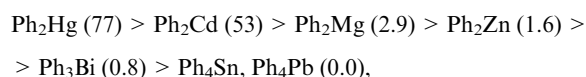
Позднее авторы статьи<sup>94</sup> обнаружили, что при одноэлектронном восстановлении EtI и EtBr (H<sub>2</sub>O : EtOH = 1 : 1), как и при адсорбции Et<sub>2</sub>Hg, образуется одна и та же ([EtHg] в работе<sup>110</sup>) короткоживущая частица, содержащая ртуть

(в статье<sup>94</sup> ее обозначили как Et<sub>ads</sub>), способная к дальнейшему электровосстановлению либо электроокислению. На хронопотенциограммах Ar<sub>2</sub>Hg фиксируются лишь сигналы ЭВ или десорбции этого соединения.<sup>109–111</sup>

Согласно данным работ<sup>26, 170</sup>, реакция изотопного обмена протекает через свободно- либо крипторадикальное состояние



Радикал RHg<sup>•</sup> (один из возможных интермедиатов в гомолитической среде) крайне неустойчив (время его жизни не превышает  $10^{-8}$  с),<sup>171</sup> а основной путь гибели — демеркурирование (см. реакцию (18b)). Поэтому наличие отдельных сигналов на кривых заряжения уже означает, что время его жизни на электроде значительно больше, чем в гомолитических условиях. Естественно, что стабилизация RHg<sup>•</sup> в адсорбционном слое зависит от природы R (и металла M в случае R<sub>2</sub>M).<sup>170</sup> Для фенилпроизводных различных металлов степень обмена (в %) с металлической ртутью уменьшается в ряду



т.е. симбатно с увеличением энергии диссоциации  $D(\text{R}-\text{M})$ . Для Ph<sub>4</sub>Sn и свинецорганических производных важную роль играют также стерические затруднения, поэтому, например, при адсорбции Alk<sub>4</sub>Pb на ртутном электроде радикалы RHg<sup>•</sup> не обнаруживаются.<sup>110–112</sup>

Следовательно, либо поверхность ртутного электрода стабилизирует радикалы RHg<sup>•</sup>, либо частицы [RHg] не являются свободными радикалами. В пользу последнего утверждения свидетельствуют, в частности, тафелевские зависимости одноэлектронного восстановления RHgX и электроокисления продуктов этой реакции. В работах<sup>110, 111</sup> исследованы частицы, образующиеся при адсорбции и электровосстановлении на ртутном электроде производных RHgR', а также составы смесей RHgX и R'HgX; R<sub>2</sub>Hg и R'<sub>2</sub>Hg (R ≠ R') (рис. 6).

При адсорбции EtHgC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> наблюдается сигнал прямого электровосстановления либо этого соединения (кривая 1), либо восстанавливающегося с предшествующей замедленной химической стадией типа реакции (22) с образованием частицы [EtHgC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>] (кривая 2). Сохраняется также сигнал, отвечающий электровосстановлению [EtHg].

В случае совместной адсорбции Et<sub>2</sub>Hg и (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Hg на электроде присутствуют эти соединения и [Et<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>] (кривая 3), как и при замене Et<sub>2</sub>Hg на EtHgBr (кривая 4).

При одноэлектронном восстановлении EtHgBr и C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>HgBr образуются (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Hg, Et<sub>2</sub>Hg, [EtHg], EtHgC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, а также [EtHgC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>] (кривые 5–8).

Частица [EtHgC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>] не идентична ни [EtHg], ни [C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Hg], для которых  $E_{1/2} \approx -(1.4-1.6)$  (см.<sup>110</sup>) и  $-0.3$  В (см.<sup>118</sup>) соответственно, ни перфтордифенилртути, которая восстанавливается отдельно от остальных частиц и характеризуется задержкой с потенциалом ЭВ на  $\sim 0.12$  В положительнее потенциала восстановления [EtHgC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>].<sup>118</sup> Авторы работы<sup>111</sup> предположили, что рассматриваемая частица содержит обе группы — Et и C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>: радикалы EtHg<sup>•</sup> и C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Hg<sup>•</sup> после своего появления рекомбинируют с образованием интермедиата типа EtHgHgC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> («органической каломели»). Предположено,<sup>111</sup> что и Alk<sub>2</sub>Hg находится на ртутном электроде в равновесии с соответствующими «органическими каломелями». Вторая волна на полярограммах

<sup>†</sup> Согласно данным работы<sup>127</sup>, адсорбированные радикалы AlkHg<sup>•</sup> не дают сигнала ЭПР из-за быстрого спинового обмена со ртутью катода, а не по причине их малого времени жизни.

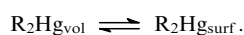
<sup>‡</sup> Поэтому возможность обмена RHg...Hg...RHg следует уже из структуры «органометалла».



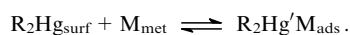
Однако, судя по данным работы<sup>57</sup> с радиоактивной меткой  $^{203}\text{Hg}$  при электровосстановлении  $\text{PhHg}^*\text{Br}$ , исследований по электрохимическому переметаллированию,<sup>97–102, 180–190</sup> а также принимая во внимание принципиально различный механизм электровосстановления  $\text{R}_2\text{HgX}$  на ртути и других электродах (см. выше), такое взаимодействие все же осуществляется.

Во втором механизме, описанном для ряда соединений  $\text{R}_2\text{Hg}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{sec-Bu}$ ),<sup>109, 110</sup> бис(фенилацетиленил)-ртути<sup>113, 125</sup> и  $\text{EtHgC}_6\text{F}_5$  (см.<sup>111</sup>), «органическая каломель» образуется при адсорбции РОС на поверхности ртутного электрода. По аналогии с реакцией изотопного обмена соединений  $\text{R}_2\text{Hg}$  с металлической ртутью ( $\text{Hg}_{\text{мет}}$ ) (см.<sup>26</sup>) авторы публикации<sup>112</sup> предложили описать этот процесс следующей схемой:

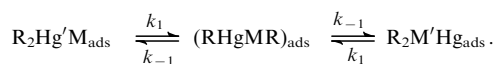
1. Диффузия из объема раствора (vol) к поверхности электрода ( $\text{M} = \text{Hg}$ )



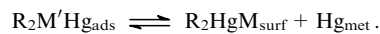
2. Адсорбция на электроде



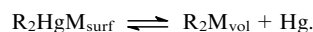
3. Обратимый обмен атомами металла  $\text{M}$  в адсорбционном слое



4. Десорбция с поверхности ртути



5. Диффузия от поверхности ртути в объем раствора



Штрихом отмечены обменивающиеся атомы ртути и материала электрода.

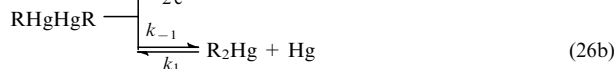
В работе<sup>112</sup> сделан вывод, что лимитирующей является стадия 3 — химическая реакция  $\text{R}_2\text{Hg}$  с материалом электрода (точнее, прямая и обратная реакции с константами скорости  $k_1$  и  $k_{-1}$ ). Скорости диспропорционирования ( $V$ ) для различных типов «органической каломели» на ртутном электроде (табл. 1) и соответствующие константы  $k_{-1}$  были оценены из совокупности данных<sup>110</sup> и скоростей изотопного обмена для РОС из работ<sup>170, 191</sup>. При этом использовались экспериментальные значения адсорбции  $\Gamma_{\text{R}_2\text{Hg}_2}$  и так называемые «токи отрыва» ( $i_{\text{br}}$ ),<sup>110</sup> — токи, при которых в гальва-

**Таблица 1.** Времена жизни ( $\tau^1$ ) «органической каломели»  $[\text{RHg}_{\text{ads}}]_n$ , ее адсорбция ( $\Gamma_{\text{R}_2\text{Hg}_2}$ ), скорости демеркурирования ( $V$ ) и «токи отрыва» ( $i_{\text{br}}$ ) на поверхности ртутного электрода.

R в $\text{R}_2\text{HgX}$ , $\text{R}_2\text{Hg}$	$c_0 \cdot 10^4$ , моль $\cdot$ л $^{-1}$	Среда, метод определения $\tau^1$	$\tau^1$ , с	$\Gamma_{\text{R}_2\text{Hg}_2} \cdot 10^{10}$ , моль $\cdot$ см $^{-2}$	$i_{\text{br}}$ , мА $\cdot$ см $^{-2}$	$V$ , моль $\cdot$ см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$	Ссылки
Me	1.1	$\text{H}_2\text{O} - \text{MeOH}$ , (1)	—	1.3	1.10	$1.1 \cdot 10^{-8}$	112
	4.5	$\text{H}_2\text{O}$ , (2)	$0.02 > \tau \geq 0.025^{a, b}$	—	—	—	78
	—	$\text{MeOH} - \text{H}_2\text{O}$ , (3)	0.2	—	—	—	9
Et	0.1	$\text{H}_2\text{O} - \text{MeOH}$ , (1)	$0.02 - 0.03^c$	1.2	1.56	$1.6 \cdot 10^{-8}$	110, 112
	$10 - 10^3$	EtOH, (2)	$\ll 1^a$	—	—	—	94
Pr	1.7	$\text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}$ , (1)	$0.036 - 0.039^{a, c}$	—	1.44	—	123
	10	$\text{H}_2\text{O} - \text{MeOH}$ , (1)	$0.06 - 0.07^{a, c}$	2.3	2.04	$2.1 \cdot 10^{-8}$	110, 112
Pr <sup>i</sup>	2	$\text{H}_2\text{O} - \text{MeOH}$ , (1)	$0.02 - 0.06^{a, c}$	1.7	1.24	$1.3 \cdot 10^{-8}$	110, 112
n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	5	DMФА, (2)	$\leq 0.0025^a$	—	—	—	60
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	0.85	$\text{H}_2\text{O} - \text{MeOH}$ , (1)	$0.002 - 0.004^c$	1.9	10.4	$6.8 \cdot 10^{-8}$	110, 112
cyclo-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	1	$\text{H}_2\text{O} - \text{MeOH}$ , (1)	$0.01 - 0.015^c$	1.9	3.30	$3.4 \cdot 10^{-8}$	110
Ph	1	$\text{H}_2\text{O} - \text{MeOH}$ , (1)	$(1 - 2) \cdot 10^{-4}$ (см. <sup>c</sup> )	2.2	150	$1.6 \cdot 10^{-6}$	110, 112
$\beta$ -Naph	0.6	$\text{H}_2\text{O} - \text{MeOH}$ , (1)	$(2.8 - 6.4) \cdot 10^{-4}$ (см. <sup>c</sup> )	2.9	100	$1.0 \cdot 10^{-6}$	110, 112
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	0.1	$\text{H}_2\text{O} - \text{MeOH}$ , (1)	$(1 - 2) \cdot 10^{-4}$	—	—	—	112
3-Py	2	$\text{H}_2\text{O}$ , (2)	$0.01 > \tau \geq 0.07^a$	—	—	—	54
2-PEt	10	DMФА, (2)	$\ll 1 - 2^{a, b}$	—	—	—	58
UMP	0.7	$\text{H}_2\text{O}$ , (2)	$< 4 \cdot 10^{-4}$ (см. <sup>c</sup> )	—	—	—	104
UDP, UTP	0.7	$\text{H}_2\text{O}$ , (2)	$> 0.8 - 1^b$	—	—	—	104
Poly(U)	$60^d$	$\text{H}_2\text{O}$ , (2)	$0.03 - 0.05^b$	—	—	—	105
Vn	1	$\text{H}_2\text{O} - \text{MeOH}$ , (1)	$\ll 10^{-4}$ (см. <sup>c</sup> )	—	$\gg 200$	$\gg 2 \cdot 10^{-6}$	110, 112
Mes	0.17	$\text{H}_2\text{O} - \text{MeOH}$ , (1)	$(2.8 - 7.5) \cdot 10^{-4}$ (см. <sup>c</sup> )	1.1	64	$0.7 \cdot 10^{-6}$	110, 112
Vi	1	$\text{H}_2\text{O} - \text{MeOH}$ , (1)	$(1 - 2) \cdot 10^{-4}$ (см. <sup>c</sup> )	—	—	—	110
4-Me-1-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> (OMe)	1–2	$\text{MeOH} - \text{H}_2\text{O}$ , (2)	$\sim 5^a$	—	—	—	36
ECN, ECD	1.54	DMФА, (4)	$1 < \tau < 10^a$	—	—	—	56

**Примечания.** Приняты следующие обозначения: (1) — импульсный гальваностатический метод с реверсом тока, (2) — циклическая вольтамперометрия, (3) — хронокулонометрия, (4) — полярография; ECN — 3-этоксиклинонен; ECD — 3-этоксиклоденен; UMP, UDP, UTP — уридин моно-, ди-, трифосфаты; Poly(U) — полиуридин в «слабо меркурированных»  $\text{Poly}(\text{U} - \text{Hg})\text{X}$ ; 2-PEt —  $\beta$ -пиперидинэтил. Условия эксперимента: 10%  $\text{MeOH} - \text{H}_2\text{O} + \text{KOAc}$  (1 моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ), 25°C;<sup>110, 112</sup>  $\text{H}_2\text{O} + \text{HClO}_4$  (0.1 моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) + 0.002% тритон X100;<sup>78</sup> 50%  $\text{MeOH} - \text{H}_2\text{O}$ ;<sup>9</sup> EtOH + Et<sub>4</sub>NBr (0.25 моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ), 22°C;<sup>94</sup> 10% EtOH —  $\text{H}_2\text{O} + \text{NaOAc}$  (0.9 моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ), 25°C;<sup>124</sup> DMФА + Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> (0.1 моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) (см.<sup>60</sup>); DMФА или 50% EtOH —  $\text{H}_2\text{O} + \text{Et}_4\text{NBF}_4$  (0.1 моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) (см.<sup>58</sup>);  $\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$  (0.1 моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ), 21°C;<sup>104</sup>  $\text{H}_2\text{O} +$  фосфатный буфер (0.1 моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) (pH 7) + NaCl (0.1 моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) (см.<sup>105</sup>);  $\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$  (1 моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) (см.<sup>54</sup>); 50%  $\text{MeOH} - \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$  (1 моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) (см.<sup>36</sup>); DMФА +  $\text{Vn}_4\text{NI}$  (0.2 моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) (см.<sup>56</sup>). <sup>a</sup> Значение  $\tau_1$  завышено (необходимо внесение поправки на диффузию деполаризатора из объема); <sup>b</sup> значение оценено нами из соотношения высот вольтамперометрических пиков электровосстановления и электроокисления для  $[\text{RHg}_{\text{ads}}]_n$ ; <sup>c</sup> определено из значений «токов отрыва» (либо из циклических вольтамперограмм); <sup>d</sup> в мг  $\cdot$  л $^{-1}$ .

ностатическом режиме начинает проявляться конкуренция реакций диспропорционирования (стадия 3 с константой скорости  $k_{-1}$ ) и электроокисления  $R_2Hg_2$ .



Примеры определения «токов отрыва» из зависимостей  $i\tau_1 - i$  и  $i\tau_2 - i$  приведены на рис. 7 и 8 (кривые 1 и 2) для  $R = Pr^n$  и  $Pr^I$ . Видно, что после реверса тока между задержками 1 и 2 (как на рис. 2, I, II) при достаточно больших значениях  $i$  время  $\tau_1$  настолько мало, что до конца задержки в монослое еще практически отсутствует  $R_2Hg$ . Вместе с тем катодная задержка 1 ( $i\tau_1$ ) и анодная 4 ( $i\tau_4$ ) равны, поэтому правомерно в первом приближении пренебречь реакцией (26b). При снижении плотности анодного тока достигается момент, когда анодная задержка начинает сокращаться и на зависимости  $i\tau_4 - i$  появляется излом (см. рис. 7, 8), а на кривой зарядания — задержка 5 анодной десорбции дипропилртути (см. рис. 2, II). Примерно в этом же диапазоне времен (плотностей тока) на катодной ветви кривой зарядания появляется задержка 3 катодной десорбции дипропилртути (см. рис. 2, II). С учетом этого можно приравнять скорость реакции распада  $R_2Hg_2$  «току отрыва»

$$i_{br} = k_{-1}\Gamma_{R_2Hg_2}$$

В методе циклической вольтамперометрии  $i_{br}$  определяют из зависимостей соотношений высот катодного и анодного пиков  $i_c/i_a$  (или, точнее, их площадей  $Q_c/Q_a$ ) для этих же реакций от скорости развертки  $v$ ;  $i = i_{br}$  в тот момент, когда это соотношение начинает отклоняться от единицы.

Если  $R = Pr^n$  (см. <sup>123</sup>), суclo- $C_5H_9$  (см. <sup>109</sup>), то зависимости  $i\tau_4 - i$  практически горизонтальны при  $i < i_{br}$ , т.е. когда начинается разложение «каломели», а адсорбция и  $R_2Hg$ , и  $[RHg_{ads}]_n$  уже не меняется (суммарное заполнение поверхности электрода  $\theta \approx 1$ ). Однако для большинства солей  $RHgX$  ( $R = Pr^I$  (см. рис. 8), Me, Naph, Mes и др.)<sup>109, 110</sup> эта зависимость проходит через максимум, причем если  $R = Ag$ , то величина  $i\tau_4$  падает почти до нуля. Данный эффект озна-

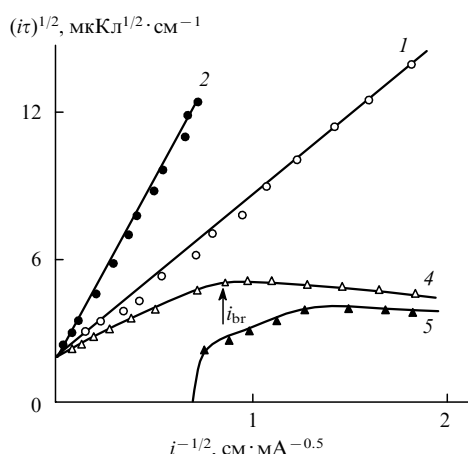


Рис. 7. Зависимости  $(i\tau)^{1/2} - i^{-1/2}$  для задержек 1, 2, 4 и 5 (см. рис. 2, кривые зарядания I, II) электровосстановления  $10^{-3}$  моль·л $^{-1}$   $PrHgOAc$  в водно-спиртовом (10 об.% MeOH) растворе  $0.9$  моль·л $^{-1}$   $NaOAc$ .<sup>123</sup>  $E_{н} = -0.15$  В, потенциал реверса  $-0.6$  В.

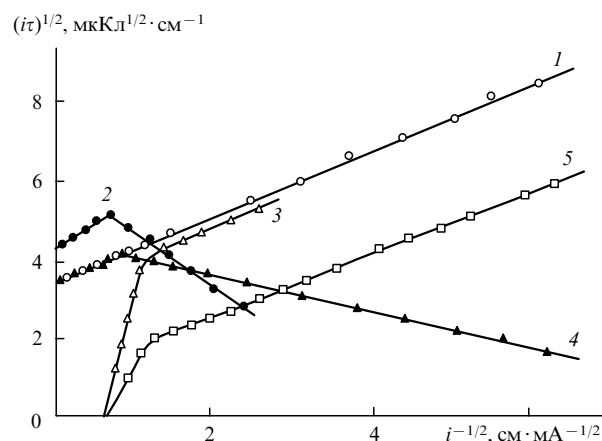


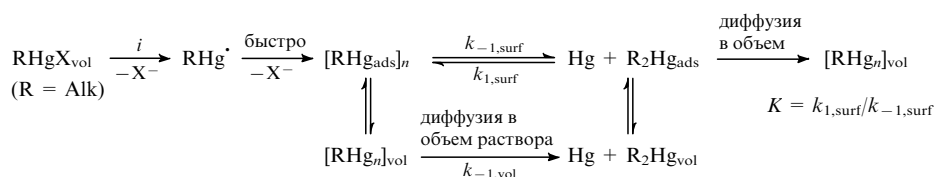
Рис. 8. Зависимости  $(i\tau)^{1/2} - i^{-1/2}$  для задержек 1–5 (см. рис. 2, кривые зарядания I, II) электровосстановления  $2 \cdot 10^{-4}$  моль·л $^{-1}$   $Pr^IHgOAc$  в водно-спиртовом (10 об.% MeOH) растворе  $1$  моль·л $^{-1}$   $KOAc$ .<sup>109</sup>  $E_{н} = -0.12$  В.

чает, что наряду с окислением «органической каломели» протекает мономолекулярная реакция ее разложения, что наглядно указывает на низкую стабильность этого интермедиата в объеме.

Минимальное время от начала первой задержки (или пика  $i_c$ ) до конца задержки 4 (в методе циклической вольтамперометрии это пики  $i_c$  и  $i_a$  соответственно) при  $i = i_{br}$  соответствует длительности перехода  $[RHg_{ads}]_n$  в  $R_2Hg$ , или времени жизни «органической каломели»  $\tau^1$  в адсорбционном слое. Например, для  $[PrHg_{ads}]_n$  значение  $\tau^1$  составляет  $\sim 0.04$  с (см. табл. 1), но оказалось, что в системе  $PrHgOAc - [PrHg_{ads}]_n - Pr_2Hg$  при  $c_0 \geq (2-4) \cdot 10^{-4}$  моль·л $^{-1}$   $\tau^1$  увеличивается с ростом  $c_0$  (вероятно, из-за диффузионного вклада реагентов).<sup>123, 125</sup> В результате этого зависимости  $i\tau_1$  и  $i\tau_4$  от  $i$  при  $i \geq i_{br}$  перестают совпадать (см. рис. 7) (такое совпадение имеет место лишь при малых значениях  $c_0$  (см. <sup>123</sup>)). Аналогичные соображения справедливы и для других алкилртутных солей (см. рис. 8). Поэтому истинными можно считать лишь величины  $\tau^1$ , не осложненные диффузией, полученные при  $c_0 \leq (1-2) \cdot 10^{-4}$  моль·л $^{-1}$ , и с этих позиций следует рассматривать данные, приведенные в табл. 1.

Анализ малочисленных литературных данных по этому вопросу показал, что на стабильность «органических каломелей» в основном влияют природа заместителя R, в меньшей степени природа растворителя и состав раствора. Исследованные к настоящему времени ртутьорганические интермедиаты можно условно разделить по времени жизни  $\tau^1$  (с) на несколько групп (см. табл. 1): алкильные ( $\sim 10^{-1} - 10^{-3}$ ), арильные с алкильными заместителями ( $Bn \ll 10^{-4}$ , Mes  $(1-8) \cdot 10^{-4}$ ), арильные,  $C_6F_5$ , винильные ( $(1-5) \cdot (10^{-4} - 10^{-5})$ ), гетарильные ( $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ ), продукты оксимеркурирования олефинов  $R(OMe)$  ( $\sim 1 - 10$ ).

В этой связи важным представляется комплексное исследование кинетических характеристик равновесия (5), которое к настоящему времени было выполнено на примере системы  $PrHgOAc - Pr_2Hg - [PrHg_{ads}]_n$ .<sup>123-125</sup> Анализ описанных выше зависимостей задержек от плотности тока для солей  $RHgX$ , а также фотоэмиссионных данных показал, что «органическая каломель» может образоваться непосредственно из  $RHgX$  (стадии (1b,e), (3) схемы 1) или по реакции (6a) из  $R_2Hg$ . При этом устанавливается не термодинамическое, а



скорее гетерогенное химическое равновесие (6) (см. схему 1):  $[\text{RHg}_{\text{ads}}]_n$  необратимо разлагается в объеме, но в адсорбционном слое находится в равновесии с  $\text{R}_2\text{Hg}$ . Возможные стадии такого равновесия детализированы на схеме 2,<sup>124</sup> где  $i$  — ток в потенциостатическом режиме,  $k_{-1,\text{surf}}$  и  $k_{-1,\text{vol}}$  — константы скоростей поверхностного и объемного разложения, а  $k_1$  ( $k_{1,\text{surf}}$ ) — константа скорости образования (поверхностного) «органической каломели» из  $\text{R}_2\text{Hg}$ . При низких концентрациях  $\text{RHgX}$ , когда скорость распада  $[\text{RHg}_{\text{ads}}]_n$  в объеме  $k_{-1}$  ( $k_{-1,\text{vol}}$ ) пренебрежимо мала

$$i = -k_1\Gamma_1 + k_{-1}\Gamma_{-1}, \quad (27)$$

где  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_{-1}$  — величины адсорбции  $\text{Pr}_2\text{Hg}$  и  $[\text{PrHg}_{\text{ads}}]_n$ . Сделан вывод,<sup>124</sup> что для определения  $k_1$  и  $k_{-1}$  в адсорбционном слое можно использовать лишь значения  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_{-1}$ , полученные при малых объемных концентрациях  $\text{PrHgOAc}$  в совокупности со стационарными величинами предельного диффузионного тока  $i_d$  в потенциостатическом режиме (рис. 9). При малых  $c_0$  зависимость величины адсорбции «органической каломели» от тока практически линейна (рис. 9,а). Это означает, что  $k_1$  и  $k_{-1}$  не зависят от адсорбции. Из оценки их значений по формуле (27) (табл. 2) следует, что даже в адсорбционном слое равновесие сильно смещено в сторону  $\text{Pr}_2\text{Hg}$ . Отклонение зависимостей  $I-\Gamma_{-1}$  на рис. 9,а от прямой указывает на уменьшение константы равновесия  $K$  (см. схему 2), т.е. на увеличение  $k_{-1}$ . Видимо, с повышением  $\Gamma_{-1}$  увеличивается формальная константа  $k_{-1}$  (рис. 9,б) из-за

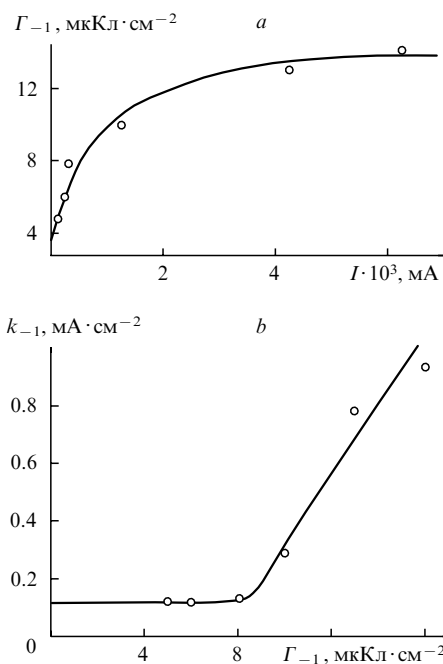


Рис. 9. Зависимости стационарных величин адсорбции  $\Gamma_{-1}$  «органической каломели»  $[\text{PrHg}_{\text{ads}}]_n$  от экспериментальных значений тока (а) и константы скорости ее распада  $k_{-1}$  от  $\Gamma_{-1}$  (б).<sup>124</sup>

Таблица 2. Параметры химического равновесия  $\text{R}_2\text{Hg} + \text{Hg} \rightleftharpoons [\text{RHg}_{\text{ads}}]_n$ .

R в $\text{R}_2\text{Hg}$ , $\text{RHgX}$ или RI	$k_1, \text{c}^{-1}$	$k_{-1}, \text{c}^{-1}$	$K = k_1/k_{-1}$	Ссылки
Me	—	55 <sup>a</sup>	—	142
Et	~0.6	—	—	112
	0.15	—	—	112
	—	80 <sup>a</sup>	$2 \cdot 10^{-3}$	142
	—	$1 \cdot 10^{a,b}$	—	94
Pr <sup>n</sup>	0.07–0.14	1.3–2.7	0.03–0.11 <sup>a</sup>	123
	—	—	0.01–0.05	110
	—	105 <sup>a</sup>	—	142
Pr <sup>i</sup>	—	65 <sup>a</sup>	—	142
n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	—	—	$8 \cdot 10^{-6}$ (см.а,с)	127
Ph	40	—	—	112
	60	—	—	112
	—	$8 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^{-3}$	142
	—	$1.85 \cdot 10^3$	—	95
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	< 0.007	—	—	115
β-Napht	—	$5 \cdot 10^3$	—	142
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C≡C	~ 50	—	—	113
Vn	—	$\gg 10^4$	—	112
Mes	—	$3.5 \cdot 10^3$	—	142

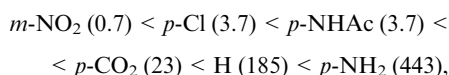
<sup>a</sup> Величина  $k_{-1}$  завышена и фактически представляет собой сумму  $k_{-1,\text{surf}} + k_{-1,\text{vol}}$  (необходимо внесение поправки на диффузию деполаризатора из объема); <sup>b</sup> данные работы<sup>94</sup> для EtI, Et<sub>2</sub>Hg; <sup>c</sup> расчет по данным работы<sup>127</sup>.

ускорения разложения «органической каломели» в адсорбционном или кинетическом (объемном) слое. Далее, поскольку при больших заполнениях поверхности электрода компонентами  $\text{Pr}_2\text{Hg}$  и  $[\text{PrHg}_{\text{ads}}]_n$  константа  $k_1$  мала, то основным источником «органической каломели» следует считать<sup>124, 125</sup> димеризацию радикалов  $\text{RHg}^{\bullet}$ , образующихся при одноэлектронном восстановлении  $\text{RHgX}$ , а не реакцию (6,б) на схеме 1.

Согласно данным работы<sup>112</sup>, в целом ниже всего скорость распада  $[\text{AlkHg}_{\text{ads}}]_n$  (см. также табл. 2), а отношение скоростей образования и распада  $\text{Ph}_2\text{Hg}_2$  и  $\text{Et}_2\text{Hg}_2$  близко к 100. Авторы обратили внимание, что для этих соединений примерно во столько раз же отличается<sup>191</sup> скорость изотопного обмена в бензоле. Вытекающая из таких оценок скорость образования  $[\text{PhHg}_{\text{ads}}]_n$  из  $\text{Ph}_2\text{Hg}$  (в приемлемом для производных  $\text{Ph}_2\text{Hg}$  предположении, что  $\Gamma_{\text{R}_2\text{H}_2} \approx 10^{-10}$  моль·см<sup>-2</sup> (см.<sup>115</sup>)) в случае  $\text{Ar}_2\text{Hg}$  оказалась значительно больше, чем для  $\text{Alk}_2\text{Hg}$ . Поскольку образования  $\text{R}_2\text{Hg}_2$  при адсорбции  $\text{Ar}_2\text{Hg}$  не наблюдалось,<sup>115</sup> было предположено,<sup>112</sup> что и скорость демеркурирования в этом случае довольно высока.

Лавирон и Рулье<sup>95</sup> методом высокоскоростной вольт-амперометрии исследовали поведение ряда  $\text{PhHg}$ -производных с различными электрофильными и нуклеофильными заместителями в бензольном кольце. Оказалось, что константы  $k_{-1}$  зависят от природы заместителей; они

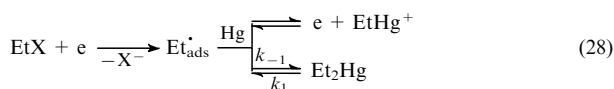
увеличиваются более чем на два порядка в ряду ( $k_{-1} \cdot 10^{-11}$ ,  $\text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ):



тогда как между  $\lg k_{-1}$  и константами Гаммета  $\sigma$  наблюдается простая корреляция. Эти же авторы пришли к выводу, что в подобных системах «органическая каломель», вероятнее всего, образуется путем димеризации  $\text{RHg}^+$  (см. также <sup>109</sup>). Если принять, что для исследованных в статье <sup>95</sup>  $\text{Ph}_2\text{Hg}$ -производных  $\Gamma_\infty \approx 10^{-10}$  моль  $\cdot$  см<sup>-2</sup> и предположить на основе данных работы <sup>112</sup> распад «органической каломели» по реакции первого порядка, то для этих соединений оценочные значения  $k_{-1}$  располагаются в диапазоне от 7 до 4400 с<sup>-1</sup>.

Скорость распада «органической каломели» повышается при наличии электронодонорных заместителей в бензольном кольце, а при наличии электроноакцепторных — понижается. Реутов с соавт. <sup>74</sup> на примере ряда Ph- и Vn-карбэтоксибензилмеркургалогенидов и перхлоратов показал, что электронодонорные заместители увеличивают, а электроноакцепторные — уменьшают эффективный положительный заряд на атоме ртути и способствуют делокализации неспаренного электрона в радикалах  $\text{RHg}^+$ . Это приводит к уменьшению скорости их димеризации.

Следует отметить, что в работах <sup>94, 95, 112</sup> константы  $k_1$  и  $k_{-1}$  оценены с использованием прямых измерений методами высокоскоростной хронопотенциометрии и циклической вольтамперометрии с программируемой установкой потенциала и относятся к конкретным значениям потенциалов. Например, оценены <sup>94</sup> значения  $k_1$  и  $k_{-1}$  в системе



$k_1 \approx 2 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>  $\cdot$  с<sup>-1</sup>,  $k_{-1} \approx 1 \cdot 10^{10}$  см<sup>2</sup>  $\cdot$  моль<sup>-1</sup>  $\cdot$  с<sup>-1</sup>. Здесь X = I или Br, а значения констант  $k_1$  и  $k_{-1}$  указывают на смещение равновесия в сторону образования  $\text{Et}_2\text{Hg}$ . Однако если интермедиатом таких стадий является <sup>111, 124</sup> «органическая каломель» ( $\text{R}_2\text{Hg}_2$ ), а не  $\text{Et}_{\text{ads}}^+$ , то  $\text{Et}_2\text{Hg}$  образуется по реакции первого, а не второго порядка. Поскольку в случае диалкилртути  $\Gamma_\infty \approx (1-5) \cdot 10^{-10}$  моль  $\cdot$  см<sup>-2</sup> (например,  $3.3 \cdot 10^{-10}$  моль  $\cdot$  см<sup>-2</sup> для  $\text{Pr}_2\text{Hg}$ ), <sup>124, 125</sup> то при пересчете на первый порядок реакции получаем:  $k_{-1} \approx 1-10$  с<sup>-1</sup>, что удовлетворительно согласуется с данными для R = Et ( $k_{-1} \approx 0.15-0.6$  с<sup>-1</sup>) (см. <sup>111</sup>) и Pr ( $k_{-1} \approx 1.3-2.7$  с<sup>-1</sup>) (см. <sup>123</sup>) (см. табл. 2).

Диарилртутные соединения ведут себя несколько иначе. Так,  $\text{Ph}_2\text{Hg}_2$  не обнаруживается на поверхности электрода уже через 0.1–0.2 мс после ее генерирования из  $\text{PhHgX}$  (см. <sup>110</sup>) (см. табл. 1), а при адсорбции  $\text{Ph}_2\text{Hg}$  на ртутном электроде «органическая каломель» вообще не образуется, хотя, исходя из рассчитанного в работе <sup>112</sup> с использованием по данным исследования <sup>191</sup> значения  $k_1$  ( $\sim 60$  с<sup>-1</sup>), скорость взаимодействия  $\text{Ph}_2\text{Hg}$  с электродом при  $\theta \rightarrow 0$  должна превышать 4 мА  $\cdot$  см<sup>-2</sup>. Авторами статьи <sup>115</sup> предпринята попытка обнаружения «органической каломели» при ЭВ другого соединения арильного ряда — перфтордифенилртути. Показано, <sup>115</sup> что скорость взаимодействия перфтордифенилртути с ртутью гораздо меньше скорости диффузии и при низких катодных потенциалах составляет  $k_1 < 0.007$  с<sup>-1</sup>.

Иная ситуация складывается в случае бис(фенилацетиленил)ртути, которая, в отличие от перфтордифенилртути, не

накапливается на поверхности электрода при потенциалах отрицательнее потенциала ЭВ (около  $-0.35$  В) соответствующей «органической каломели». <sup>113</sup> При этом ЭВ исходного соединения, согласно общему механизму, протекает около  $-1.1$  В в одну двухэлектронную полярографическую стадию. Однако одна задержка на хронопотенциограмме, отвечающая двухэлектронному ЭВ, наблюдается только при достаточно высоких плотностях тока. <sup>113</sup> С уменьшением  $i$  на кривой заряжения появляется еще одна задержка — около  $-0.35$  В ( $\sim E_{1/2}^{(2)}$  для  $\text{PhC} \equiv \text{CHgX}$ ), которая при малых плотностях тока становится единственной. Таким образом, происходит превращение  $\text{R}_2\text{Hg}$  в «органическую каломель» (см. стадию (6) на схеме 1), величина  $k_1$  составляет  $\sim 50$  с<sup>-1</sup>.

Сравнивая поведение  $\text{Ar}_2\text{Hg}$  и  $\text{Alk}_2\text{Hg}$  (см. табл. 2), следует отметить, что не только  $k_{-1}$ , но и  $k_1$  для  $\text{Ph}_2\text{Hg}$  и  $\text{Et}_2\text{Hg}$  различаются примерно на два порядка. Кроме этого, на сдвиг равновесия (6) в схеме 1 влияет и значение потенциала. <sup>124, 125</sup> Однако во многих конкретных примерах вопрос — образуется ли «органическая каломель» в результате взаимодействия деполаризатора с материалом электрода или интермедиатов его электровосстановления ( $\text{RX}^-$ ,  $\text{R}^*$ ,  $\text{R}^+$ ) либо реализуются оба этих канала — остается открытым.

#### IV. Образование ртутьорганических производных при адсорбции и электрохимических превращениях соединений, не содержащих ртути

Механизм образования РОС и природу интермедиатов их ЭВ помогает понять сравнительный анализ поляризационных кривых ЭВ органических соединений различных классов на ртутных, амальгамных и инертных (Pt, Cu) <sup>116</sup> электродах, особенно если их адсорбция и ЭВ на ртути сопровождаются появлением РОС. <sup>1-3</sup> Выше отмечалось, что используемый на практике ртутный электрод далеко не всегда оказывается химически инертным. Что касается органогалогенидов (RHal), то их ЭВ и на других электродах (Pb, Sn, In, Bi, Tl, Zn, Cd) может сопровождаться образованием металлоорганических соединений (подробнее об этом см., например, публикации <sup>1-9</sup>). Данный факт был установлен достаточно давно, и более того — на различных стадиях развития электрохимии РОС результаты такого рода исследований нередко использовали для установления механизма электродных реакций этих соединений (см., например, работы <sup>1-7, 84-94, 127, 139-141</sup> и др.).

Если потенциал электрода положительнее потенциала второй стадии электровосстановления RHal, то на первой стадии возможно образование  $\text{R}_2\text{Hg}$  и/или  $\text{RHgX}$ . Далеко не всегда удается выделить РОС после проведения электролиза. Однако факт появления в ходе электролиза коллоидной, мелкодисперсной (или «дробной») ртути принято считать <sup>192-198</sup> доказательством промежуточного образования РОС. Соответственно, разрушения катодов подобного рода из различных материалов, сопровождающиеся образованием металлоорганических соединений, <sup>2</sup> также имеют место (например, при электролизе BuI на Zn-, Hg- и Sn-электродах, а на Pb-электроде даже удалось выделить  $\text{Bu}_3\text{PbI}$  <sup>198</sup>). Косвенными доказательствами участия ртутного электрода в электровосстановлении деполаризатора можно считать появление дополнительных сигналов на вольтамперограммах, которые отсутствуют на вольтамперограммах других электродов, и облегчение электровосстановления на ртути по сравнению с электрокаталитически неактивными электродами <sup>199-201</sup> (Cu или алмазным, допированным бором, фто-



ром, см., например, работу<sup>202</sup>). Подчеркнем, что эти факты не всегда связаны с образованием ртутьорганических интермедиатов.<sup>203</sup>

Анализ многочисленных данных позволил заключить,<sup>1</sup> что РОС на ртутном электроде чаще образуют соединения со слабой связью С—Hal, а именно, иодиды, реже — бромиды и совсем редко — хлориды. Поскольку ртуть имеет максимальное сродство к галогенам,<sup>204</sup> то ее присутствие, по видимому, способствует разрыву этой связи. Как правило,<sup>2,3</sup> чем меньше энергия связи С—Hal и больше значение  $D(C-M)$  (или  $D(C-Hg)$ ), тем вероятнее образование металлоорганического соединения. Вероятность образования РОС возрастает с увеличением числа атомов галогена (особенно Br, I) в молекуле. Так, по данным работы<sup>205</sup>, из *gem*-три-, *gem*-ди- и моногалогенидных производных этилфумарата и соответствующих галогенированных спиртов к образованию РОС на ртутном электроде способны лишь этил-2,2,2-трибромэтилфумарат и 2,2,2-трибромэтанол, а этил-2,2-дихлорэтилфумарат и 2,2-дихлорэтанол не способны. Авторы публикации<sup>206,207</sup> показали, что поведение СВг<sub>4</sub> на ртутном каплюющем электроде и СУ сильно различается. Так, первая волна на полярограмме СВг<sub>4</sub>, которую ранее<sup>71</sup> приписывали одноэлектронному восстановлению этого соединения до анион-радикала, на самом деле принадлежит продукту его взаимодействия с ртутью. Более того, показано,<sup>206</sup> что полярографическое поведение всех полибромметанов (СН<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, СНBr<sub>3</sub>, СВг<sub>4</sub>) резко отличается от поведения соответствующих полихлорметанов, в то время как вольтамперометрическое поведение полибромметанов на СУ близко к полярографическому поведению полихлорметанов. Предположено,<sup>206</sup> что причина этого — образование РОС на электроде, сопряженное или предшествующее переносу заряда на полибромметаны. Для хлороформа и хлористого метилена образования металлоорганических интермедиатов не обнаружено, в то время как восстановление четыреххлористого углерода на свинцовом электроде<sup>208</sup> включает стадию образования малостабильных свинецорганических соединений по электрокаталитическому механизму.

Если потенциал ЭВ субстрата более положителен, чем потенциал отщепления второго атома брома,<sup>139,140</sup> то как алкильные, так и арильные дибромиды BrRBg в ходе электролиза при контролируемом потенциале образуют РОС в качестве основных (иногда побочных) продуктов. Так, если при ЭВ 1,3-дибромпропана были выделены только небольшие количества дипропилртути (<1%), то в случаях 1,3-дибром-1-фенил- и 1,3-дибром-1,3-дифенилпропана РОС были основными продуктами электролиза.<sup>139</sup> Следует отметить, что их выход в ДМФА существенно зависит от природы электролита фона в концентрации 0,2 моль·л<sup>-1</sup>: в случае Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> выход в несколько раз выше, чем в случае LiClO<sub>4</sub>.

На полярограммах незамещенного бензилбромида (ДМФА, 0,05 моль·л<sup>-1</sup> Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>), трех его монобромзамещенных и 3,5-дибромбензилбромида наблюдается одна волна, соответствующая двухэлектронному восстановлению.<sup>141</sup> Однако на полярограммах пентабром-, пентахлор-, 2,3,4,6-тетрабром- и 2,4,6-трибромбензилбромидов фиксируются волны, идентичные волнам соответствующих бензилмеркурбромидов. Интересно, что 2,6-дибромбензилбромид, в отличие от 3,5-дибромбензилбромида, тоже восстанавливается с предшествующим образованием РОС, что характерно<sup>141</sup> для соединений, уже при кратковременном контакте с электродом образующих ртутьорганические производные. Отметим, что основным продуктом электролиза ряда замещенных алкил- и галогенбензилбромидов<sup>209–214</sup> (см. также<sup>5,6</sup>) при контролируемом потенциале (если он менее отрицателен, чем потенциал двухэлектронного ЭВ

деполяризатора<sup>214</sup>) является дибензилртуть. Ее выход существенно зависит от природы концентрированных (2 моль·л<sup>-1</sup>) электролитов (ДМФА; Me<sub>4</sub>NBr, Me<sub>4</sub>NCl, (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и максимального значения достигает в LiCl. Казанова с соавт.<sup>165</sup> полагает, что (1-бромэтил)бензол и аналогичные RX-соединения, такие как бензил- и аллилгалогениды, при контакте с электродом также образуют RHgX. Попытка выделить РОС в этом случае оказалась неудачной,<sup>165</sup> но полученный при температуре ниже 0°C продукт содержал ртуть (см. также работы<sup>168,169</sup>). Авторы статьи<sup>211</sup> показали, что при встряхивании с ртутью бензилбромида в растворе MeOH—H<sub>2</sub>O (1:1) (на фоне 1 M LiClO<sub>4</sub>) или бензилхлорида (при большем времени контакта последнего с ртутью) образуется соответствующая ртутная соль. Бензилдрилбромид в ДМФА тоже быстро взаимодействует с ртутным электродом с образованием HgBr<sub>3</sub><sup>-</sup> еще до наложения потенциала. Однако соответствующий хлорид реагирует чрезвычайно медленно.<sup>212</sup> Согласно данным работы<sup>215</sup>, 1,2-дибром-2,4-дицианобутан легко взаимодействует с ртутным электродом практически без поляризации (уже при +0,2 В), а продукт такого взаимодействия ингибирует последующие реакции (см. ниже).

Авторы исследования<sup>216</sup>, используя методы кулонометрии, классической и дифференциальной импульсной полярографии (10% ДМФА—H<sub>2</sub>O, 0,2 моль·л<sup>-1</sup> AcOH—NaOAc, pH 2,6) изучали трихлорсодержащие фунгициды — *N*-(трихлорметилтио)фталимид (фольпет), *N*-трихлорметилтиотетрагидрофталимид (каптан) и 1,1,2,2-тетрахлорэтилтиотетрагидрофталимид (каптафол) с целью разработки методов их электроаналитического определения. Был сделан вывод, что при переносе первого электрона (отщепление иона хлора) образуется адсорбирующийся на электроде ртутьорганический интермедиат. Кривые, отвечающие его восстановлению, наблюдаются только на ртутном электроде, а на СУ отсутствуют.

На вероятность (и скорость) образования РОС влияет и потенциал электрода. По мнению ряда авторов (см., например,<sup>4,91,93</sup>), реакции RX (галогенпроизводных аллила, бензила, карбоновых кислот, их эфиров, перфторалкилов и др.) с ртутью с образованием РОС протекают только на «отрицательно поляризованной» поверхности, а специфическая адсорбция I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, CNS<sup>-</sup> и других анионов ускоряет взаимодействие алкил- и арилгалогенидов с металлической ртутью. Этот факт в определенной мере можно трактовать как влияние потенциала на гетерогенную химическую реакцию с ртутью. Прямым свидетельством такого влияния потенциала можно считать изменение соотношения концентраций в адсорбционном слое между диэтилртутью и соответствующей «органической каломелью» в области их максимальной адсорбции: при переходе от -0,6 к -0,8 В адсорбция Et<sub>2</sub>Hg снижается, а количество [EtHg<sub>ads</sub>]<sub>n</sub> пропорционально возрастает.<sup>123</sup>

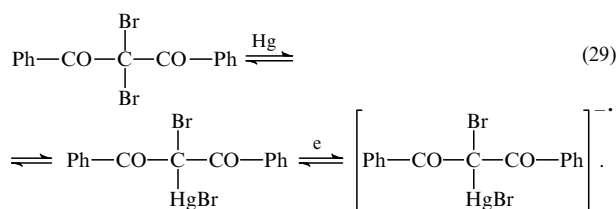
Вероятность образования РОС зависит не только от природы X в RX, но и от других условий — природы и концентрации фоновой соли, температуры, природы растворителя,<sup>90</sup> воздействия света,<sup>210</sup> ультразвука,<sup>123</sup> причем влияние природы растворителя отнюдь не ограничивается сольватацией (комплексобразованием). Изменение состава фонового электролита приводит к изменению строения двойного электрического слоя, адсорбционных характеристик деполяризатора, вязкости и констант протолитических равновесий, что, естественно, влияет на механизм ЭВ. Ниже приведены конкретные примеры такого влияния.

При электровосстановлении иод- и бромбензола на ртутном электроде в ДМФА в присутствии CO<sub>2</sub> обнаруживаются лишь небольшие количества дифенилртути. В тех же усло-

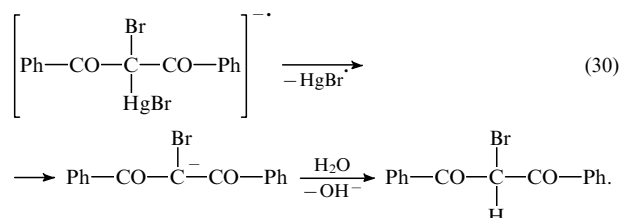
виях, но в отсутствие  $\text{CO}_2$  практически с выходом 100% получали бензол.<sup>217</sup> В водно-спиртовых растворах (50 об.%) на фоне солей щелочных металлов, тетраметил- и тетрабутиламмония при электролизе иодбензола также образуется исключительно бензол,<sup>218</sup> однако в растворах тетраэтиламмония обнаружена и дифенилртуть (до 3–9%). При электролизе  $\text{AlkHal}$  в  $\text{MeCN}$  на  $\text{Pb}$ -катоде в присутствии катионов тетраэтиламмония образуются свинецорганические соединения  $\text{Alk}_4\text{Pb}$  и  $\text{Alk}_6\text{Pb}_2$ , однако в растворах тетрабутиламмония обнаружены лишь их следы.<sup>218</sup> При электровосстановлении 2-иодоктана в ДМФА ди(*атор*-октил)ртуть появляется в заметных количествах, причем ее удалось выделить значительно больше, когда в качестве фонового электролита использовали 0.1 М раствор  $\text{Me}_4\text{NClO}_4$ , а не  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ .<sup>219</sup> Вместе с тем в спиртовых растворах при разных условиях ЭВ бром- и иодбензолов при повышенных температурах (50°C)  $\text{Ph}_2\text{Hg}$  не обнаруживается,<sup>94</sup> а при ЭВ соответствующих этил- и бутилгалогенидов выход производных  $\text{R}_2\text{Hg}$  практически количественный.

Механизм образования металлоорганических соединений при адсорбции или ЭВ не содержащего металла субстрата тоже пока не вполне ясен. Авторы публикации<sup>70</sup> предположили промежуточное образование переходного комплекса  $\text{M}[\text{IR}]^-$  (деполяризатор —  $\text{IRX}$ , где  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{X} = \text{H}, \text{OMe}, \text{OH}, \text{COOH}, \text{Cl}, \text{CN}$ ; электрод  $\text{M} = \text{Hg}, \text{Pb}$ ) в зависимости от значений  $D(\text{M}-\text{I})$  и  $D(\text{M}-\text{R})$ , разлагающегося до  $\text{R}^{\cdot}$  или  $\text{RM}^{\cdot}$ , которые затем восстанавливаются. Предшествующее электронному переносу образование «физического комплекса»  $[\text{PhI}-\text{Et}_4\text{N}^+]$ , взаимодействующего с материалом электрода,<sup>218</sup> считают первопричиной появления  $\text{Ph}_2\text{Hg}$  в продуктах ЭВ иодбензола на фоне  $\text{Et}_4\text{NBr}$ .

Альтернативный механизм восстановления органических соединений, включающий промежуточную стадию взаимодействия с ртутным катодом, предложен в работе<sup>220</sup>. Изучалось восстановление  $\alpha, \alpha$ -дибромбензоилметана на  $\text{Hg}$ - и  $\text{Pt}$ -электродах. Первая стадия традиционна:



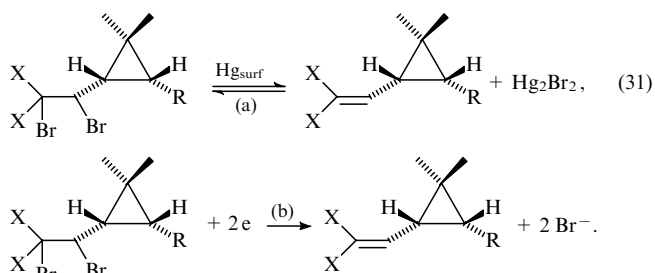
Однако образовавшийся после переноса первого электрона анион-радикал диссоциирует по связи  $\text{C}-\text{Hg}$



а не  $\text{Hg}-\text{X}$ .<sup>4-7</sup> В результате образуется относительно стабильный анион, заряд которого стабилизируется электроноакцепторным эффектом второго атома брома и делокализацией отрицательного заряда на двух бензоильных группах.

Бонд с соавт.<sup>221</sup> обнаружил, что ЭВ тралометрина и тралочитрина — синтетических пиретроидных полигалогенсодержащих инсектицидов — на ртутном электроде протекает при потенциалах, на 0.6–0.9 В более положительных,

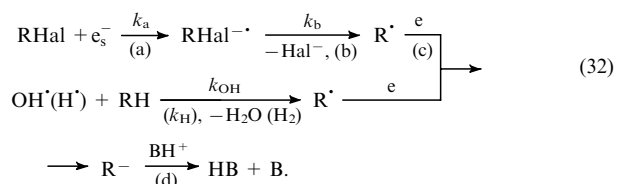
чем на  $\text{Cu}$ . Кроме того, при взбалтывании этих инсектицидов в  $\text{MeCN}$  и  $\text{MeOH}$  в присутствии металлической ртути наблюдалось выпадение в осадок бромидов ртути. Реакции, протекающие на поверхности ртути, и ЭВ на ртутном электроде описываются следующей схемой:



Реакция дебромирования, аналогичная стадии (b) уравнения (31), протекает и на  $\text{Cu}$ -электроде, но при другом потенциале. Поскольку конечные продукты ЭВ на обоих электродах одинаковы, то процесс на ртутном электроде рассматривается как электрокаталитический. Достаточно ярко такие эффекты проявляются в случае ЭВ 2-бром-2-хлор-1,1,1-трифторэтана (галотана) на серебряном и ртутном электродах.<sup>201,202</sup> На данных электродах ЭВ максимально облегчено по сравнению с инертными электродами. Этот факт объяснен<sup>202</sup> промежуточным образованием  $\text{POC}$ .

Широко распространена точка зрения (см., например, работы<sup>5,6</sup>), что при катодных потенциалах с ртутным электродом чаще реагирует не сам деполяризатор, а продукт его ЭВ — свободный радикал. Однако при реализации диссоциативного электронного переноса<sup>150</sup> первый электрон, как правило, переносится гораздо медленнее, чем второй,<sup>5-7</sup> при этом волна электровосстановления  $\text{RX}$ <sup>4,6</sup> проявляется при более отрицательных потенциалах, чем соответствующие волны  $\text{POC}$  и  $\text{R}^{\cdot}$ , поэтому эти волны и не наблюдаются.

Дополнительную информацию о природе интермедиатов можно получить при помощи методов, сочетающих неэлектрохимическое (или не прямое) генерирование интермедиатов и их последующее электрохимическое изучение.<sup>222</sup> Примером такого подхода являются, в частности, фотоэмиссионные методы,<sup>156,198,222-234</sup> в которых медленная гетерогенная стадия переноса электрона заменяется быстрым гомогенным захватом сольватированного ( $e_s^-$ )/гидратированного ( $e_{\text{eq}}^-$ ) электрона акцептором  $\text{RH}$  или  $\text{RHal}$ . Если константа скорости ( $k_a$ ) захвата сольватированного электрона акцептором (стадия (a) в реакции (32)) недостаточно велика, то вместо  $e_s^-$  для получения интермедиатов используют фотоэмиссионно генерируемые радикалы  $\text{OH}^{\cdot}$  (в водных растворах) или  $\text{H}^{\cdot}$ . В результате следующей совокупности реакций образуются свободные радикалы  $\text{R}^{\cdot}$



Если, например,  $\text{R} = \beta$ -цианоэтил,<sup>231</sup>  $\text{Me}$ ,<sup>227</sup>  $\text{Pr}^i$ ,<sup>232</sup> а  $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$ , а особенно  $\text{I}$ ,<sup>231</sup> то стадии (c) в уравнении (32) может предшествовать химическое взаимодействие радикала с ртутным электродом. Авторы публикации<sup>234</sup> не исключают вероятности таких взаимодействий при фотоэмиссионных превращениях интермедиатов (акцепторы  $\text{RHal}$  — анионы полифторбензойных кислот  $\text{C}_6\text{F}_n\text{H}_{5-n}\text{COO}^-$ ,  $n = 0-5$ ).

Однако если  $R = Ph$ ,<sup>231</sup> такого рода реакция не обнаруживается.

С целью проверки возможности образования РОС при адсорбции простых органических радикалов было изучено электрохимическое поведение пропильного ( $Pr^{\cdot}$ ) (см.<sup>226</sup>) и хлорметильного ( $CH_2Cl^{\cdot}$ )<sup>223, 228</sup> радикалов на ртутном электроде, которые получали по суммарной реакции (32) методами лазерной фотоэмиссии. Тафелевская зависимость электровосстановления  $[PrHg_{ads}]_n$  (см.<sup>123</sup>) и константы скорости ( $W$ ) восстановления радикала  $Pr^{\cdot}$  (см.<sup>226</sup>) представлены на рис. 10. Видно, что в случае радикала процесс протекает в гораздо более отрицательной области потенциалов, чем в случае соответствующей «органической каломели». Окисления  $Pr^{\cdot}$  также не наблюдается вплоть до  $E \leq 0.1$  В, т.е. области, где сама «органическая каломель»  $[PrHg_{ads}]_n$  уже окислилась (см. рис. 2). Вместе с тем при электровосстановлении хлорметильного радикала  $CH_2Cl^{\cdot}$  на Hg- и Cu-электродах тафелевские зависимости ЭВ хлорметильного радикала достаточно близки (различия не превышают 0.1 В), а на наноструктурированном углероде они практически совпадают.<sup>228</sup>

Принято считать (на что указывают многочисленные экспериментальные данные),<sup>141</sup> что легче всего РОС образуют органогалогениды, которые способны давать относительно устойчивые радикалы (аллильный,<sup>235–237</sup> бензильный и его производные<sup>73, 93, 141, 163, 210, 211</sup> и др.). Однако данные, полученные методами лазерной фотоэмиссии<sup>223, 225</sup> и лазерной фотоинъекции<sup>230</sup> в неводных растворителях (ДМСО, ДМФА, MeCN), показали, что в случае достаточно стабильных бензильного и бензидрильного радикалов не только значения редокс-потенциалов пар  $R^{\cdot}/R^{-}$ , но и их редокс-константы<sup>222, 225, 230</sup> практически совпадают на ртутном и золотом электродах. Это означает, что в данных случаях радикал  $R^{\cdot}$  с ртутным электродом не взаимодействует. Однако такое взаимодействие имеет место с участием поляризованного на электроде галогенида.<sup>204</sup>

Симметричные РОС или соли  $RHgX$  были обнаружены и/или выделены при электровосстановлении различных алкилгалогенидов — насыщенных (линейных, разветвленных), ненасыщенных, циклических и др. (см. например,<sup>1, 3–7</sup>). Кроме уже упомянутых алкилгалогенидов,<sup>94, 127</sup> при электролизе бутилбромида (ДМФА,  $0.1$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup> Et<sub>4</sub>NBr) на

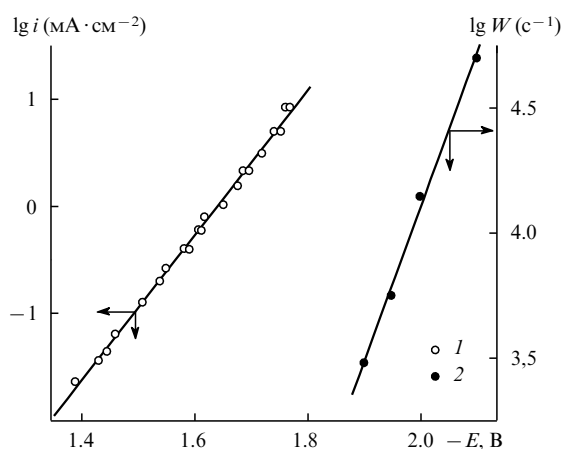
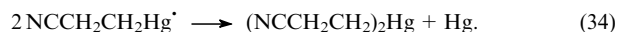


Рис. 10. Зависимости  $\lg i - E$  и  $\lg W - E$  для восстановления  $[PrHg_{ads}]_n$  (1)<sup>123</sup> и  $Pr^{\cdot}$  (2)<sup>226</sup> на ртутном электроде. Фоновый электролит — водно-спиртовой (10 об.% MeOH) раствор 1 моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup> KOAc.

Hg-электроде в области  $-(1.9-2.3)$  В в присутствии  $CO_2$  в качестве одного из основных продуктов образуется дибутилртуть, а на графитовом — бутан, бутен, октан и др.<sup>213, 214</sup> В продуктах восстановления 1-бромгексана в ДМФА обнаружены небольшие (до 2%) количества дигексилртути,<sup>4, 6</sup> но в то же время в системе 1-амилбромид– $CO_2$  образования диамилртути не наблюдалось.<sup>214</sup> При электровосстановлении 2-иодоктана образуется ди(втор-октил)ртуть,<sup>219</sup> а 2-бромоктана — только смесь углеводородов, но в электрокаталитической системе 1-бромоктан– $Ni^{II}(salen)$  на фоне  $Me_4NBF_4$  в определенных условиях (избыток субстрата) зафиксирована ди(*n*-октил)ртуть.<sup>238</sup> Авторы полагают, что этот факт связан с каталитическим генерированием октильных радикалов на ртутном электроде. При электровосстановлении 1-бром- и 1-иоддекана обнаружены и выделены РОС,<sup>125, 239–241</sup> причем в зависимости от условий (потенциала,<sup>239</sup> концентрации субстрата и протондорной добавки ( $H_2O$ ) (см.<sup>241</sup>)) удалось достичь выхода ди(*n*-децил)ртути практически 100%.

Принципиально важным параметром, влияющим на образование РОС при электровосстановлении  $RNaI$ , является длительность процесса. Например, при электролизе при контролируемом потенциале 1-иоддекана на плато первой волны во всем диапазоне потенциалов<sup>240</sup> число переносимых электронов близко к единице. Однако результаты хронокулометрического метода (длительность импульса 50 мс), а также полярографического и метода циклической вольтамперометрии дают иной результат — они указывают на перенос двух электронов. Вид полярограмм зависит от периода капания, а форма кривых на циклических вольтамперограммах — от скорости развертки  $v$ . При малых значениях  $v$  ( $0.1$  В  $\cdot$  с<sup>-1</sup>) имеются пик, отвечающий разрыву связи C–I, и «обратный» пик на анодной ветви. Если  $v \geq 0.5$  В  $\cdot$  с<sup>-1</sup> (или если период капания  $\leq 0.5$  с), наблюдаются две одноэлектронные необратимые стадии. Учитывая эти данные, авторы статьи<sup>240</sup> сделали следующий вывод: число переносимых электронов, равное единице, в электролизе при контролируемом потенциале означает, что 1-иоддекан расходуется в основном в химической реакции, конкурирующей с электрохимическим расщеплением связи углерод–галоген. Однако при меньших временах контакта деполаризатора с электродом вклад химической реакции невелик. В этом прослеживается определенное сходство с выводами авторов работ<sup>4, 70</sup>, предположивших, что образование ди( $\beta$ -цианоэтил)ртути в числе основных продуктов электролиза  $\beta$ -иодпропионитрила осуществляется по следующему механизму:



Однако в условиях полярографии электровосстановление  $\beta$ -иодпропионитрила протекает без предшествующей стадии предварительного превращения (33) в  $\beta$ -цианоэтилмеркуриодид.<sup>70</sup> В случаях же ЭВ иодпропионитрила и этилениодгидрина на вольтамперограммах фиксируются два отдельных пика при близких потенциалах, хотя полярографическое поведение данных соединений совершенно разное.<sup>70</sup> В этом аспекте интересны результаты работы<sup>242</sup>, авторы которой при электролизе при контролируемом потенциале на первой стадии электровосстановления 3-хлорциклоалк-2-енонов в аналогичных условиях,<sup>240</sup> и в водно-спиртовых растворах с добавками кислот выделили соответствующие симметричные РОС. Однако, в отличие от полярографии, методом вольтамперометрии на стационарном электроде в виде вися-

чей ртутной капли эти соединения не были обнаружены. По мнению авторов статьи<sup>242</sup>, первично образующиеся радикалы могут реагировать с материалом электрода с образованием полислоя, который или восстанавливается, или блокирует образование РОС.

Препаративное ЭВ аллилдиметилсульфониевых солей также осложнено последующими медленными химическими превращениями с образованием ртуторганических интермедиатов, которые не фиксируются в условиях полярографического эксперимента.<sup>193</sup>

Наряду с длительностью исследуемого процесса нередко принципиальным для образования РОС оказывается состояние поверхности ртутного электрода. Например, вольтамперограммы иод- и бромбензолов,<sup>128</sup> лизоцима,<sup>243</sup> глутатиона,<sup>244</sup> тиадиазолиновых производных спироадамантиана<sup>245, 246</sup> и ряда других соединений, полученные для свежей поверхности ртути и при повторном сканировании, резко различаются: на них появляются новые катодные и анодные пики. Авторы связывают этот факт с электродными реакциями РОС, образующихся на поверхности. По всей видимости, это — одна из основных причин большого разбоя в данных по электровосстановлению RX, например бензилгалогенидов, опубликованных в 1960–1970-е годы.<sup>211</sup>

Циклические стерически затрудненные моногалогеналканы образуют РОС существенно медленнее: при электролизе 1-иод- и 1-бромнорборнанов выход  $R_2Hg$  не превышал 3–5%,<sup>247</sup> а в случае мостиковых иодидов адамантана, кубана, бицикло[2.2.2]октана и др.<sup>5, 6, 247</sup> масс-спектрометрическим методом обнаружены только следы РОС. И лишь в случае соответствующих дигалогеналканов (1,4-ди-иод- и 1,4-дибромнорборнанов), особенно при низких температурах ( $-34^\circ C$ ), выход  $R_2Hg$  достигал 70%.<sup>248</sup>

Алкенил- и алкинилгалогениды, особенно Br- и I-содержащие, образуют ртуторганические производные<sup>235–237, 249, 250</sup> существенно легче, чем алкилгалогениды. Вероятно, поэтому соответствующие аллил- и винилпроизводные были в числе модельных соединений, используемых при установлении основных закономерностей электродных реакций  $RHgX$  (см., например,<sup>236, 237</sup>). В частности, уже при простом контакте циннамилбромидом, 1,1-дифенил-1-бром-3-проп-2-ена и ряда других 1,3-дигалогенидов<sup>236, 237</sup> (водно-органическая среда или безводный ДМФА) с ртутным электродом образуется соль  $RHgX$ , тогда как соответствующие хлориды в такую реакцию не вступают.<sup>236</sup> 6-Иод-1-фенилгекс-1-ин, 5-иод-1-фенилпент-1-ин,<sup>239</sup> а также 1-иоддец-5-ин<sup>249</sup> в системе ДМФА– $Vu_4NClO_4$  (или  $Me_4NClO_4$ ) образуют, в зависимости от потенциала электролиза, ди(5-фенил-5-пент-1-инил)ртуть и ди(6-фенил-5-гекс-1-инил)ртуть (причем выход последней до 65%),<sup>239</sup> а также бис(дец-5-инил)ртуть (выход до 89%).<sup>249</sup> В случае ЭВ бромидов выход РОС заметно ниже. С небольшими выходами выделены и алициклические соединения  $R_2Hg$ .<sup>171</sup>

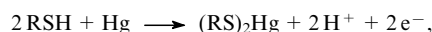
Бард и Мерц<sup>235</sup> при малых скоростях развертки ( $v \leq 0.5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ ) наблюдали два катодных пика на вольтамперограммах аллилбром- и аллилоидпроизводных в ДМФА на ртутном электроде; потенциал второго пика был близок к потенциалу ЭВ диаллилртути ( $-2.15 \text{ В}$ ).<sup>67</sup> При замене ртутного катода на стеклогуглеродный или платиновый наблюдался пик двухэлектронного ЭВ аллилгалогенидов. Аналогичные различия характерны для ЭВ 1-бромбут-2-ена на Hg- и Au-электродах, хотя отдельный пик на циклической вольтамперограмме ди(бут-2-енил)ртути не был обнаружен<sup>129</sup> (по мнению авторов, вследствие низкой стабильности данного соединения). Отметим, что в случае (E)-5-бром-2,2,6,6-тетраметилгепт-3-ена, который не склонен к взаимо-

действию с ртутью из-за стерических затруднений, вид вольтамперограмм на Hg-, Pt- и Cu-электродах примерно одинаков.<sup>235</sup>

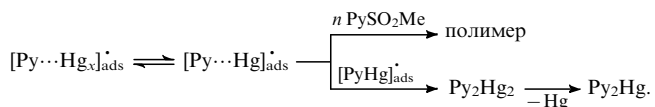
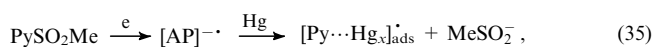
Фенилацетилендиодид, -бромид, а также диоацетилен также легко образуют РОС при контакте с ртутным электродом.<sup>250</sup> По этой причине полярографические данные для этих соединений, представленные в работе<sup>71</sup>, по мнению авторов сообщения<sup>250</sup>, требуют пересмотра.

В ходе электрохимических превращений аллильных производных серы, азота, фосфора и других элементов нередко образуются РОС.<sup>2, 192–197, 251–257</sup> Так, в работе<sup>194</sup> обнаружено значительное различие электрохимического поведения *транс*-2-аллил-6-фенил-1,2,3,6-тетрагидропиридина в безводном и водном ДМФА. При содержании воды  $\geq 40\%$  электровосстановление субстрата протекает при более положительном (на  $\sim 0.5 \text{ В}$ ) потенциале и сопровождается выделением водорода, что, по мнению авторов статьи<sup>194</sup>, является результатом восстановления его ассоциата с водой с образованием радикальных частиц, взаимодействующих с электродом. Это приводит к интермедиатам типа «органических амальгам», которые либо разлагаются водой с выделением водорода, либо атакуют исходную молекулу, образуя олигомерные продукты.

Органические производные серы RSH способны к образованию РОС как в анодных процессах,<sup>252–255</sup> в результате реакции типа



так и при их адсорбции или ЭВ на ртутном электроде (см., например,<sup>100, 102</sup>). Соединения, содержащие одновременно атомы серы и азота, например 1-бензилтетразол-5-тиол,<sup>254</sup> 6-пропил-2-тиоурацил,<sup>255</sup> 2,2'-дитиопиридин (алдритиол),<sup>257</sup> также склонны к образованию ртуторганических интермедиатов. При исследовании электрохимического поведения аллил-(2-пиридил)сульфонов в растворах в ДМФА обнаружено<sup>195</sup> влияние добавок  $H_2O$  на селективность их восстановления. Известно, что анион-радикал, образовавшийся при ЭВ метил(2-пиридил)сульфона в растворах ДМФА, распадается до аниона сульфоновой кислоты и радикала пиридина.<sup>195</sup> Последний либо взаимодействует с материалом электрода с образованием «органической амальгамы»  $[Py \cdots Hg_x]_{\text{ads}}^{\cdot}$ , либо реагирует в объеме раствора с исходным соединением с образованием полимера.



При использовании в качестве фонового электролита раствора 70% ДМФА– $H_2O + 0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ LiCl}$  удается выделить пиридин с выходом 65%. Практически его количественный выход наблюдается<sup>195</sup> в водно-этанольных растворах, это позволило рекомендовать электролиз как удобный метод снятия сульфониальной защиты в положении 2 пиридинового цикла.

Авторы статей<sup>192, 193</sup> пришли к выводу, что препаративное ЭВ перхлоратов аллилдиметилсульфония на ртутном катоде в ДМФА, протекающее в две стадии, сопровождается образованием и последующими медленными химическими превращениями РОС. На основе предложенного механизма разработаны методы получения  $\alpha$ -изопреноидов. Предположено, что в отличие от ЭВ на Pt-электроде на ртутном образуются соединения типа  $R_2Hg$  (раствор после электро-

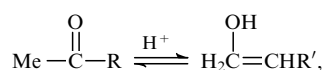
лиза содержал мелкодисперсную ртуть), которые не восстанавливаются в условиях эксперимента. Подобного рода неактивные РОС образуются, например, при ЭВ алкильных эфиров *n*-толуолсульфоновой кислоты.<sup>2</sup>

Механизм электровосстановления РОС, образующихся в результате присоединения солей Hg(II) к алкенам в водно-спиртовых средах непосредственно в электрохимической ячейке<sup>35–37,61,62</sup> (Несмеянов называл их «квазикомплексными соединениями»), достаточно сложен. Согласно данным работ<sup>2,37</sup>, он зависит от pH, состава раствора и других факторов (см., например,<sup>62</sup> и раздел II), поэтому интерпретация экспериментальных кривых затруднена. Так, полярограммы смеси ViOAc–Hg(OAc)<sub>2</sub> в водно-спиртовых (MeOH, EtOH, Pr<sup>n</sup>OH, Pr<sup>i</sup>OH) средах<sup>37</sup> и смеси AlCl<sub>3</sub>–HgX<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O–EtOH) содержат от двух до трех волн в зависимости от природы и концентрации спирта и электролита фона.<sup>37</sup> Первая обратимая волна — диффузионная, вторая — кинетическая и третья — адсорбционная, по мнению авторов статьи<sup>37</sup>, — необратимы. В соответствии с общей схемой электровосстановления R<sub>2</sub>HgX, они предположили, что этим волнам соответствуют следующие процессы: первой волне — восстановление связи Hg–X, второй — восстановление «органической каломели», а третьей — восстановление сольватированного соединения R<sub>2</sub>Hg.

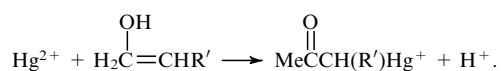
В свою очередь, в исследовании<sup>258</sup> при ЭВ на ртути этил- $\alpha$ -бромфенилацетата (ДМФА, 0.1 моль·л<sup>-1</sup> Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>) обнаружены несколько волн, которые соотнесены с последовательным восстановлением R<sub>2</sub>HgX, R<sub>2</sub>Hg<sup>+</sup> и R<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub> (более вероятно, что две последние волны относились к восстановлению R<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub> или R<sub>2</sub>Hg). Однако на Pt- и Cu-электродах наблюдалась,<sup>258</sup> как и в работах<sup>165,235</sup>, лишь волна электровосстановления RX. При детальном исследовании ЭВ этилениод- и этиленбромгидрина на ртути и Cu методом циклической вольтамперометрии в MeCN получены<sup>259</sup> доказательства промежуточного образования ртутьорганических интермедиатов. Аналогичное справедливо и для электровосстановления 4-иоданизола: отмечено,<sup>260,261</sup> что выход ди(4-анизил)ртути в электролизе при контролируемом потенциале в зависимости от начального потенциала достигает 30–45%.

Нередко РОС образуются при восстановлении кислородсодержащих соединений (эфиров, кислот, спиртов, альдегидов и кетонов и др.) в водных и неводных средах, особенно в кислой среде.<sup>2</sup> Это характерно, например, для алифатических, циклоалифатических и алкиларильных кетонов,<sup>1,2</sup> ацетальдегида,<sup>262</sup> бензальдегида<sup>263</sup> и *n*-метилбензальдегида,<sup>133</sup> а также халконов.<sup>2</sup> В частности, по этой причине серьезно затруднены фотоэмиссионные исследования в кислых растворах (при pH < 4–4.5) карбонильных соединений — ацетофенона<sup>229</sup> и ацетона.<sup>224,233</sup> Протонированный бут-3-ен-2-он при pH < 6.3 восстанавливается в одну одноэлектронную стадию с образованием радикала, который в ходе последующих превращений приводит к Hg(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)Me)<sub>2</sub>.<sup>264</sup>

Кетоны MeC(O)R в кислой среде подвергаются таутомерным кето-енольным превращениям:



а затем реагируют с ионами Hg(II), образуя электрохимически активные комплексы<sup>265</sup> (вероятно, типа упомянутых выше «квазикомплексных соединений»):



Присутствие атома азота в соединении, особенно в содержащем ароматический остаток, обычно облегчает образование РОС: так, при одноэлектронном ЭВ солей арилдиазония выделяются только соли R<sub>2</sub>HgX.<sup>1,2</sup> Целенаправленный синтез (например, получение диарилдисульфидов из тетрафторборатов арилдиазония на ртути в присутствии сероуглерода<sup>256</sup>), однако, может приводить к нежелательным последствиям: хотя ЭВ субстрата на ртути идет быстрее, чем на графите, но вместо нужного продукта образуются РОС.

При электровосстановлении азотсодержащих органических соединений также возможно образование РОС. Авторы статьи<sup>196</sup> обнаружили, что перфторпиперидин на ртутном каплющем электроде, амальгамированной меди и свинце восстанавливается в две одноэлектронные стадии (MeCN, Et<sub>4</sub>NBr), а на серебре, графите и платине — в одну двухэлектронную. При этом разность потенциалов полуволн достигает ~1 В. В работе<sup>196</sup> также установлена убыль массы катода (амальгамированный медный диск) при препаративном ЭВ указанных соединений. Кроме того, качественная реакция полученного на катоде осадка с NH<sub>3</sub> (появление мелкодисперсной ртути) показала наличие в катоде каломели Hg<sub>x</sub>F<sub>x</sub>. Все это дало авторам публикации<sup>196</sup> основание предположить образование ртутьорганического интермедиата.

При электровосстановлении перфторпиперидина в ДМФА не обнаружены РОС, однако перхлорпиперидин и тетрахлорпиперидин образуют наряду с другими продуктами и бис(тетрахлор-4-пиридил)ртуть.<sup>266</sup>

Бромалкилнитрилы BrCR<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CN (R = H, Me, n = 1–3), подобно  $\beta$ -иодпропионитрилу, при восстановлении на ртути (ДМФА, Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>) также взаимодействуют с электродом.<sup>267</sup> Основным продуктом ЭВ как на ртути, так и на Cu является соответствующий нитрил, но на ртутном электроде образуются также димерные и полимерные продукты. По мнению авторов, это связано с прямым участием материала электрода в процессе восстановления.

Сравнительное исследование методами полярографии и циклической вольтамперометрии электрохимических превращений  $\Delta^3$ -1,3,4-тиадиазолинов<sup>245</sup> и спиро[ $\Delta^3$ -1,3,4-тиадиазолин-2,2'-адамантина]<sup>246</sup> на ртутном каплющем электроде и электроде в виде висячей ртутной капли (MeCN; водно-этанольные и водно-ацетонитрильные растворы, pH 1.3–12) показало их существенные различия. Так, при повторном сканировании кроме пиков на циклической вольтамперограмме, соответствующих полярографическим волнам, появляются новые пики. По мнению авторов, они связаны с окислительно-восстановительными реакциями РОС, образующихся в результате взаимодействия продуктов ЭВ 2,5-дигидро-1,3,4-тиадиазолов с материалом электрода. В случае Pt-, Ag- и Cu-электродов новые пики не наблюдаются. В щелочных растворах появляется пик, связанный с ЭВ солей R<sub>2</sub>HgX — продуктов раскрытия спиропиранового цикла.<sup>246</sup> При восстановлении 4-метил-2-нитрофенилгуанидина образуются ртутьсодержащие олигомеры.<sup>268</sup> Инсектицид 1-(6-хлор-3-пиридилметил)-*N*-нитроимидазолидин-2-илиденамин (имидаклоприд) проявляет сильную хемосорбцию на электроде в виде висячей ртутной капли при температуре < (0–10)°C.<sup>269</sup> При восстановлении на ртутном каплющем электроде нитрозо-, азокси- и азобензолов в ДМФА наряду с традиционными пиками появляются новые, связанные с окислительно-восстановительными реакциями продукта взаимодействия адсорбированного на ртути дианиона азобензола с материалом электрода.<sup>197</sup>

Взаимодействия такого рода, особенно если в растворе образуются (или изначально присутствуют) ионы ртути,

могут приводить к образованию не только ковалентной связи С–Hg, но и комплексов деполаризатора (адсорбата) с этими ионами. Вопрос о различиях электрохимического поведения таких структур подробно рассмотрен в работе<sup>105</sup> на примере комплексов Hg(II) с электрохимически неактивными полинуклеотидами Poly(U), с одной стороны, и ковалентно связанных производных Poly(U–Hg)X — с другой. Установлено, что на вольтамперограмме комплекса Hg(II)–Poly(U)<sub>ads</sub> присутствует один широкий пик ЭВ (около –0.7 В), а производные Poly(U–Hg)X (в частности, «слабо меркурированные») подчиняются общему механизму электровосстановления RHgX на ртутном электроде (см. раздел II). Адсорбционное поведение всех этих соединений тоже принципиально различается. Проблема улучшения аналитического обнаружения различных форм ртути практически важна, поскольку обычно методом анодной инверсионной вольтамперометрии определяют лишь общую концентрацию ртути.

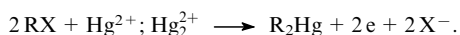
Естественно, весьма сильно различается и электрохимическое поведение ионов ртути и их комплексов с неорганическими анионами и (особенно) с органическими лигандами, в частности аминокислотами и их производными,<sup>270</sup> а также с диэтиленаминопентауксусной,<sup>270, 271</sup> пиколиновой и другими органическими кислотами. Например, с глицином катион Hg<sup>2+</sup> образует набор комплексов — от лабильных до весьма прочных, включающих одну или две молекулы лиганда и восстанавливаемых при существенно различных потенциалах.<sup>270</sup> Такого рода предварительная координация позволяет резко понизить порог аналитического определения ртути.

Обычно образование комплексов ионов ртути с органическим деполаризатором наблюдается при потенциалах больше или равных потенциалу нулевого заряда, а чаще всего при положительных потенциалах, и для веществ, содержащих в своем составе атомы серы,<sup>269, 272, 273</sup> азота,<sup>197, 274</sup> или обоих этих элементов.<sup>245, 246, 252, 253, 275</sup> В основе обычно лежит окислительное взаимодействие деполаризатора (RH) (см.<sup>253, 273</sup>), его радикальной (RH<sup>•</sup>) (см.<sup>246</sup>) или ионной (R<sup>–</sup>) (см.<sup>252, 272, 273</sup>), либо дианионной (R<sup>2–</sup>) (см.<sup>197</sup>) форм с поляризованной ртутью с образованием производных различного строения со связью типа R–Hg(I) или R–Hg(II). Например, при адсорбции в таких условиях тиоцитозина,<sup>275</sup> ксантина, ксантозина,<sup>273</sup> дитиокарбаматов<sup>272</sup> и многих других соединений предполагается образование R<sub>2</sub>Hg, а также производных типа RH–Hg(I) (RH — пентоксифиллин<sup>274</sup>), ассоциатов (например, [AB<sup>2–</sup>Hg<sup>2+</sup>], где AB<sup>2–</sup> — дианион азобензола,<sup>197</sup> лизоцим<sup>243</sup>) или же смеси (SR)<sub>2</sub>Hg и (SR)<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub> в случае цистина,<sup>252</sup> цистеина,<sup>253</sup> спиро[Δ<sup>3</sup>-1,3,4-тиадиазолин-2,2'-адаматана].<sup>246</sup> Как правило, все эти производные обладают достаточно высокой электрохимической активностью, что существенно затрудняет интерпретацию результатов. Детально мы не останавливаемся на этом вопросе, поскольку ЭО ртутьорганических производных (SR)<sub>2</sub>Hg и (SR)<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub> со связью S–Hg выходит за рамки настоящего обзора. Однако, подводя итог сказанному выше, отметим, что в общем виде образование ПОС в анодных и катодных процессах может быть описано следующей схемой:

отрицательно поляризованный электрод



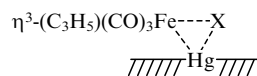
положительно поляризованный электрод



Часто ртутьорганические интермедиаты образуются<sup>1–3, 8, 9</sup> при ЭВ на ртутном электроде других метал-

лоорганических соединений (реакция переметаллирования). Образование ПОС постулировалось (либо прямо наблюдалось) при одноэлектронном ЭВ солей ArPbX<sub>3</sub> (Ar = Ph,<sup>188</sup> *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; X = OAc, OH),<sup>186</sup> Ph<sub>3</sub>Pb<sup>+</sup> (см.<sup>3, 8, 9</sup>), Ph<sub>4</sub>Sb<sup>+</sup> (см.<sup>9</sup>), η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>X (X = Cl, Br, I, SnCl<sub>2</sub>, GeCl<sub>3</sub>),<sup>182</sup> R<sub>n</sub>MX<sub>4–n</sub> (M = Sn, Pb; R = Me, Bu,<sup>276–280</sup> Alk, Neophyl (PhC(Me)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) (см.<sup>187</sup>)). В последнем случае радикал RHg<sup>•</sup>, стабильность которого существенно зависит от природы R, диспропорционирует до электронеактивного соединения (R<sub>2</sub>Sn)<sub>2</sub>Hg. Однако образующиеся по аналогичному механизму соединения (R<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>Hg, (R = Me, Et, Pr) восстанавливаются сразу, присоединяя два электрона.<sup>187</sup> Известно,<sup>172</sup> что адсорбция ДМФА препятствует образованию связи Sn–Hg и указанные выше эффекты проявляются лишь в протогенной среде, например в MeOH. В свою очередь, бирадикал Et<sub>2</sub>Pb<sup>••</sup> — продукт двухэлектронного ЭВ катиона Et<sub>2</sub>Pb<sup>2+</sup>·*n*H<sub>2</sub>O — либо диспропорционирует до Et<sub>4</sub>Pb, либо приводит к Et<sub>2</sub>Hg.<sup>9</sup>

При хемосорбции металлоорганических соединений на ртути (в частности, карбонильных комплексов железа,<sup>182, 183</sup> рутения<sup>184</sup> и др. в безводном ТГФ) также могут образоваться ПОС. Сравнительный анализ электрохимического поведения аллилсодержащих железокарбонильных комплексов типа (η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>3</sub>X (X = Cl, Br, I) на платиновом и ртутном электродах указывает на участие ртути в первой стадии их восстановления, что приводит к ускорению этой стадии по сравнению с процессом на Pt-электроде.<sup>183</sup> По мнению авторов публикации<sup>183</sup>, при адсорбции таких соединений на ртути происходит ее внедрение по связи Fe–X

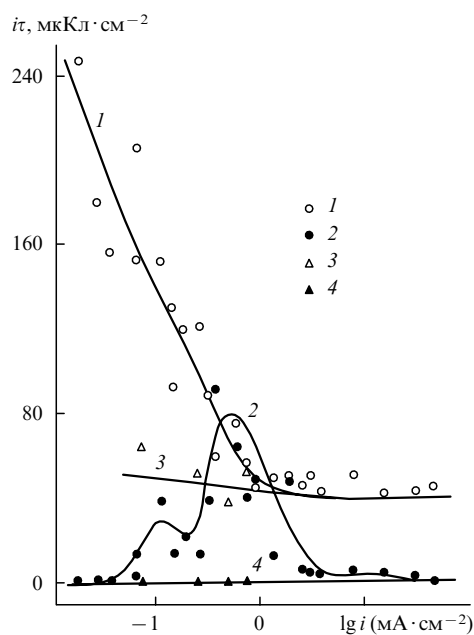


с образованием метастабильного гетерометаллического комплекса (η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>3</sub>HgX), возможно, через стадию образования нестабильной «органической каломели» RHgMX.<sup>107</sup> Конечным продуктом взаимодействия крипторадикала η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub> с материалом электрода является электрохимически неактивное соединение [η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Hg.<sup>182</sup>

Окисление замещенных карбонильных комплексов Fe(CO)<sub>4</sub>L (где L = PPh<sub>3</sub>, AsPh<sub>3</sub>, SbPh<sub>3</sub>) в ацетоне, дихлорметане и MeCN на ртутном электроде протекает через стадию образования «стабилизированных» ртутью катионов типа [HgA]<sup>+</sup> и [A–Hg–Hg–A]<sup>2+</sup> (где A — металлоорганический остаток).<sup>185</sup> Авторы исследований<sup>281, 282</sup> указали на необычное поведение комплексов NiX<sub>2</sub>(RNC)<sub>2</sub> (X = I, Br, Cl; R = 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 4-Br-2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, 2,4-Bu<sub>2</sub>-6-MeC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, 2,4,6-Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>). В случае Pt-электрода они наблюдали пики двухэлектронного квазиобратимого восстановления на циклических вольтамперограммах, тогда как в случае ртутного электрода появлялись пики редокс-превращений интермедиата [Ni(RNC)<sub>2</sub>HgX<sub>2</sub>]. Новый пик в присутствии изоцианидов обусловлен<sup>282</sup> ЭВ новой частицы — [Ni(RNC)<sub>4</sub>HgI<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

Катионы Me<sub>3</sub>Pb<sup>+</sup> (см.<sup>276</sup>), Ph<sub>3</sub>Pb<sup>+</sup> (см.<sup>8</sup>), а также Ph<sub>2</sub>Pb(OAc)<sub>2</sub> быстро реагируют с материалом электрода с образованием ПОС (в последнем случае константа скорости взаимодействия с ртутью составляет 1.55·10<sup>–4</sup> см·с<sup>–1</sup> (см.<sup>188</sup>)). Такое поведение свойственно и органическим халькогенидам — дисульфидам, диселенидам и дителлуридам.<sup>1, 2, 97–101</sup> По этой причине дисульфиды очень легко восстанавливаются на ртутном электроде, но с большим трудом — на платиновом и графитовом. Моноселениды реагируют с ртутью труднее: так, α-карбонилселеноцианаты





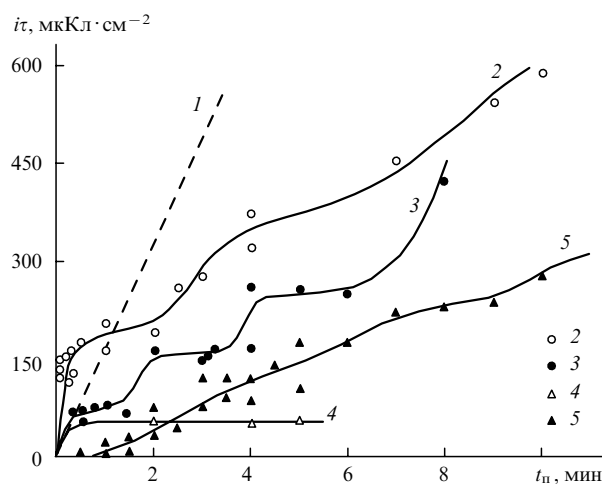
**Рис. 11.** Зависимости длин первой (1, 3) и второй (2, 4) задержек восстановления перфтордифенилртути, полученной микроэлектролизом  $5 \cdot 10^{-5}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  пентафторфенилмеркуробромида от плотности тока в слабощелочной (1, 3) и слабокислой (2, 4) среде.<sup>121</sup>

Фоновые электролиты — водно-спиртовые (10 об.% EtOH) растворы NaOAc. [NaOAc], моль  $\cdot$  л $^{-1}$ : 1, 2 — 0.9; 3, 4 — 2.7.

вместо ожидаемого снятия блокировки исчезает (рис. 11, кривая 4) задержка ЭВ приэлектродной конденсированной фазы перфтордифенилртути,<sup>122</sup> а длина задержки восстановления монослоя перестает зависеть как от  $i$  (кривая 3), так и от времени потенциостатирования  $t_n$  (рис. 12, кривая 4) и уменьшается практически до монослойных значений.

Сходный эффект осложняет также электрохимическое поведение бис(фенилацетиленил)ртути. При невысоких концентрациях AcOH (0.9 моль  $\cdot$  л $^{-1}$  NaOAc, pH 4.4–5.5) задержка ЭВ этого соединения (см. уравнение (7) схемы 1), которая при больших значениях  $i$  является единственной, практически не меняется,<sup>121</sup> а та, что соответствует ЭВ с предшествующим образованием «органической каломели»  $[RnHg_{ads}]_n$  (см. раздел III и работу<sup>113</sup>), исчезает. Эффекты, качественно напоминающие действие кислот,<sup>121</sup> авторы статьи<sup>119</sup> наблюдали в растворах  $C_6F_5HgBr$  на фоне 0.1–1 моль  $\cdot$  л $^{-1}$  KBr. Первая задержка ЭВ приэлектродной фазы перфтордифенилртути, получаемой на электроде из  $C_6F_5HgBr$ , непрерывно сокращалась в ходе эксперимента, а вторая исчезала вскоре после его начала. Причина заключалась в том, что галогенид-ионы (особенно  $Br^-$  и  $I^-$ ) вызывают необратимое сольволитическое расщепление  $R_2Hg$  в водном растворе (см., например,<sup>26</sup>). Известно,<sup>132</sup> что бромдемеркурирование часто протекает с высокими скоростями даже при комнатной температуре (возможно, через стадию образования нестабильных интермедиатов радикальной природы, аналогично случаям, рассмотренным в работах<sup>121, 143, 144, 178</sup>).

Симметричные РОС относительно легко подвергаются кислотному расщеплению,<sup>26</sup> причем ароматические производные легче, чем алифатические, а щелочи, как правило, не разрывают связь C–Hg. В то же время и алифатические, и ароматические соединения  $R_2Hg$  с электроотрицательными



**Рис. 12.** Кривые  $it-t_n$  электровосстановления перфтордифенилртути на первой (2–4) и второй (5) задержках, полученной микроэлектролизом  $5 \cdot 10^{-5}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  пентафторфенилмеркуробромида в потенциостатическом режиме.<sup>121</sup>

1 — расчет по формуле для стационарной диффузии деполаризатора к электроду в виде висячей ртутной капли.<sup>160</sup>  $c_0 \cdot 10^5$ , моль  $\cdot$  л $^{-1}$ : 5 (1, 2, 4, 5) и 4.4 (3);  $i$ : 0.072 (2), 0.115 (3), 0.752 (4) и 0.482 (5) мА  $\cdot$  см $^{-2}$ . Фоновые электролиты — водно-этанольные (10 об.%) растворы NaOAc, pH 8.6 (2, 3, 5) и NaOAc + HOAc, pH 4.2 (4).

заместителями (в частности, фторпроизводными<sup>159</sup>) проявляют высокую устойчивость связи C–Hg к протолизу и действию других электрофильных реагентов.<sup>26</sup> Для таких соединений более характерно взаимодействие с нуклеофилами вследствие высокой чувствительности атома ртути к нуклеофильной атаке.<sup>26</sup> Соли  $RnHgX$ , напротив, подвергаются протолизу значительно труднее  $R_2Hg$ : так,  $PhHgBr$  в присутствии AcOH разлагается крайне медленно,<sup>26</sup> а энергетический барьер для протолиза галогенводородными кислотами по связи Hg–C снижается от 146 (MeHgCl) до 86.6 кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$  (Me<sub>2</sub>Hg).<sup>286</sup> Связь Hg–Cl практически не подвержена ни нуклеофильной, ни электрофильной атаке.<sup>26</sup> Например, при хранении MeHgCl ( $5 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) в растворе HCl с pH 1 в течение недели полярограммы не изменяются.<sup>26, 121</sup>

Как правило, протолиз РОС проводят длительное время и в достаточно жестких условиях (при повышенных температурах, высоких концентрациях кислоты).<sup>26</sup> В системах, описанных в публикации<sup>121</sup>, эффект протолиза наблюдался даже в слабощелочных средах (pH  $\leq$  4.8–5.5) и при комнатной температуре, а после нейтрализации в электрохимической ячейке растворов пентафторфенилмеркуробромида и бис(фенилацетиленил)ртути щелочью картина полностью восстанавливалась, что указывало на отсутствие протолиза этих соединений.

Карбоновые кислоты, как правило, вообще не реагируют с  $RnHgX$ , а связь C–Hg легче разрывается под действием галогенводородных кислот и несколько устойчивее к кислородсодержащим.<sup>26</sup> При электролизе  $C_6F_5HgBr$  авторы работы<sup>121</sup> наблюдали обратную зависимость. (Следует отметить, что и комплексы перфтордифенилртути с галогенид-ионами оказались, по данным работ<sup>119–121</sup>, несколько более лабильными (см. раздел II), чем, например, с  $AcO^-$ .) Координация усиливает поляризацию C–Hg в РОС и тем самым облегчает ее протолиз.<sup>287</sup> Так, в случае Me<sub>2</sub>Hg весьма активным протонирующим агентом оказался H<sub>2</sub>S,



причем комплекс  $[\text{HgMe}_2\text{SH}^-]$  образуется практически безбарьерно.

Вряд ли эффект действия небольших добавок кислот, наблюдавшийся в работе<sup>121</sup>, можно связать с протолизом перфтордифенилртути, так как длина задержки ЭВ в растворах этого соединения не зависит от pH в том же интервале (4.4–9.2). Поэтому данные эффекты были объяснены<sup>121</sup> кислотно-катализируемым протолизом интермедиатов электровосстановления РОС. Такая реакция протекает при ЭВ на ртутном электроде в слабокислых буферных растворах *N*-метилпиридингалогенидов, адамантанов и ряда других соединений, восстанавливающихся через промежуточное образование РОС (см. выше).<sup>143</sup>

Отметим, что среди продуктов ЭВ бензилхлорида на ртути, катализируемого  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})$ , обнаружена дибензилртуть, однако добавление дифенилфосфина (донора протонов) привело к исчезновению РОС в реакционной смеси,<sup>209</sup> что также объясняется кислотно-катализируемой деструкцией ртутьорганических интермедиатов. Для растворов 1-бромбут-2-ена, иод-, бром- и дибромбензолов пики на вольтамперограммах, соответствующие электродным реакциям ртутьорганических интермедиатов, исчезают в присутствии даже такого донора протонов, как фенол.<sup>128, 129</sup> В работе<sup>259</sup> постулируется промотируемое донором протонов ( $\text{AcOH}$ ) разложение металлоорганических интермедиатов  $[\text{AlkNi}^{\text{II}}(\text{salen})]$  при электрокаталитическом восстановлении дигалогенбутанов и галогенгидринов на Hg- и Cu-электродах.

В слабокислых растворах ( $5 \leq \text{pH} \leq 7$ ) электровосстановление 3,6-бис(диметиламино)акридина и 3,6-диамино-10-метилакридинхлорида сопровождается быстрым разложением промежуточно образующихся РОС (по мнению автора статьи<sup>178</sup>, полимеркуридов) и выделением  $\text{H}_2$ . Однако в случае незамещенного акридина оно протекает медленней. Так, на хроноамперограмме этого соединения (если  $c_0 \geq 2 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>) имеются два пика:<sup>174</sup> первый отнесен к ЭВ образующихся РОС из монослоя, а второй — из последующих слоев. При pH 1.17 высота второго пика заметно меньше, чем при pH 4, хотя он полностью не исчезает. В других случаях, например при хемосорбции дифенилселенидов на ртутном электроде, pH (диапазон 4.6–9.1) практически не влияет<sup>97</sup> на образование полислоев РОС.

Возможно, что стабилизация  $[\text{RHg}_{\text{ads}}]_n$  (адсорбированного в монослое интермедиата электровосстановления  $\text{RHgX}$ ) способна замедлить кислотную деструкцию. Отметим, что многие исследователи предполагали наличие такой стабилизации на поверхности ртутного электрода (см., например,<sup>4</sup>). По мнению Виллетта и Петерса,<sup>60</sup> при десорбции с поверхности электрода в объем раствора децилртутные радикалы (как и другие ациклические и алициклические радикалы, содержащие ртуть<sup>171</sup>) очень быстро (в течение  $\leq 10^{-8}$  с) демеркурируются (см. стадию (5) схемы 1). Отметим, что для случая, когда в монослое между  $[\text{RHg}_{\text{ads}}]_n$  и  $\text{R}_2\text{Hg}$  ( $\text{R} = \text{Pr}$ ) устанавливается квазиравновесие (см. стадии (6a), (6b) схемы 1), такая стабилизация доказана на количественном уровне (см. раздел III и работу<sup>124</sup>). Фото-разложение металлоорганических (в частности, свинецорганических) соединений также быстрее протекает в объеме, чем на поверхности Pb-электрода.<sup>233</sup>

Показано,<sup>90</sup> что при адсорбции перфтор-*n*-гексилдиода на поляризованном ртутном электроде ( $\text{DMFA} + \text{LiClO}_4$ ;  $\text{Vn}_4\text{NClO}_4$ ) образуется соль  $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{HgI}$ , при одноэлектронном ЭВ которой получается  $(n\text{-C}_6\text{F}_{13})_2\text{Hg}$ . В свою очередь, на фоне галогенидов ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ;  $\text{Vn}_4\text{NI}$ ) имеет место восстановление  $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{I}$  до  $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{H}$ . Эти результаты объяс-

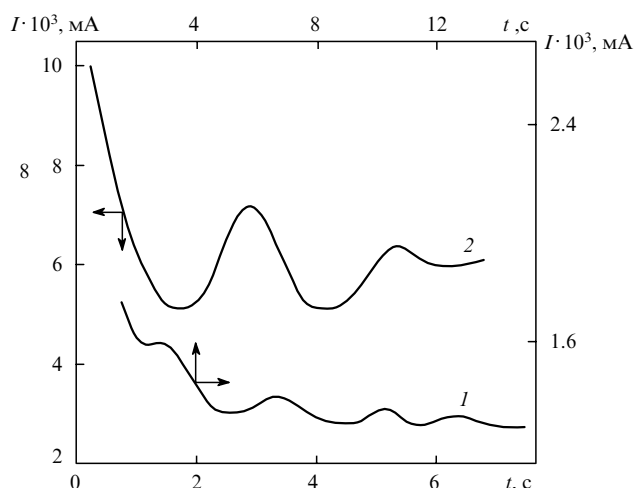
нены<sup>90</sup> различным влиянием адсорбции компонентов системы на механизм ЭВ: если адсорбированные вблизи потенциала нулевого заряда галогенид-ионы вытесняют ртутьорганические интермедиаты за пределы плотной части двойного электрического слоя, то в объеме может происходить их деструкция по описанному выше механизму. С помощью метода скрытых предельных токов показано,<sup>206</sup> что катион  $\text{Li}^+$  тоже (хотя и слабее) влияет на ЭВ хлороформа, как и  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Описанные реакции кислотного разложения ртутных интермедиатов, несомненно, могут осложнить проведение препаративного электролиза. В частности, подкисление раствора вряд ли будет надежным средством интенсификации синтеза соединений  $\text{R}_2\text{Hg}$  из  $\text{RHgX}$ . К тому же следует тщательно подбирать состав электролита, так как на протекание процесса большое влияние оказывает природа аниона фоновой соли. В свою очередь, кислотно-катализируемое разложение РОС в мягких условиях может оказаться эффективным даже для достаточно химически стабильных солей  $\text{RHgX}$ , особенно если R — замещенный арил. Такого рода реакции «электрохимического протодемеркурирования» (или, с учетом данных работы<sup>259</sup>, — «протодеметаллирования») интермедиатов играют заметную роль в химии металлоорганических соединений.

## VI. Адсорбционные и структурные эффекты в электродных реакциях ртутьорганических соединений

Электрохимические превращения  $\text{RHgX}$ ,  $\text{RHgR}'$  ( $\text{R} = \text{R}'$ ;  $\text{R} \neq \text{R}'$ ) нередко сопровождаются различными адсорбционными эффектами, обусловленными высокой адсорбционной активностью многих РОС ( $\text{R}_2\text{Hg}$ ,  $\text{RHgR}'$ ), а также значительными различиями адсорбируемости  $\text{RHgX}$  и ртутьорганических интермедиатов. В первую очередь это касается блокировки поверхности электрода, ведущей к торможению электродных реакций, а также к автоингибированию — деполаризатором (промежуточным либо конечным продуктом его химической реакции с электродом) или образованной продуктами ЭВ нерастворимой пленкой.

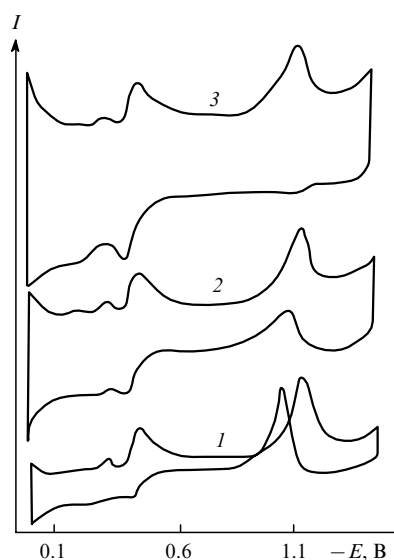
Известно,<sup>52</sup> что продукты первой стадии полярографического восстановления солей  $\text{PhHgX}$  блокируют поверхность электрода. Блокировка выражается в нарушении прямой зависимости предельного тока от концентрации деполаризатора,<sup>52</sup> в появлении максимумов, адсорбционных предволн или последующих волн на поляризационных кривых (обычно при  $c_0 \geq 10^{-3} - 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>) (см.<sup>36, 52, 54, 97-99</sup>) и искажений на кривых  $I-t$  (см.<sup>55, 124, 174</sup>, рис. 13). Блокировка поверхности электрода может также проявляться в виде осциллирующей на второй волне<sup>52</sup> или «обратного» пика на анодной ветви циклической вольтамперограммы.<sup>36, 84, 241, 251</sup> Нередко блокировка приводит к смещению потенциалов электровосстановления  $\text{R}_2\text{Hg}_2$  ( $[\text{RHg}_{\text{ads}}]_n$ ) и  $\text{R}_2\text{Hg}$  к более отрицательным значениям.<sup>111, 192</sup> «Обратные» пики в методе циклической вольтамперометрии являются аналогом полярографического максимума<sup>241</sup> и вызываются адсорбцией интермедиатов электродного процесса, приводящей к движению поверхности ртути. Локализация таких пиков в области потенциалов второй стадии (рис. 14) связана с адсорбцией ртутьорганических интермедиатов.<sup>36, 84, 60</sup> Подобные пики можно наблюдать для растворов органических галогенидов, образующих РОС при ЭВ, например трифенилциано-пропилфосфонийбромид,<sup>251</sup> бромалкилнитрилов<sup>267</sup> или иоддекана.<sup>241</sup> Однако они исчезают с увеличением скорости развертки<sup>241</sup> или в присутствии такого подавителя миниму-



**Рис. 13.** Кривые  $I-t$ , полученные в области потенциалов, соответствующих плато первой волны электровосстановления  $2.2 \cdot 10^{-4}$  (1) и  $7.3 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  (2)  $\text{PrHgOAc}$ .<sup>124</sup> Фоновые электролиты — водно-этанольные (10 об. %  $\text{EtOH}$ ) растворы  $0.9$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$   $\text{NaOAc}$ .

мов, как тритон X-100.<sup>36</sup> Адсорбция интермедиатов  $[\text{RHg}_{\text{ads}}]_n$  может тормозить как первую, так и вторую стадию электровосстановления  $\text{RHgX}$ .<sup>54</sup>

При электросинтезе бис(3,4,5-трибром-2-тиенил)ртути из тетрабромтиофена полная блокировка процесса наступала после образования монослоя. Блокировку снимали<sup>285</sup> введением добавок кислоты ( $\text{HBr}$ ). Однако заполнение монослоя промежуточным либо конечным продуктом, содержащим ртуть, не всегда препятствует электросинтезу,<sup>97,98,117,118</sup> хотя может сопровождаться снижением его скорости (например, как при анодном синтезе алкоксидов ртути<sup>288</sup>). Адсорбированный монослой не влияет на образование фаз



**Рис. 14.** Циклические вольтамперограммы ртутного электрода, полученные в  $2 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  растворе  $\text{MeHgNO}_3$ , содержащем  $0.01$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$   $\text{HClO}_4$ , pH 3.8,<sup>84</sup> при скоростях развертки потенциала  $0.05$  (1),  $0.2$  (2),  $0.5$  (3)  $\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$  (<http://electroanalytical.org/SEACcom/SEACcom-nov88.pdf>).

$[\text{PhSeHg}]$  и  $[\text{PhTeHg}]$ ,<sup>97,98</sup> а также на электродные реакции редокс-пары  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  (см.<sup>97</sup>). В свою очередь, конденсированная фаза  $[\text{PhSeHg}]$  тормозит ЭВ компонентов этой редокс-пары и полностью блокирует их окисление.

С помощью метода кривых  $I-t$  можно установить, протекает ли реакция на блокированной адсорбатом поверхности. Еще Дегран и Лавирон<sup>55</sup> объяснили искажения на кривых  $I-t$  у подножия второй волны ЭВ пиридил- и тиенил-ртути адсорбцией  $\text{R}_2\text{Hg}$  — конечного продукта первой стадии восстановления  $\text{RHgX}$ . Аналогичные результаты получены для солей  $\text{PhHgX}$  (см.<sup>52</sup>) и меркурипроизводных акридина.<sup>174</sup> Авторы исследования<sup>143</sup> показали, что нелинейность начальных участков кривых  $I-t$   $N$ -метил(этил)-пиридиния, хирина и кетопроизводных адамантана также вызвана хемосорбцией интермедиата, содержащего ртуть (см. раздел V). Кривые  $I-t$ , полученные в области потенциалов плато первой волны электровосстановления  $\text{PrHgOAc}$  (см. рис. 13),<sup>124</sup> указывают на диффузию деполаризатора, осложненную тангенциальными движениями ртутной капли.

Данные, полученные методами электрокапиллярных кривых,<sup>36,54,78,79,99</sup> кривых  $I-t$  и дифференциальной емкости,<sup>118</sup> также свидетельствуют о заметной поверхностной активности интермедиатов  $[\text{RHg}_{\text{ads}}]_n$ . Что касается адсорбции самого деполаризатора  $\text{RHgX}$  и конечного продукта его электровосстановления  $\text{RH}$ , то ряд исследователей полагают,<sup>54,79</sup> что при потенциалах до начала первой волны восстановления  $\text{RHgX}$  и на предельном токе второй волны адсорбционный вклад незначителен. Однако заметное снижение поверхностного натяжения или дифференциальной емкости ртути обнаружено в растворах  $\text{MeHgX}$ ,<sup>78</sup>  $\text{EtHgX}$ ,<sup>79</sup>  $\text{PrHgX}$  и  $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgX}$  (см.<sup>118</sup>) как раз при потенциалах до начала первой волны. Для большинства исследованных в работах<sup>109,110,123</sup> солей  $\text{AlkHgX}$  и  $\text{ArHgX}$  степень заполнения поверхности электрода ( $\theta$ ) составляет  $\sim 0.1-0.3$ . Не наблюдается заметного снижения поверхностного натяжения или дифференциальной емкости ртути при потенциалах, более отрицательных, чем потенциалы десорбции  $\text{R}_2\text{Hg}$  и восстановления  $[\text{RHg}_{\text{ads}}]_n$ , что указывает на низкую поверхностную активность углеводородов ( $\text{AlkH}$ ,  $\text{ArH}$ ) — конечных продуктов электровосстановления  $\text{RHgX}$ ,  $\text{Alk}_2\text{Hg}$  и  $\text{Ar}_2\text{Hg}$ .<sup>78</sup>

Если одноэлектронное ЭВ деполаризатора с большей растворимостью  $c_1^*$  (в том числе  $\text{RHgX}$ ) приводит к продукту с меньшей растворимостью  $c_2^*$  (т.е.  $c_1^* > c_2^*$ ), то возможно образование конденсированной приэлектродной фазы. Часто такая фаза состоит<sup>117-119</sup> из продуктов восстановления ( $\text{R}_2\text{Hg}$ ), интермедиатов ( $[\text{RHg}_{\text{ads}}]_n$ ) или их смеси<sup>109,110,124</sup> (при условии, что время жизни этих интермедиатов достаточно велико).<sup>174</sup> Растворимость  $\text{AlkHgX}$  в водно-солевых средах обычно составляет  $10^{-3}-10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  (см.<sup>289</sup>), тогда как для  $[\text{RHg}_{\text{ads}}]_n$  эта величина как минимум на порядок меньше.<sup>124</sup> «Органические каломели» типа  $\text{XHgHg}(\text{X}'\text{HgHg})\text{R}$  (см. раздел III) практически нерастворимы во всех известных растворителях.<sup>173</sup> Диакридиндиртуть<sup>174</sup> и замещенные алкиламиноакридины<sup>178</sup> также нерастворимы в  $\text{EtOH}$ , хлороформе, гексане, ДМФА, эфире. И лишь метилпиридиниевые соли  $\text{MePyHgHgX}$  растворяются во многих органических растворителях.<sup>18</sup>

Очевидно, на кинетику электровосстановления  $\text{RHgX}$  кроме продуктов, адсорбированных на первой стадии, будет влиять и конденсированная фаза. С помощью метода хронопотенциометрии показано,<sup>110,123,124</sup> что в случае  $\text{PrHgOAc}$  при  $c_0 \geq 4 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  приэлектродный слой насыщается  $\text{R}_2\text{Hg}$  и  $[\text{RHg}_{\text{ads}}]_n$ . В результате этого сигналы (задержки), соответствующие как электровосстановлению  $\text{RHgX}$ , так и электроокислению  $[\text{RHg}_{\text{ads}}]_n$  расщеп-

ляются,<sup>110, 124</sup> что аналогично появлению предволны в полярографии. Такие «предзадержки» (или «предпики») в циклической вольтамперометрии<sup>84, 128</sup> адсорбционной природы при электровосстановлении  $RHgX$  наблюдаются довольно часто (см. рис. 14). Наблюдаются они и при ЭВ ионов ртути (например,  $Hg^{2+}$  (см.<sup>270</sup>)): если первый пик ( $\sim 0.1$  В) по природе адсорбционный, то второй (при  $E \leq 0.1$  В) отвечает ЭВ этих ионов, диффундирующих из объема.<sup>270</sup> В случае  $RHgX$  аналогичный пик (как и все остальные) также диффузионный и соответствует окислительно-восстановительным превращениям деполаризатора, находящегося в объеме.

Авторы статьи<sup>108</sup> методами циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрии с реверсом тока обнаружили, что при  $c_0 \geq 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  сигнал ЭВ катиона  $PhHg^+$  расщеплялся на два — адсорбционной (1A) и диффузионной (1B) природы (рис. 15). Реверс тока после (либо в середине) любого из сигналов приводил к появлению анодной задержки, которую с учетом данных работ<sup>109, 110</sup> можно объяснить десорбцией  $Ph_2Hg$ . Отметим, что значения плотности тока, приведенные в статье<sup>108</sup> ( $\leq 1$  мА  $\cdot$  см $^{-2}$ ), слишком малы, чтобы обнаружить окисление  $Ph_2Hg_2$  на электроде,<sup>110</sup> ибо время жизни этой «органической каломели» составляет  $\sim 10^{-4}$  с (см. табл. 1). Скорее всего, образующиеся на задержке 1A радикалы  $PhHg^{\cdot}$  гибнут быстрее с образованием электронеактивной  $Ph_2Hg$ , тогда как на задержке 1B скорость их гибели много меньше (предположение, эквивалентное стабилизации интермедиата поверхностью электрода,<sup>60, 232</sup> см. раздел V).

При достаточно больших токах или длительном потенциостатировании ( $t_n \geq 1-3$  мин) на задержке 1A появлялся минимум глубиной  $\sim 0.05$  В (см. рис. 15), а форма кривой заряжения (как и вольтамперограммы) изменялась; задержки 1A и 1B сливались в одну при потенциалах задержки 1B,<sup>108</sup> что, по нашему мнению, обусловлено изменением структуры приэлектродной конденсированной фазы. Подобного рода изменения структуры, проявляющиеся в необычной форме второго пика электровосстановления  $RHgX$  (меркуроуринидин- и трифосфатов) и указывающие на двумерную нуклеацию, описаны в работе<sup>104</sup>. В качестве примера можно также привести адсорбционное поведение двухпалубных сандвичевых ртутьорганических гетерокомплексов типа  $C_4R_4CoC_5(HgX)_5$ , где  $R = H, COOEt$ ;  $X = SMe, SCOMe$  и др.<sup>290</sup> При их ЭВ в области более положительных потенциалов на ртутном электроде образуется плотный слой с компактной структурой, устойчивость которого обеспечивается высокой адгезией фрагментов  $HgX$

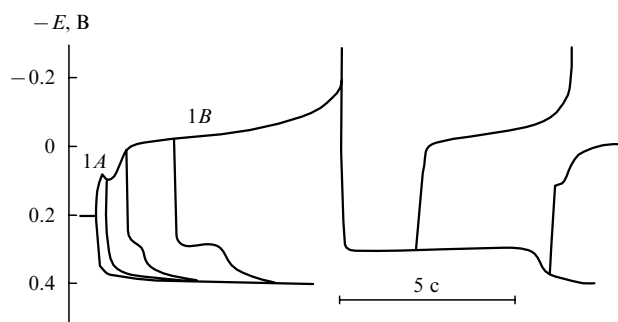
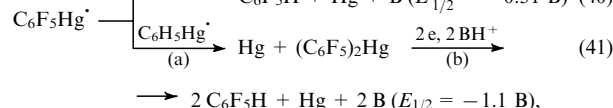
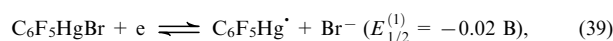


Рис. 15. Хронопотенциограммы ртутного электрода, полученные гальваностатическим методом с реверсом тока в  $8.9 \cdot 10^{-4}$  М растворе  $PhHgOH$ .<sup>108</sup>  $i = 0.1$  мА  $\cdot$  см $^{-2}$ ,  $t_n = 1$  мин.

к поверхности и латеральными взаимодействиями. Образование такого слоя происходит относительно медленно и сопровождается фазовым переходом, а при потенциале меньше потенциала нулевого заряда слой разрушается.

С увеличением  $t_n$  наблюдается симбатный рост вольтамперометрического пика, аналогичного пику 1B, в  $10^{-3}-10^{-4}$  М растворах  $PhHgX$  ( $X = NO_3, OAc$ )<sup>128</sup> и  $n-C_{10}H_{21}HgI$ ;  $n-C_{10}H_{21}Br$  (см.<sup>60</sup>), а также при образовании полислоев меркурополиуринидиновых производных  $Poly(U-Hg)X$ .<sup>105</sup> Последний случай представляет особый интерес. Если  $t_n < 1-2$  с, на вольтамперограмме  $Poly(U-Hg)X$  наблюдается лишь один пик двухэлектронного ЭВ этого соединения. Но если длительность потенциостатирования достигает нескольких минут, при потенциалах на  $\sim 0.4$  В более отрицательных появляется второй пик, который растет с увеличением  $t_n$ , в то время как высота первого пика перестает меняться. По мнению авторов статьи<sup>105</sup>, второй пик связан с восстановлением полислоев деполаризатора, претерпевающего медленные структурные изменения вследствие координационных взаимодействий полиуринидиновых заместителей внутри слоя. Однако восстановлению комплекса  $Hg(II)-Poly(U)_{ads}$  соответствует один широкий пик, величина которого ( $Q$ ) на несколько порядков превышает монослойные значения.

В работе<sup>117</sup> с помощью хронопотенциометрического метода показано, что на первой стадии ЭВ 2-ацетил-5-тиенилмеркуробромида (т.е. при  $E_{1/2}^{(1)} > E_n > E_{1/2}^{(2)}$ ) в потенциостатическом режиме образуется конденсированная фаза малоразвешиваемой бис(2-ацетил-5-тиенил)ртути. Эта фаза восстанавливается вместе с адсорбированным монослоем на единственной задержке, длина которой ( $it$ ) при малых  $i$  увеличивается с уменьшением плотности тока и нелинейно, но практически неограниченно, возрастает с повышением  $t_n$ . Конденсированная фаза перфтордифенилртути, образующаяся при электровосстановлении  $C_6F_5HgBr$  (см.<sup>118</sup>) в тех же условиях по аналогичному механизму (реакция (41a)) (см.<sup>119-121</sup>)



может восстанавливаться (в отличие от конденсированной фазы бис(2-ацетил-5-тиенил)ртути<sup>117</sup>) в одну или две задержки, причём монослой восстанавливается при более положительных потенциалах (см. раздел II). Тот факт, что при  $\theta \rightarrow 1$ , в отличие от многих других подобных случаев, полной блокировки ЭВ перфтордифенилртути не происходит, указывает на образование достаточно рыхлого монослоя (как при ЭВ дифенилдиселенидов<sup>97</sup>).

При малых значениях  $i$  (независимо от концентрации  $C_6F_5HgBr$ ) всегда наблюдается<sup>118, 119</sup> лишь задержка 1 (см. рис. 4), соответствующая совместному восстановлению монослоя и приэлектродной конденсированной фазы. Эта задержка сокращается с повышением  $i$  (кривая 1), а при более отрицательных значениях  $E$  появляется задержка 2 (кривая 2), которая удлиняется с увеличением  $i$ , проходит через максимум и уменьшается до 0. Задержка 1 в этой области токов сокращается примерно до значений, характерных для монослоя и далее от  $i$  уже не зависит. Такие зависимости в

основных деталях сохраняют качественное сходство на фоне большинства неорганических солей.<sup>119, 120</sup>

Задержка ЭВ конденсированной фазы перфтордифенилртути при малых  $i$  так же нелинейно и практически неограниченно возрастает с увеличением  $t_n$  (см. рис. 12, кривые 2, 3, 5), как при ЭВ бис(2-ацетил-5-тиенил)ртути<sup>214</sup>). Однако известны случаи и почти линейной зависимости  $Q - t_n$ , полученной методом циклической вольтамперометрии (комплексы ртути с полиуридиновыми кислотами<sup>105</sup>).

Меркаптиды ртути, образующиеся при адсорбции тиолов RSH (RSH — 1-бензилтетразол-5-тиол,<sup>254</sup> 6-пропил-2-тиоурацил<sup>255</sup>) на Hg-электрод в анодной области, также формируют конденсированную фазу, но при этом монослой восстанавливается при более отрицательных потенциалах.

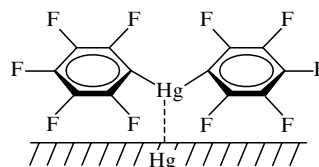
В ряде случаев появляется однородная фаза. Так, при образовании на ртутном электроде органических амальгам типа  $\text{Me}_4\text{P}-\text{Hg}$  и  $\text{Me}_2\text{Py}(\text{Hg}_5)$  вначале формируется их монослой ( $\tau = 43 - 46.5 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$ ), который затем трансформируется в трехмерную структуру.<sup>291</sup>

В электрохимии органических (а особенно металлоорганических) соединений нередки случаи образования труднорастворимых или вообще нерастворимых продуктов ЭВ/ЭО. Поэтому различия растворимостей исходных соединений и продуктов часто используют в промышленном<sup>1, 9</sup> или препаративном<sup>2, 3</sup> электросинтезе металлоорганических соединений. Кроме  $\text{RHgX}$  конденсированные фазы характерны для ртутьсодержащих полимеров, образующихся при восстановлении  $\text{RHal}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,<sup>136</sup>  $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$  (см.<sup>134, 135</sup>)) и соли  $\text{R}_n\text{MX}_{m-n}$  ( $\text{M} = \text{Sn, Ti, Si, Ge, Pb}$  и др.<sup>1-3, 8</sup>). Полностью нерастворимыми в традиционных органических растворителях оказались комплексы алкоксидов/гликолятов Hg(II) с 1,10-фенантролином и 2,2-дипиридилем, синтезированные на «жертвенном» ртутном аноде<sup>292</sup> и имеющие, по мнению авторов, полимерную структуру. Наряду с легкостью выделения конечных продуктов такой способ синтеза<sup>288, 292</sup> характеризуется еще и высокими выходами целевых соединений.

Особенно велики различия в адсорбции продуктов первой стадии ЭВ для органических производных олова: например, если адсорбция  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{HgBr}$  в безводном ДМФА составляет  $\Gamma_\infty \approx 4.1 \cdot 10^{-11} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2}$ , а для интермедиата его электровосстановления ( $[\text{RHg}_{\text{ads}}]_n$ )  $\Gamma_\infty \approx 8.3 \cdot 10^{-10} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2}$  (см.<sup>60</sup>), то в тех же условиях адсорбция радикалов  $\text{R}_2\text{Sn}^{\cdot}$  (или димера  $\text{R}_4\text{Sn}_2$ ) почти на порядок больше, чем  $\text{R}_2\text{SnCl}_2$ , а образующийся неактивный димер (в частности,  $\text{Ph}_6\text{Sn}_2$ , см.<sup>3</sup>) блокирует поверхность электрода вплоть до потенциалов разряда фона.

Для симметричных РОС в общем случае характерна высокая поверхностная активность не только на ртутном, но и на амальгамном электроде, например как для ди( $\beta$ -цианоэтил)ртути на сплавах индия (55 мас.%) с галлием.<sup>116</sup> Кроме упомянутых соединений следует отметить комплексы ртутидиметилдитиокарбамата.<sup>272</sup> Количественно адсорбционную способность характеризует критерий Дамаскина – Стениной – Федорович<sup>293, 294</sup> — сумма  $(\ln B + a)$ , где  $B$  — константа адсорбционного равновесия,  $a$  — константа, названная Фрумкиным «аттракционной постоянной». Этот критерий предложен в работе<sup>293</sup> и широко используется для оценок адсорбционной способности веществ разных классов.<sup>121, 294</sup> Рассматривая адсорбционные характеристики РОС на примере двух характерных соединений, содержащих сильно полярные группы, — перфтордифенилртути<sup>115, 120, 121</sup> и ди( $\beta$ -цианоэтил)ртути,<sup>116, 126</sup> отметим большое значение аттракционной постоянной, равное 1.82 для перфтордифенилртути ( $E = 0 \text{ В}$ ) (см.<sup>120</sup>) и 0.92 для ди( $\beta$ -цианоэтил)ртути ( $E = -0.6 \text{ В}$ ).<sup>126</sup> Эти соединения адсорбируются на электроде плоско, соприкасаясь

между собой только атомами фтора (перфтордифенилртути<sup>118</sup>) либо еще более электроотрицательными цианоэтильными группами (ди( $\beta$ -цианоэтил)ртути),<sup>126</sup> что должно приводить не к притяжению, а к отталкиванию адсорбирующихся молекул. При такой ориентации атомы ртути в молекуле могут взаимодействовать не между собой, а только с материалом электрода — взаимодействие молекула – электрод, или «классическое» парное взаимодействие между молекулами адсорбата, но передающееся через металл электрода.



Поскольку из-за наличия координационно-ненасыщенного атома ртути<sup>11, 14, 154</sup> молекулы  $\text{R}_2\text{Hg}$  способны образовывать комплексы с различными лигандами (см. раздел II), можно ожидать, что при адсорбции такой комплекс разрушается, а атом Hg образует с материалом электрода связь типа координационной.

Вероятно, чем выше электроотрицательность заместителей в молекуле металлоорганического соединения и электроположительность центрального атома металла, тем сильнее могут быть подобного рода взаимодействия.<sup>120, 121</sup> В этом случае на величину  $a$  может влиять и потенциал: с его увеличением электростатическая составляющая взаимодействия металл электрода – металл в молекуле может возрасти (неконгруэнтность изотермы по потенциалу), что наблюдали авторы статьи<sup>126</sup> для ди( $\beta$ -цианоэтил)ртути, где  $a$  меняется от 0.92 до 1.77 в интервале потенциалов  $-(0.6 - 1.3) \text{ В}$ . Вероятно, совокупностью этих факторов (включая и невысокую растворимость перфтордифенилртути<sup>115, 118</sup>) обусловлены<sup>121</sup> аномально высокие значения (14.33) критерия Дамаскина – Стениной – Федорович для этого соединения. Примечательно, что и для гораздо лучше растворимой ди( $\beta$ -цианоэтил)ртути значение этого критерия тоже немаленькое — оно составляет 11.64 вблизи потенциала нулевого заряда.<sup>126</sup>

Таким образом, диапазон слабых взаимодействий в адсорбционном слое, видимо, более широкий,<sup>121</sup> чем было принято считать, и на величину  $a$  могут влиять не только парные взаимодействия.

Адсорбционные характеристики симметричных РОС существенно сказываются и на кинетике их электродных реакций. Так, при ЭВ ди( $\beta$ -цианоэтил)ртути на амальгамах индия<sup>116</sup> значение  $\alpha_n$  плавно снижается от 0.55 до 0.30 при повышении концентрации индия от 0 до 67.8 ат.%. Основная причина такого явления, по мнению авторов публикации<sup>116</sup>, также предположивших образование комплекса  $\text{R}_2\text{Hg}$  с материалом электрода, заключается в пропорциональном снижении коэффициента частичного переноса заряда при адсорбции: чем он больше, тем меньший заряд  $n_a$  переносится на замедленной электрохимической стадии, поскольку зависимость  $\alpha$  от природы электрода маловероятна.

Из зависимостей скорости электронного переноса от адсорбции (т.е. от степени заполнения поверхности электрода) перфтордифенилртути, бис(фенилацетиленил)ртути и ди( $\beta$ -цианоэтил)ртути<sup>114, 116, 119</sup> следует, что реакции ЭВ этих РОС мономолекулярны, их эффективный порядок близок к нулю (вероятно, из-за сильных межмолекулярных взаимодействий в адсорбционном слое). Скорость электронного переноса при  $\theta \rightarrow 1$  чаще всего падает.

Таким образом, ЭВ значительного числа РОС осложняется адсорбционными явлениями, включая образование конденсированных фаз у поверхности электрода, что существенно влияет на кинетику переноса электронов, механизмы и скорости приэлектродных реакций.

## VII. Определение органических и неорганических соединений ртути электрохимическими методами

На ранних этапах развития электрохимии РОС исследования электрохимического поведения этих соединений были обусловлены необходимостью разработки электрохимических методов их анализа — вначале полярографических, затем вольтамперометрических (см., например, <sup>78, 79</sup>). Однако к середине прошлого века стало ясно, что механизм электрохимических превращений ртути содержащих соединений очень сложен, особенно на ртутном электроде. Такое заключение представляется естественным, если принять во внимание многие факторы, влияющие на него, в частности, адсорбцию, кислотно-катализируемые превращения РОС и их интермедиатов, а также кинетику взаимопереходов «органическая каломель» — симметричное соединение  $R_2Hg$ . Их необходимо учитывать при разработке современных электрохимических методов анализа РОС.

Часто возникает необходимость определения (иногда совместного, иногда раздельного) РОС и неорганической ртути ( $Hg_2^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ) (см. Введение), поэтому проблемы их анализа, по всей видимости, следует рассматривать в совокупности. Определению РОС и неорганических производных ртути разными методами (в том числе и электрохимическими <sup>78–88, 270, 271, 295–396</sup>) посвящено огромное число работ,

которое продолжает увеличиваться. Так, по данным авторов статьи <sup>295</sup>, только с 1967 по 1995 г. по этой тематике было опубликовано ~10 000, а за последние 15 лет (с 1995 г. по февраль 2010 г.) — не менее 5000 работ (данные ISI Web of Science (<http://apps.isiknowledge.com>)).

К настоящему времени более эффективными методами определения таких соединений считают (табл. 3) атомно-абсорбционную, люминесцентную либо рентгенофлуоресцентную спектроскопию, масс-спектрометрию и оптическую эмиссионную спектроскопию (с индуктивно-связанной плазмой), нейтронно-активационный анализ, различные виды хроматографии (которые, как отмечено в работе <sup>326</sup>, не очень удобны для определения суммарной концентрации ртути, в отличие от нейтронно-активационного анализа, применяющегося как раз для этой цели <sup>295</sup>). Однако такие методы достаточно трудоемки, требуют дорогостоящего оборудования, а также длительных процедур подготовки проб для анализа. К тому же некоторые из них недостаточно селективны, например спектроскопия <sup>295</sup> (особенно если в образцах присутствуют ионы тяжелых металлов). Поэтому рекомендуется применять некоторые из этих методов в комплексе. Например, газовая хроматография в сочетании с атомно-абсорбционной спектрометрией холодного пара показала высокую эффективность <sup>295</sup> при одновременном определении монометилртути, неорганической ртути, а также их суммарного содержания в биологических объектах (порог определения составил  $6 \cdot 10^{-10}$  и  $13 \cdot 10^{-10}$  г · л<sup>-1</sup> для Hg(II) и монометилртути соответственно).

Многие исследователи полагают, что электроаналитические методы определения РОС <sup>78–88, 301, 323, 327–335</sup> (табл. 4), в том числе при помощи ферментных электродов, <sup>319, 322, 326–331</sup>, сенсоров <sup>298, 331, 332, 376</sup> или в

Таблица 3. Возможности электрохимических и неэлектрохимических методов аналитического определения РОС и Hg(II).

Объект анализа	Метод определения	Порог определения	Область линейности концентрационной зависимости	Ссылки
Hg <sup>2+</sup>	Циклическая вольтамперометрия	4 мкг · л <sup>-1</sup>	10–50 мкг · л <sup>-1</sup>	80
MeHg <sup>+</sup>	То же	10 мкг · л <sup>-1</sup> 2 мкг · л <sup>-1</sup> 4.5 · 10 <sup>-11</sup> моль · л <sup>-1</sup>	10 <sup>-4</sup> –10 <sup>-7</sup> моль · л <sup>-1</sup> (10–250) · 10 <sup>-9</sup> моль · л <sup>-1</sup>	78 80 82
MeHgCl	»	5.6 · 10 <sup>-7</sup> моль · л <sup>-1</sup>	(5–250) · 10 <sup>-6</sup> моль · л <sup>-1</sup>	83
Hg <sup>2+</sup>	Вольтамперометрия	3.2 мкг · л <sup>-1</sup> 0.1 мкг · л <sup>-1</sup>	10–200 мкг · л <sup>-1</sup> 0.5–4.5 мкг · л <sup>-1</sup>	299 300
EtHgCl	Переменно-токовая синусоидальная вольтамперометрия	10 <sup>-7</sup> моль · л <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup> –10 <sup>-7</sup> моль · л <sup>-1</sup>	94
MeHgCl	Инверсионная вольтамперометрия	2 · 10 <sup>-8</sup> моль · л <sup>-1</sup> 0.49 мкг · л <sup>-1</sup> 0.2 мкг · л <sup>-1</sup>	(2–8) · 10 <sup>-7</sup> моль · л <sup>-1</sup>	301 87 88
Hg <sup>2+</sup>	То же	3.4 · 10 <sup>-10</sup> моль · л <sup>-1</sup> 3 · 10 <sup>-12</sup> моль · л <sup>-1</sup> 0.40 мкг · л <sup>-1</sup> 1.5 · 10 <sup>-4</sup> мкг · л <sup>-1</sup> 0.12 мкг · л <sup>-1</sup> 5 · 10 <sup>-11</sup> моль · л <sup>-1</sup> 0.005 мкг · л <sup>-1</sup> 0.06 мкг · л <sup>-1</sup> 0.012 мкг · л <sup>-1</sup>	10 <sup>-8</sup> –10 <sup>-9</sup> моль · л <sup>-1</sup> 3 · 10 <sup>-12</sup> –10 <sup>-8</sup> моль · л <sup>-1</sup> 1–5 мкг · л <sup>-1</sup> 0.01–50 мкг · л <sup>-1</sup> 1–8 мкг · л <sup>-1</sup> (0.2–400) · 10 <sup>-9</sup> моль · л <sup>-1</sup> 0–50 мкг · л <sup>-1</sup> 0.1–250 мкг · л <sup>-1</sup> 0.05–1 мкг · л <sup>-1</sup>	302 303 304 305 306 307 308 309 310
	Дифференциальная импульсная анодная инверсионная вольтамперометрия	1 мкг · л <sup>-1</sup>	5–1000 мкг · л <sup>-1</sup>	311

Таблица 3 (окончание).

Объект анализа	Метод определения	Порог определения	Область линейности концентрационной зависимости	Ссылки	
Hg <sup>2+</sup>	Инверсионная хронопотенциометрия	0.080 мкг · л <sup>-1</sup>	0.02 – 200 мкг · л <sup>-1</sup>	312	
		0.005 мкг · л <sup>-1</sup>	38 – 154 мкг · л <sup>-1</sup>	313	
		10 <sup>-4</sup> мкг · л <sup>-1</sup>	0.005 – 30 мкг · л <sup>-1</sup>	314	
		Инверсионная хронопотенциометрия с кулонометрическим детектированием	1 мкг · л <sup>-1</sup>	1 – 1000 мкг · л <sup>-1</sup>	315
Hg <sup>2+</sup> , PhHgX	Потенциометрия	4 · 10 <sup>-6</sup> моль · л <sup>-1</sup>	1 – 200 мкг · л <sup>-1</sup>	316	
		5 · 10 <sup>-6</sup> моль · л <sup>-1</sup>	(2 – 500) · 10 <sup>-6</sup> моль · л <sup>-1</sup>	317	
Hg <sup>2+</sup>	Потенциометрия с сорбционным концентрированием	10 <sup>-8</sup> моль · л <sup>-1</sup>		318	
Hg <sup>2+</sup> , MeHg <sup>+</sup> , EtHg <sup>+</sup>	Амперометрия на ферментных электродах	2 мкг · л <sup>-1</sup>	2 – 10 мкг · л <sup>-1</sup>	319	
		Колориметрия	1 мкг · л <sup>-1</sup>	—	295
		Ферментативные методы <sup>a</sup>	3 · 10 <sup>-6</sup> мкг · л <sup>-1</sup>	0.6 – 5 · 10 <sup>4</sup> мкг · л <sup>-1</sup>	297
PhHg <sup>+</sup> , MeHg <sup>+</sup>	Атомно-абсорбционная спектрометрия холодного пара	0.001 – 0.0001 мкг · л <sup>-1</sup>		295	
Hg <sup>2+</sup>	То же	0.08 – 0.11 мкг · л <sup>-1</sup>		303	
		5 · 10 <sup>-5</sup> мкг · л <sup>-1</sup>	5 – 40 мкг · л <sup>-1</sup>	303	
		0.01 мкг · л <sup>-1</sup>		303	
		0.008 – 0.012 мкг · л <sup>-1</sup>		310	
	Атомно-абсорбционная спектрометрия холодного пара с детектированием методом инверсионной вольтамперометрии	Флуоресцентная спектроскопия	6.23 · 10 <sup>-11</sup> моль · л <sup>-1</sup>		320
			(1 – 2) · 10 <sup>-6</sup> мкг · л <sup>-1</sup>		295
			(2 – 5) · 10 <sup>-5</sup> мкг · л <sup>-1</sup>		310
			0.080 мкг · л <sup>-1</sup>	0.2 – 6.2 мкг · л <sup>-1</sup>	303
MeHg <sup>+</sup> , Et <sub>2</sub> Hg	Атомно-адсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией	5 · 10 <sup>-5</sup> мкг · л <sup>-1</sup>		295	
Hg <sup>2+</sup>	То же	0.2 мкг · л <sup>-1</sup>	25 – 200 мкг · л <sup>-1</sup>	303	
		1.1 · 10 <sup>-4</sup> мкг · л <sup>-1</sup>		295	
		1.39 мкг · л <sup>-1</sup>		303	
	Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой	0.5 – 4 мкг · л <sup>-1</sup>	10 – 1000 мкг · л <sup>-1</sup>	295	
		10 мкг · л <sup>-1</sup>		303	
	Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой	3 мкг · л <sup>-1</sup>	5 – 20 мкг · л <sup>-1</sup>	303	
		0.008 мкг · л <sup>-1</sup>		295	
Нейтронно-активационный анализ	1 мкг · л <sup>-1</sup>		303		
MeHgCl, EtHgCl, PhHgCl	Жидкостная хроматография высокого разрешения	0.070 – 0.095 мкг · л <sup>-1</sup>		295	
Hg <sup>2+</sup>	То же	0.0035 мкг · л <sup>-1</sup>		295	
		Me, PhHg <sup>+</sup>	»	0.0019 – 0.0025 мкг · л <sup>-1</sup>	295
MeHgCl, EtHgCl, PhHgCl	Жидкостная хроматография высокого разрешения с вольтамперометрическим детектированием	4 · 10 <sup>-5</sup> мкг · л <sup>-1</sup>		295	
Hg <sup>2+</sup> ; MeHgCl, EtHgCl, PhHgCl	То же	(8 – 19) · 10 <sup>-7</sup> мкг · л <sup>-1</sup>		295	
		»	1.2 – 1.8 мкг · л <sup>-1</sup>	2 – 1000 мкг · л <sup>-1</sup>	321
MeHgCl	»	5 · 10 <sup>-8</sup> моль · л <sup>-1</sup>	10 – 120 мкг · л <sup>-1</sup>	322	
Hg <sup>2+</sup> ; MeHgCl, EtHgCl, PhHg <sup>+</sup>	»	8 – 10 мкг · л <sup>-1</sup>	20 – 1000 мкг · л <sup>-1</sup>	323	
MeHgCl, EtHgCl, PhHgCl	Газовая хроматография	1 мкг · л <sup>-1</sup>		295	
MeHg <sup>+</sup>	Газовая хроматография с атомно-абсорбционной спектрометрией	10 <sup>-4</sup> мкг · л <sup>-1</sup>		295	
		5 · 10 <sup>-5</sup> мкг · л <sup>-1</sup>		295	
		Капиллярный электрофорез с амперометрическим детектированием	3 мкг · л <sup>-1</sup>		324
		0.4 мкг · л <sup>-1</sup>	0.5 – 50 мкг · л <sup>-1</sup>	325	
Hg <sup>2+</sup>	То же	0.1 мкг · л <sup>-1</sup>	0.2 – 100 мкг · л <sup>-1</sup>	324	
		0.005 мкг · л <sup>-1</sup>	0.01 – 1 мкг · л <sup>-1</sup>	325	

<sup>a</sup> В качестве фермента использовали пероксидазу хрена.

**Таблица 4.** Результаты электрохимического анализа органических и неорганических соединений одно- и двухвалентной ртути.

Объект анализа	Метод определения	Состав раствора; оптимальные условия и возможности анализа; мешающие примеси	Электрод/модифицирующий агент	Порог определения; точность	Область линейности концентрационной зависимости	Ссылки
Монометил-ртуть	ДИ-Полярография, ЦВА	0.1 моль · л <sup>-1</sup> HClO <sub>4</sub>	ВРКЭ	10 мкг · л <sup>-1</sup> (5 · 10 <sup>-8</sup> моль · л <sup>-1</sup> )	10 <sup>-4</sup> – 10 <sup>-7</sup> моль · л <sup>-1</sup>	78
EtHgCl	Полярография, синусоидальная переменного тока ВА	0.1 моль · л <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> ; буфер Бриттона – Робинсона; раздельное определение EtHgCl и PhHgCl	РКЭ, ВРКЭ	10 <sup>-7</sup> моль · л <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup> – 10 <sup>-7</sup> моль · л <sup>-1</sup>	94
Hg <sup>2+</sup>	ВА	HNO <sub>3</sub> ; 1 моль · л <sup>-1</sup> HCl	Au-ультрамикро-электрод	3.2 мкг · л <sup>-1</sup> (1.6 · 10 <sup>-9</sup> моль · л <sup>-1</sup> )	10 – 200 мкг · л <sup>-1</sup> (10 <sup>-8</sup> – 10 <sup>-6</sup> моль · л <sup>-1</sup> )	299
		0.05 моль · л <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; KI; As <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> (2:1) не мешают определению	SPAgE	0.1 мкг · л <sup>-1</sup>	0.5 – 4.5 мкг · л <sup>-1</sup>	300
Hg <sup>2+</sup> , MeHg <sup>+</sup>	ЦВА	0.01 моль · л <sup>-1</sup> KNO <sub>3</sub> , 1 и 0.1 моль · л <sup>-1</sup> HCl; HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; pH 2 – 8; Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> не мешают раздельному определению компонентов (Hg <sup>2+</sup> , MeHg <sup>+</sup> , EtHg <sup>+</sup> , PhHg <sup>+</sup> )	Углеродная паста/ тиоловая смола Duolite GT-73 (30%)	4 мкг · л <sup>-1</sup> ; 6 – 10% (Hg <sup>+</sup> ) 2 мкг · л <sup>-1</sup> (MeHg <sup>+</sup> )	10 – 50 мкг · л <sup>-1</sup> (Hg <sup>+</sup> ) –	80 80
Hg <sup>2+</sup>	ЦВА, амперометрия	pH 2 – 9; Ag <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> не мешают определению, а Cu <sup>2+</sup> — при менее чем в 10-кратном избытке	Pt	1.4 · 10 <sup>-8</sup> моль · л <sup>-1</sup> ; 2.2%	2 · 10 <sup>-8</sup> – 3 · 10 <sup>-6</sup> моль · л <sup>-1</sup>	336
MeHg <sup>+</sup>	ЦВА (одно- и многоимпульсная), квадратно-волновая ВА	0.01 моль · л <sup>-1</sup> HClO <sub>4</sub> + 0.2% HCl + 5%-ный ацетатный буфер	СУ, углеродная паста/Nafion <sup>®</sup>	4.5 · 10 <sup>-11</sup> моль · л <sup>-1</sup>	(102 – 50) · 10 <sup>-9</sup> моль · л <sup>-1</sup>	82
Тиомерсал	ЦВА, ВДЭ	Ацетатный буфер (0.1 моль · л <sup>-1</sup> ), pH 4;	СУ	9 мкг · л <sup>-1</sup> ; 2 – 5%	50 – 100 мкг · л <sup>-1</sup>	81
Hg <sup>2+</sup>	ВА, квадратно-волновая и ДИ ВА	0.05 моль · л <sup>-1</sup> HClO <sub>4</sub> ; 0.01 моль · л <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> , pH 2; Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , ЭДТА (< 10 <sup>-6</sup> моль · л <sup>-1</sup> ), Cl <sup>-</sup> (< 10 <sup>-4</sup> моль · л <sup>-1</sup> ) не мешают определению	Pt	(1 – 1.2) · 10 <sup>-8</sup> моль · л <sup>-1</sup> ; 6 – 7%	5 · 10 <sup>-7</sup> – 4 · 10 <sup>-8</sup> моль · л <sup>-1</sup>	337
		0.2 моль · л <sup>-1</sup> NaCl (KCl, LiClO <sub>4</sub> , NaOAc); буфер Бриттона – Робинсона, pH 2 (2 – 8); Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> в 10-кратном избытке не мешают определению	Углеродная паста/ криптофикс, бентонит, C18	0.12 мкг · л <sup>-1</sup> ; 1.7%	0.16 – 0.4 мкг · л <sup>-1</sup>	338
MeHgCl	Высокоскоростная ЦВА	1 моль · л <sup>-1</sup> HCl; 10-кратный избыток Hg <sup>2+</sup> не мешает определению	Тонкий слой Hg на Pt	5.6 · 10 <sup>-7</sup> моль · л <sup>-1</sup> ; 3 – 10%	(5 – 250) · 10 <sup>-6</sup> моль · л <sup>-1</sup>	83
	То же	0.1 моль · л <sup>-1</sup> HCl	Тонкий слой Hg на углеродном волокне		75 – 300 мкг · л <sup>-1</sup>	85
	Высокоскоростная ЦВА, ВДЭ	0.1 моль · л <sup>-1</sup> HCl или NaCNS; Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> и Cl <sup>-</sup> (< 0.5 моль · л <sup>-1</sup> ) не мешают определению, Pb <sup>2+</sup> частично ингибирует ЭВ MeHg <sup>+</sup>	Тонкий слой Hg на СУ, углеродном волокне или Pt	< 10 <sup>-9</sup> моль · л <sup>-1</sup> ; 3 – 10%	(1 – 100) · 10 <sup>-9</sup> моль · л <sup>-1</sup>	86

Таблица 4 (продолжение).

Объект анализа	Метод определения	Состав раствора; оптимальные условия и возможности анализа; мешающие примеси	Электрод/модифицирующий агент	Порог определения; точность	Область линейности концентрационной зависимости	Ссылки
MeHgCl	ДИА ИВА	0.1 моль · л <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> , 0.1 моль · л <sup>-1</sup> NaNO <sub>3</sub> ; pH 1–11; избыток Hg <sup>2+</sup> не мешает определению	~2 Монослоя Au на СУ-подложке	2 · 10 <sup>-8</sup> моль · л <sup>-1</sup>	(2–8) · 10 <sup>-7</sup> моль · л <sup>-1</sup>	301
Hg <sup>2+</sup>	То же	0.1 моль · л <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> , 0.1 моль · л <sup>-1</sup> NaNO <sub>3</sub> ; pH 1–11; K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> не мешают определению	Углеродная паста	5 · 10 <sup>-9</sup> моль · л <sup>-1</sup>	2 · 10 <sup>-6</sup> –8 · 10 <sup>-9</sup> моль · л <sup>-1</sup>	298, 327
		0.1 моль · л <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> , 0.02 моль · л <sup>-1</sup> KCl; AuCl <sub>3</sub> ; осаждение Au <i>in situ</i>	Au-Пленка на углеродной пасте	0.05 мкг · л <sup>-1</sup> (2.5 · 10 <sup>-10</sup> моль · л <sup>-1</sup> )	0.2–50 мкг · л <sup>-1</sup> (10 <sup>-9</sup> –2.5 · 10 <sup>-7</sup> моль · л <sup>-1</sup> )	339
		0.1 моль · л <sup>-1</sup> HCl + 0.02 моль · л <sup>-1</sup> KI	Многостенные углеродные нанотрубки на СУ	2 · 10 <sup>-10</sup> моль · л <sup>-1</sup> ; 6%	8 · 10 <sup>-10</sup> –5 · 10 <sup>-7</sup> моль · л <sup>-1</sup>	340
		0.1 моль · л <sup>-1</sup> HClO <sub>4</sub> + 3 · 10 <sup>-3</sup> моль · л <sup>-1</sup> HCl; Cu <sup>2+</sup> и Pb <sup>2+</sup> (< 30 мкг · л <sup>-1</sup> ) не мешают определению	Au-Пленка	0.12 мкг · л <sup>-1</sup> ; < 5%	1–8 мкг · л <sup>-1</sup>	306
		0.1 моль · л <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.01 моль · л <sup>-1</sup> HCl	СУ/каликсарен	0.04 мкг · л <sup>-1</sup> (~2 · 10 <sup>-10</sup> моль · л <sup>-1</sup> )	0.07–40 мкг · л <sup>-1</sup>	341
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	ДИА ИВА, ВА, ЦВА	0.1 моль · л <sup>-1</sup> NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , NaCl, Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , NaNO <sub>3</sub> , NaI, HOAc, лимонная и винная кислоты; pH 1–6; Hg <sup>2+</sup> , Me и Et <sub>2</sub> Hg не мешают определению	Углеродная паста/ SWy-2 <sup>a</sup>	10 <sup>-10</sup> моль · л <sup>-1</sup> ; 2.6%	10 <sup>-9</sup> –5 · 10 <sup>-7</sup> моль · л <sup>-1</sup>	342
		0.01 моль · л <sup>-1</sup> KCl + 0.02 моль · л <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; pH < 5	SPCE/pcPVP <sup>b</sup>	0.003 мкг · л <sup>-1</sup>	0.025–0.15 мкг · л <sup>-1</sup>	343
		0.1 моль · л <sup>-1</sup> ацетатный буфер, pH 5; Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ti <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> не мешают определению	СУ/TP <sup>c</sup>	2 · 10 <sup>-6</sup> моль · л <sup>-1</sup> (ВА), 8 · 10 <sup>-8</sup> моль · л <sup>-1</sup> (ДИА ИВА)	10 <sup>-6</sup> –2 · 10 <sup>-7</sup> моль · л <sup>-1</sup>	344
Hg <sup>2+</sup>	То же	0.5 моль · л <sup>-1</sup> NaCl + 0.1 моль · л <sup>-1</sup> ацетатный буфер, pH 4.5; 1000-кратный избыток Cu <sup>2+</sup> не мешает определению	SPCE/смола Sumichelate Q10R	1.2 · 10 <sup>-11</sup> моль · л <sup>-1</sup>	(1–10) · 10 <sup>-9</sup> моль · л <sup>-1</sup>	345
		(0.01–1) моль · л <sup>-1</sup> NaCNS; pH 3.4–3.8	СУ	5 · 10 <sup>-14</sup> моль · л <sup>-1</sup>	5 · 10 <sup>-14</sup> –3 · 10 <sup>-13</sup> мкг · л <sup>-1</sup>	346
		0.1 моль · л <sup>-1</sup> HCl	Au-Ультрамикро-электрод на Ir	0.5 мкг · л <sup>-1</sup>	10–180 мкг · л <sup>-1</sup>	347
		0.1 моль · л <sup>-1</sup> HClO <sub>4</sub> + 0.0025 моль · л <sup>-1</sup> HCl	Au	0.05 мкг · л <sup>-1</sup>	1–20 мкг · л <sup>-1</sup>	348
		0.1 моль · л <sup>-1</sup> HClO <sub>4</sub> + (2.5–5.0) · 10 <sup>-3</sup> моль · л <sup>-1</sup> HCl + (2–5) · 10 <sup>-7</sup> моль · л <sup>-1</sup> HAuCl <sub>4</sub>	Углеродное волокно УМВ-30	5 · 10 <sup>-10</sup> моль · л <sup>-1</sup>	10 <sup>-10</sup> –10 <sup>-7</sup> моль · л <sup>-1</sup>	349
NaClO <sub>4</sub> , Ag <sup>+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> не мешают определению	Pt/PVF <sup>+</sup> (см. <sup>d</sup> )	5 · 10 <sup>-10</sup> моль · л <sup>-1</sup> ; 6%	—	350		
0.1 моль · л <sup>-1</sup> HClO <sub>4</sub> + 0.03 моль · л <sup>-1</sup> HCl; Ag <sup>+</sup> в 10-кратном, Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Au <sup>3+</sup> , Pt <sup>4+</sup> в 1000-кратном избытке не мешают определению	Au-Пленка на СУ, графите	0.46 мкг · л <sup>-1</sup> ; 6%	0.8–32 мкг · л <sup>-1</sup> (10 <sup>-9</sup> –4 · 10 <sup>-8</sup> моль · л <sup>-1</sup> )	351		



Таблица 4 (продолжение).

Объект анализа	Метод определения	Состав раствора; оптимальные условия и возможности анализа; мешающие примеси	Электрод/модифицирующий агент	Порог определения; точность	Область линейности концентрационной зависимости	Ссылки
Hg <sup>2+</sup>	ДИА ИВА, ВА, ЦВА	0.1 моль · л <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.004 моль · л <sup>-1</sup> HCl; pH 1; Tl <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Sn <sup>4+</sup> , V <sup>5+</sup> , Mo <sup>6+</sup> в 1000-кратном избытке не мешают определению	Углеродная паста/ Au(III) – L <sup>e</sup>	0.005 мкг · л <sup>-1</sup>	0 – 50 мкг · л <sup>-1</sup>	308
		1 моль · л <sup>-1</sup> KCl, KNO <sub>3</sub> ; pH 1	Пленка алмаза, допированного бором	5 · 10 <sup>-11</sup> моль · л <sup>-1</sup>	5 – 5000 мкг · л <sup>-1</sup>	352
	ДИА ИВА, ЦВА, импеданс	NaCl, KCl, LiClO <sub>4</sub> , NaOAc; буфер Бриттона – Робинсона, pH 2 (2 – 10); Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> в 10-кратном избытке не мешают определению	Углеродная паста/ C18, пиррол, 3-метилтиофен <sup>f</sup>	10 мкг · л <sup>-1</sup>	0.07 – 0.42 мкг · л <sup>-1</sup>	353
		1 моль · л <sup>-1</sup> NaClO <sub>4</sub> ; pH 7.2; Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> в 200-кратном избытке не мешают определению	Au/олигонуклеотиды <sup>g</sup>	6 · 10 <sup>-11</sup> моль · л <sup>-1</sup> ; 5.3%	(0.2 – 1) · 10 <sup>-9</sup> моль · л <sup>-1</sup>	354
	ДИА ИВА, ЦВА, ВДЭ	0.5 моль · л <sup>-1</sup> NaCl + 0.01 моль · л <sup>-1</sup> HCl	СУ/иономер Tosflex <sup>®</sup> (см. <sup>h</sup> )	1.7 · 10 <sup>-11</sup> моль · л <sup>-1</sup>	10 <sup>-11</sup> – 10 <sup>-8</sup> моль · л <sup>-1</sup>	355
	ИВА, ЦВА	0.2 моль · л <sup>-1</sup> NaOAc; pH 7 – 7.5; 0.12 моль · л <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	Углеродная паста/ Cation A <sup>i</sup>	2 мкг · л <sup>-1</sup> ; 2.68%	0.1 – 20 мкг · л <sup>-1</sup>	356
	ИВА	Высокая селективность определения достигается даже при большом избытке катионов других металлов 1 моль · л <sup>-1</sup> HCl	Углеродная паста, SPCE/полимер <sup>j</sup>	5 · 10 <sup>-10</sup> моль · л <sup>-1</sup>	–	357
			SPCE/сополимер <sup>k</sup>	–	10 <sup>-9</sup> – 10 <sup>-6</sup> моль · л <sup>-1</sup>	358
	ИВА в постоянно- и переменнo-токовом режимах	1 моль · л <sup>-1</sup> HClO <sub>4</sub> + 0.1 моль · л <sup>-1</sup> HCl	Au- и Au-Графитовые пленочные ВДЭ	–	10 <sup>-8</sup> – 1.5 · 10 <sup>-7</sup> моль · л <sup>-1</sup>	359
	ИВА, квадратно-волновая переменнo-токовая ВА	0.1 моль · л <sup>-1</sup> HClO <sub>4</sub> + 2.5 · 10 <sup>-3</sup> моль · л <sup>-1</sup> HCl; 200-кратный избыток Cu <sup>2+</sup> не мешает определению, а мешают Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CNS <sup>-</sup> , CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , ЭДТА	Au-ВДЭ	–	5 – 50 мкг · л <sup>-1</sup>	360
ИВА с синусоидальной разверткой напряжения	0.1 моль · л <sup>-1</sup> HClO <sub>4</sub>	Au-ВДЭ	2 · 10 <sup>-9</sup> моль · л <sup>-1</sup>	0.02 – 0.12 мкг · л <sup>-1</sup>	361	
MeHgCl	ИВА	Ацетатный (pH 4.6 и 6.1) и аммиачный (pH 8.5) буферы; 0.1 моль · л <sup>-1</sup> HClO <sub>4</sub> + 0.003 моль · л <sup>-1</sup> HCl	Au-Пленка	0.49 мкг · л <sup>-1</sup> (2.3 · 10 <sup>-9</sup> моль · л <sup>-1</sup> )	2.3 · 10 <sup>-9</sup> – 10 <sup>-7</sup> моль · л <sup>-1</sup>	87
		0.005 моль · л <sup>-1</sup> NaCl pH 1; осаждение Au на СУ <i>in situ</i>	Наночастицы Au на СУ	0.2 мкг · л <sup>-1</sup>	0.6 – 10 мкг · л <sup>-1</sup>	88

Таблица 4 (продолжение).

Объект анализа	Метод определения	Состав раствора; оптимальные условия и возможности анализа; мешающие примеси	Электрод/модифицирующий агент	Порог определения; точность	Область линейности концентрационной зависимости	Ссылки
Hg <sup>2+</sup>	ИВА	0.035 моль·л <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.002 моль·л <sup>-1</sup> KCl; мешают Fe <sup>3+</sup> и I <sup>-</sup> ; Cu <sup>2+</sup> (> 100-кратного избытка), Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> (> 0.02 моль·л <sup>-1</sup> )	Углерод, Au	0.02 мкг·л <sup>-1</sup>	0.1–4.5 мкг·л <sup>-1</sup>	362
		0.1 моль·л <sup>-1</sup> HClO <sub>4</sub> ; 0.1 моль·л <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	СУ, углеродные нанотрубки/наночастицы Au	0.06 мкг·л <sup>-1</sup> (3·10 <sup>-10</sup> моль·л <sup>-1</sup> ); 1.84%	5·10 <sup>-10</sup> –1.25·10 <sup>-6</sup> моль·л <sup>-1</sup>	309
		Морская вода + 0.01 моль·л <sup>-1</sup> HCl; В(ОН) <sub>4</sub> , I <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , особенно Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , следует удалять предварительной обработкой	Au-Микропроволока	6·10 <sup>-12</sup> моль·л <sup>-1</sup>	—	363
		0.01 моль·л <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> + 0.01 моль·л <sup>-1</sup> NaCl; Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup> не мешают определению; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (> 0.05 моль·л <sup>-1</sup> ) уменьшают сигнал	Au-ВДЭ	5·10 <sup>-11</sup> моль·л <sup>-1</sup>	(0.2–400)·10 <sup>-9</sup> моль·л <sup>-1</sup>	307
		0.2 моль·л <sup>-1</sup> KNO <sub>3</sub>	Углеродная паста/ силикагель <sup>1</sup>	8·10 <sup>-9</sup> моль·л <sup>-1</sup> ; 3–5%	(20–400)·10 <sup>-9</sup> моль·л <sup>-1</sup>	364
		0.15–0.8 моль·л <sup>-1</sup> NaCl, NaClO <sub>4</sub> ; pH 3–12; Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> в 100-кратном избытке не мешают определению; влияет Cu <sup>2+</sup>	СУ/полимерная пленка/ полиамины <sup>m</sup>	2·10 <sup>-11</sup> моль·л <sup>-1</sup>	(0.1–1)·10 <sup>-9</sup> моль·л <sup>-1</sup>	365
		1 моль·л <sup>-1</sup> KCl, pH 2	СУ/пленка кремнезема <sup>n</sup>	4.3·10 <sup>-9</sup> моль·л <sup>-1</sup>	(1–10)·10 <sup>-8</sup> моль·л <sup>-1</sup>	366
		pH 3; совместное определение Hg <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	Углеродная паста/ SBA-15 <sup>o</sup>	4·10 <sup>-7</sup> моль·л <sup>-1</sup>	(2–10)·10 <sup>-6</sup> моль·л <sup>-1</sup>	367
		0.03 моль·л <sup>-1</sup> KCl + 0.04 моль·л <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> , pH 1.5; Ni <sup>2+</sup> и Cd <sup>2+</sup> не мешают определению	Pt/пленка PЗНТ <sup>p</sup>	5 мкг·л <sup>-1</sup> ; 1.3%	—	368
		1 моль·л <sup>-1</sup> HClO <sub>4</sub> + 0.35 моль·л <sup>-1</sup> HCl	Au-Пленка	3·10 <sup>-12</sup> моль·л <sup>-1</sup>	3·10 <sup>-12</sup> –10 <sup>-8</sup> моль·л <sup>-1</sup>	303
		Осаждение Au на СУ <i>in situ</i>	Наночастицы Au на СУ	1.5·10 <sup>-4</sup> мкг·л <sup>-1</sup>	0.01–50 мкг·л <sup>-1</sup>	305
		0.1 моль·л <sup>-1</sup> HCl pH 1	Графит/антипирин <sup>q</sup>	0.012 мкг·л <sup>-1</sup>	0.05–1 мкг·л <sup>-1</sup>	310
		0.05–0.1 моль·л <sup>-1</sup> KNO <sub>3</sub> , 0.1 моль·л <sup>-1</sup> KCl; pH 2–3	СУ, графит, углеродная паста/полимеры <sup>r</sup>	(0.85–1.1)·10 <sup>-6</sup> моль·л <sup>-1</sup> ; 10%	10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-5</sup> моль·л <sup>-1</sup>	369
		Буфер Бриттона–Робинсона, pH 2.56	Au, СУ/полимер <sup>s</sup>	4.4·10 <sup>-11</sup> моль·л <sup>-1</sup>	1.1·(10 <sup>-10</sup> –10 <sup>-7</sup> ) моль·л <sup>-1</sup>	370
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Катодная ИВА с амперометрическим детектированием	Осаждение пленки оксида иридия из насыщенных щелочных растворов Ir(III)	Алмаз, допированный бором/оксидом иридия	3.2·10 <sup>-9</sup> моль·л <sup>-1</sup>	5·(10 <sup>-9</sup> –10 <sup>-6</sup> ) моль·л <sup>-1</sup>	371

Таблица 4 (окончание).

Объект анализа	Метод определения	Состав раствора; оптимальные условия и возможности анализа; мешающие примеси	Электрод/модифицирующий агент	Порог определения; точность	Область линейности концентрационной зависимости	Ссылки
Hg <sup>2+</sup>	Катодная ИВА с амперометрическим детектированием, ДИА и квадратно-волновая анодная ИВА	0.06 моль · л <sup>-1</sup> HCl, 0.05 моль · л <sup>-1</sup> HClO <sub>4</sub> , 0.07 моль · л <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> ; смесь HClO <sub>4</sub> – NaCl	Au	0.40 мкг · л <sup>-1</sup>	1 – 5 мкг · л <sup>-1</sup>	304
Hg <sup>2+</sup> , моно-метилртуть	Инверсионная хронопотенциометрия	0.05 моль · л <sup>-1</sup> HCl; 0.05 моль · л <sup>-1</sup> HCl + 0.05 моль · л <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> ; природная вода HNO <sub>3</sub>	Au на СУ-подложке	0.080 мкг · л <sup>-1</sup> ; 1.4%	0.02 – 200 мкг · л <sup>-1</sup>	312
		0.05 моль · л <sup>-1</sup> HCl; Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> менее чем в 25-кратном избытке не мешают определению, а Cu <sup>2+</sup> — менее чем в 5-кратном избытке	Au	5 мкг · л <sup>-1</sup>	—	372
Hg <sup>2+</sup>	»	0.05 моль · л <sup>-1</sup> HCl; Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> менее чем в 25-кратном избытке не мешают определению, а Cu <sup>2+</sup> — менее чем в 5-кратном избытке	Au-Пленка/самоорганизованные монослои <sup>†</sup>	0.3 мкг · л <sup>-1</sup> ; 2%	5 – 100 мкг · л <sup>-1</sup>	373
		Морская вода; 30%-ная HCl; pH 2	Au-ВДЭ	0.005 мкг · л <sup>-1</sup> ; 6.6%	38 – 154 мкг · л <sup>-1</sup>	313
		ИВА с резонансом поверхностных плазмонов с магнитогидродинамической конвекцией	Au	10 <sup>-15</sup> моль · л <sup>-1</sup>	10 <sup>-15</sup> – 10 <sup>-10</sup> мкг · л <sup>-1</sup>	374
	Электрохемилюминесценция	Водопроводная вода; 0.04 моль · л <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>	Al	0.005 мкг · л <sup>-1</sup>	0.01 – 1000 мкг · л <sup>-1</sup>	375

**Примечание.** Приняты следующие обозначения методов определения и электродов: ДИ-полярография — дифференциальная импульсная полярография, ЦВА — циклическая вольтамперометрия, ВА — вольтамперометрия, ВДЭ — вращающийся дисковый электрод, ИВА — инверсионная вольтамперометрия, ДИА ИВА — дифференциальная импульсная анодная инверсионная вольтамперометрия; РКЭ — ртутный капаяющий электрод, ВРКЭ — электрод в виде висячей ртутной капли, SPCE — электрод, изготовленный методом трафаретной печати. <sup>a</sup> Электроды, модифицированные цеолитом, SWy-2 — катионообменник монтмориллонит натрия; <sup>b</sup> рсPVP — поли(4-винилпиридин), частично (7%) сшитый 1,5-дибромпентаном; <sup>c</sup> TP — 2,2': 6':2''-терпиридил; <sup>d</sup> PVF<sup>+</sup> — анионообменная полимерная матрица поливинилферроцена (PVF<sup>+</sup>)Cl<sup>-</sup>; <sup>e</sup> Au(III)–L — комплексы Au(III) и пирролидиндителиокарбамата; <sup>f</sup> углеродный электрод, модифицированный 3-метилтиофеном, пирролом, поли(3-метилтиофеном), полипирролом и октадеканом (C18); <sup>g</sup> тиолированный политиминолигодезоксинуклеотид; <sup>h</sup> поликатионный иономер Tosflex<sup>®</sup> IE-SA 48; <sup>i</sup> Cadion A 4-нитрофенилдиазоаминоазобензол; <sup>j</sup> координирующий полимер, покрывающий электроды, был синтезирован окислительной электрохимической полимеризацией этилендиаминтетра-*N*-(3-пиррол-1-ил)пропилацетамида; <sup>k</sup> сополимер анилина, 2,2'-дитиоданилина и производных анилина, содержащих S–S-связи; <sup>l</sup> нанопористый силикагель, функционализированный дипиридиллом; <sup>m</sup> акриловую смолу Paraloid B72, сополимеры этилметакрилата (70%) и метилакрилата (30%) использовали для получения полимерного пленочного электрода, а макроциклические полиаминные рецепторы — 1,4,7,10,13,16,19,22,25,28-декаазациклотриаконтан и 1,4,7,10,13,16,19,22,25,28,31-ундекаазациклотриаконтан — для его модификации; <sup>n</sup> мезопористая пленка кремнезема, функционализированная тиолом, содержащая 10% меркаптопропильных групп; <sup>o</sup> наноструктурированный кремнезем SBA-15, функционализированный 2-бензотиазолтиолом; <sup>p</sup> PЗНТ — поли(3-гексилтиофен), синтезированный электрохимической полимеризацией 0.1 моль · л<sup>-1</sup> 3-гексилтиофена; <sup>q</sup> антипирин или сульфосалициловая кислота; <sup>r</sup> водорастворимые координирующие полимеры: полиэтиленмин, поли(1-винил-2-пирролидон), их производные, содержащие мочевины, — поли(этиленмин)метилтиомочевина и поли(1-винил-2-пирролидон)-метилтиомочевина; <sup>s</sup> СУ, покрытый пленкой электрохимически полимеризованного метилового красного толщиной 1.2 · 10<sup>-6</sup> м; <sup>t</sup> самоорганизованные монослои, модифицированные твердые электроды.



как располагается в достаточно удобном диапазоне потенциалов — от  $-0.1$  до  $-0.5$  В (например, согласно данным работы<sup>78</sup>, для редокс-пары  $\text{MeHg}^+/\text{MeHg}$ ,  $E^0 = -0.14$  В в  $0.1$  М растворе  $\text{HClO}_4$ ,  $E_{\text{н}} \approx -(0.2-0.3)$  В в зависимости от скорости развертки). Предельный ток этой полярографической волны линейен в диапазоне содержаний определяемых веществ  $10^{-7}-10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  и количественно характеризует содержание РОС в исследуемых образцах. Авторам статьи<sup>78</sup> удалось достичь порога определения  $\text{MeHg}^+$ , равного  $1$  мкг  $\cdot$  л $^{-1}$  (или  $5 \cdot 10^{-9}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ). Вторая волна  $\text{RnHgX}$  на ртути, соответствующая совокупности реакций (2) в схеме 1, как показано многими исследователями,<sup>78, 83-86</sup> мало пригодна для аналитического определения. Основная причина этого, по всей видимости, заключается в том, что данная волна является адсорбционно-диффузионной и содержит кинетическую составляющую (образование «органической каломели», см. раздел VI). Даже использование в вольтамперометрии высоких скоростей развертки потенциала (а в хронопотенциометрии — большой плотности тока) не позволяет избавиться от влияния кинетики образования и распада этого интермедиата (см. раздел III) на величину отклика. В несколько меньшей степени такие осложнения сказываются на определении монометилртути, когда в качестве аналитического сигнала используется пик ЭО «органической каломели» на платиновом (около  $-0.45$  В) (см.<sup>83</sup>) либо углеродном (около  $-0.35$  В) (см.<sup>86</sup>) микроэлектродах, покрытых слоем ртути.

Однако в общем случае вольтамперометрические методы менее пригодны для определения соединений  $\text{R}_2\text{Hg}$  и  $\text{R}'\text{HgR}$ , в первую очередь вследствие существенной затрудненности ЭВ многих производных таких РОС, особенно алкильных (см. раздел II).

Если раньше для электроаналитического определения ртутьсодержащих соединений обычно использовали ртутный электрод,<sup>78, 79</sup> то в настоящее время наряду с ним<sup>333, 383</sup> часто применяют нетоксичные твердые электроды, прежде всего из золота<sup>87, 299, 304-306, 315, 347, 348, 360, 372, 373, 381</sup> из-за его большого сродства к ртути. Установлено, что золото — лучший электродный материал для определения ртути методом инверсионной вольтамперометрии.<sup>361</sup> Его недостатком является трудность очистки электрода от ртути после проведения определения.<sup>387</sup> Для этой цели при использовании электрода, содержащего осажденные на  $\text{Cu}$ <sup>88</sup> наночастицы золота, рекомендовано связывать ртуть в комплексы с этилендиаминтетрауксусной кислотой, аналогично тому, как это делается при биоэлектрохимических исследованиях олигодезоксинуклеотидов в присутствии  $\text{Hg(II)}$ .<sup>389</sup>

В электроаналитической практике широко используют также платину<sup>86, 320, 336, 337, 350</sup> и различные формы углерода: углеродную пасту,<sup>310, 311, 327, 342, 356, 364, 365, 390</sup> волокна,<sup>85, 86, 349</sup> пористый углерод,<sup>391</sup>  $\text{Cu}$ ,<sup>81, 86, 314, 340, 344, 370</sup> графит,<sup>351</sup> допированный алмаз.<sup>352, 371, 392</sup> Такого типа углеродные материалы, включая также пиролитический графит и углеродные нанотрубки, считают<sup>339, 383</sup> наиболее удобной подложкой для ртутного пленочного электрода. Отметим, что допированный бором алмаз оказался более эффективным для определения  $\text{Hg(I)}$ <sup>371</sup> и  $\text{Hg(II)}$ ,<sup>352, 371, 383</sup> чем  $\text{Cu}$ , поскольку ток фона на таком электроде существенно ниже. Присутствие нитрат- и хлорид-ионов позволяет повысить чувствительность детектирования, достигнутый при этом минимальный порог определения составляет  $5$  нг  $\cdot$  л $^{-1}$  (см.<sup>351, 371, 383</sup>). Вместе с тем данные по электровосстановлению  $\text{RnHgX}$  (в частности, монометилртути<sup>86</sup>) на углеродных электродах не отличаются хорошей воспроизводимостью; имеются

также немалые трудности, связанные с очисткой их поверхности, особенно в случае углеродных волокон. Обычно при определении РОС твердые электроды (предварительно либо *in situ*) покрывают ртутью,<sup>83-88</sup> чтобы повысить аналитическое разрешение (см. раздел III).

С целью нивелирования отмеченных сложностей стали применять комбинированные (еще их называют модифицированными или сенсорными<sup>298</sup>) электроды (например, золото-графит, приготовленные *in situ*<sup>359, 393, 394</sup> или наночастицы золота с углеродными нанотрубками, на которых порог определения составляет  $3 \cdot 10^{-10}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  (см.<sup>309</sup>)), электроды, полученные осаждением активного металла на подложку (например, золота на углеродную пасту,<sup>339</sup>  $\text{Cu}$ ,<sup>88, 305</sup> иридий,<sup>347</sup> ртути на углерод<sup>85, 86</sup> и  $\text{Cu}$ ,<sup>86</sup>  $\text{Pt}$ ,<sup>83</sup> золото<sup>386</sup>), а также электроды, модифицированные различными органическими и неорганическими добавками.<sup>298, 338, 345, 346, 353, 383, 395</sup> Так, модификация электродов полимерами, смолами и другими агентами позволяет экстрагировать хлорид-ионы, тем самым предотвращается нежелательное образование каломели, что облегчает регенерацию поверхности.<sup>82, 86, 345</sup> Особенно эффективна эта процедура в случае электродов, изготовленных методом трафаретной печати<sup>300, 343, 345, 357, 358</sup> (в частности, углеродных,<sup>343, 345, 357, 358</sup> а также серебряных<sup>300</sup>), что позволяет достичь более высокой чувствительности и селективности детектирования. Рекомендуются в работе<sup>308</sup> модификация электрода в виде толстой пленки графита пирролидиндитиокарбаматом золота(III) позволяет существенно повысить воспроизводимость результатов анализа. Предложен<sup>382</sup> сенсор на основе одностенных углеродных нанотрубок, обладающих высокой сорбционной способностью. Рекомендуются также комбинированные и одновременно модифицированные электроды, например в виде полученных по специальной методике наночастиц  $\text{Au}-\text{Pt}$  на  $\text{Cu}$ , содержащих нанонити  $3,3',5,5'$ -бензидина.<sup>396</sup> Такой сенсор позволяет достичь порога определения  $0.008$  мкг  $\cdot$  л $^{-1}$ , но более важно, что присутствие ионов  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  в 10-кратном избытке не препятствует определению  $\text{Hg(II)}$ . Однако, по мнению авторов обзора<sup>298</sup>, такие электроды не всегда достаточно чувствительны при определении содержания в образцах неорганической ртути на уровне субнано-молярных количеств. Существенным недостатком многих из них является сложность приготовления электродов, для их воспроизводимой работы необходима (иногда перед каждым анализом<sup>362, 382</sup>) регенерация поверхности сенсора. Однако и в случае «классических» электродов для определения ртути (импрегнированный графит, углеродная паста,  $\text{Cu}$ , платина, золото) нередко необходима сложная подготовка, а их чувствительность, селективность и воспроизводимость результатов в ряде случаев недостаточны для серийных анализов.<sup>308</sup>

Данные для электродов из других материалов могут несколько отличаться от результатов, получаемых на «чистом» ртутном каплюющем электроде или электроде в виде вискачей ртутной капли. Так, на вольтамперограмме катиона  $\text{MeHg}^+$ , полученной на  $\text{Pt}$ -микроэлектроде диаметром  $25$  мкм, покрытом тонким слоем ртути, первой стадии ЭВ отвечает уширенный пик ( $E_{\text{н}} \approx -0.6$  В).<sup>83</sup> Поскольку пик окисления «органической каломели» (около  $-0.45$  В) оказался выраженным значительно лучше, особенно при  $\nu = 50-100$  В  $\cdot$  с $^{-1}$ , то он и был использован авторами статьи<sup>83</sup> для вольтамперометрического определения монометилртути (с порогом определения не хуже  $7.5 \cdot 10^{-10}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ).

На ртути  $\text{MeHg}^+$  восстанавливается гораздо легче,<sup>78</sup> чем на  $\text{Cu}$ , модифицированном полимером  $\text{Nafion}^{\text{®}}$  (см.<sup>82</sup>), где  $E_{\text{п}}$  составляет  $-0.56$  В (т.е. по отношению к  $\text{Hg}$ -электроду разность  $\Delta E \geq 0.2-0.3$  В). Это объяснено<sup>82</sup> более высоким энергетическим барьером электровосстановления  $\text{Hg}^{2+}$  на углеродных электродах. Однако на электроде из наночастиц золота, осажденных *in situ* на  $\text{Cu}$ , полное восстановление монометилртути происходит уже при  $\sim 0$  В; по мнению авторов работы<sup>88</sup>, это связано со структурными эффектами и снижением барьера ЭВ на микрочастицах.

Одновременное электроаналитическое определение неорганических и органических производных ртути также представляется перспективным,<sup>80,83,88</sup> поскольку альтернативой ему является такой трудоемкий и дорогостоящий метод, как атомно-абсорбционная спектрометрия холодного пара. Последний более эффективен в комбинации с электролизом на  $\text{Pt}$ -электроде — неорганическая и органическая ртуть осаждаются раздельно при  $-0.1$  и  $-0.2$  В соответственно.<sup>295</sup> Монометилртуть легко определяется вольтамперометрическим методом в присутствии 10-кратного избытка  $\text{Hg}^{2+}$ , поскольку в рекомендуемых условиях (платиновый<sup>83</sup> и углеродный<sup>85</sup> микроэлектроды) разность пиков окисления ( $-0.45$  и  $+0.35$  В соответственно) составляет  $\sim 0.8$  В. На электроде из углеродной пасты анодная ветвь циклической вольтамперограммы содержит острый пик электроокисления  $\text{Hg}(\text{II})$  при  $0.15$  В, тогда как ЭВ соответствует широкий сигнал около  $-0.7$  В.<sup>311</sup> Для этих целей часто применяют капиллярный электрофорез с электрохимическим детектированием — амперо- или вольтамперометрическим,<sup>324,325,334,335</sup> — что позволяет, например, раздельно находить содержания<sup>324</sup>  $\text{MeHg}^+$ ,  $\text{EtHg}^+$  и  $\text{Hg}^{2+}$  (а также и  $\text{PhHg}^+$ , см.<sup>334</sup>) в образце.

Различные анионы<sup>353</sup> и катионы (см., например,<sup>86,307,311,353,361,384</sup>) обычно существенно не влияют на электроаналитическое определение ртути, однако их присутствие может влиять (см. табл. 4) на величину аналитического сигнала или потенциал ЭВ,<sup>353</sup> особенно если такие катионы (например,  $\text{Au}(\text{III})$ ) могут образовывать интерметаллические соединения с ртутью.<sup>349</sup> Исключение составляют анионы, хорошо адсорбирующиеся на  $\text{Hg}$ -электроде в рабочей области потенциалов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , но особенно  $\text{I}^-$  (уже при концентрации  $> 10^{-7}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ),<sup>362</sup>  $\text{CNS}^-$  и ряд других),<sup>353,360</sup> либо те, что способны к координации с ртутью. Например, если при ЭВ катиона  $\text{Hg}^{2+}$  в нейтральных, не координирующих средах наблюдаются два вольтамперометрических пика, то даже в присутствии такого слабого комплексообразователя, как ацетат-ион (при  $\text{pH}$  4.5), — лишь один пик.<sup>270</sup> На точность определения могут влиять лишь ионы, пики окисления которых близки к соответствующим сигналам  $\text{Hg}(\text{II})$ , а именно,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ , либо способные взаимодействовать с  $\text{Hg}(\text{II})$ , такие как  $\text{I}^-$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{V}^{4+}$  (см.<sup>311,362</sup>). В этом случае эффективным является связывание ионов  $\text{Hg}^{2+}$  в комплексы (например, с диэтилететрааминопентауксусной кислотой),<sup>87</sup> которые не восстанавливаются при потенциалах ЭВ монометилртути (если речь идет о раздельном определении этих компонентов, или же о связывании в комплексы ионов (например,  $\text{Fe}^{3+}$  с  $\text{F}^-$ ), мешающих определению  $\text{Hg}^{2+}$ ). Благодаря существенному различию значений равновесных констант образования комплексов координация (например, с водорастворимыми полимерами<sup>369</sup>) успешно используется для селективного определения  $\text{Hg}^{2+}$  методом инверсионной вольтамперометрии в присутствии ряда ионов —  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ . Для повышения селективности определения анализ можно

проводить в растворе, содержащем тетрафенилборат-анионы, при взаимодействии которых с  $\text{Hg}^{2+}$  образуется дифенилртуть, при этом высота пика окисления данных ионов понизится.<sup>327</sup> Еще более эффективной считается предварительная обработка анализируемого раствора солью  $\text{SnCl}_2$ , реагирующей только с неорганической ртутью. Именно так авторам работы<sup>88</sup> удалось раздельно определить содержание монометилртути и неорганической ртути в подкисленных водных и водно-метанольных растворах методом анодной инверсионной вольтамперометрии на электроде из наночастиц золота, осажденных на  $\text{Cu}$  *in situ*. Без такой предварительной обработки на вольтамперограмме наблюдался общий пик ЭО монометилртути и  $\text{Hg}^{2+}$  ( $\sim 0.56$  В,<sup>88</sup> а порог определения самой ртути на таком наноструктурированном электроде составлял<sup>305</sup>  $0.15$  нг  $\cdot$  л $^{-1}$ ), что согласуется с данными других исследований (см.<sup>80,83,86</sup>). Примерно при таких же потенциалах ( $E_{\text{п}} = 0.53$  В) имеется сигнал окисления ртути на электрохимически полированном золотом электроде.<sup>361</sup> Вместе с тем на электроде из угольной пасты, модифицированном монтмориллонитом натрия, легко и с высокой селективностью методом дифференциальной инверсионной вольтамперометрии определяется  $\text{Hg}^{2+}$ , причем  $\text{Me}_2\text{Hg}$ ,  $\text{Et}_2\text{Hg}$  и  $\text{Hg}_2^{2+}$  не дают аналитического отклика в этих условиях.<sup>342</sup>

Достаточно удобным методом непрямого определения  $\text{Hg}(\text{II})$  оказалось предварительное связывание металла в неактивные комплексы с различными аминокислотами, например с  $\text{L}$ -тирозином.<sup>336</sup> Поскольку эти лиганды электрохимически активны, то о содержании ртути судят по снижению высоты пика окисления тирозина. Однако такой подход неприменим для метил-, фенилртути и других РОС,<sup>336</sup> так как их нужно предварительно переводить в неорганическую форму, окисляя перманганатом, персульфатом и другими сильными агентами.

Детально исследовано влияние большого числа катионов и анионов (более сорока) на вольтамперометрическое определение ртути на электроде из углеродной пасты, модифицированном анионитом Amberlite LA2.<sup>311</sup> Показано, что на определение ртути заметно влияют катионы ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ), которые тоже адсорбируются данным анионитом и окисляются примерно при тех же потенциалах, что и  $\text{Hg}^{2+}$  (т.е.  $0.15$  В), или катионы ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ), способные блокировать обменивающиеся группы анионита, а также металлы платиновой группы (кроме  $\text{Os}^{6+}$ , см.<sup>311</sup>).

Данные факты следует иметь в виду при одновременном определении неорганической ртути и РОС. Так, некоторое влияние на ЭВ монометилртути может оказывать  $\text{Pb}^{4+}$  вследствие протекания конкурирующей реакции метилирования свинца и связанной с этим частичной блокировкой поверхности электрода продуктом реакции.<sup>86</sup> Пик ЭО данного соединения резко возрастает в присутствии  $\text{Hg}^{2+}$ , однако величина пика ЭО соответствующей «органической каломели» при этом не изменяется.<sup>86</sup>

Высокая чувствительность и селективность присуща сенсорам на основе олигонуклеотидов.<sup>376,385</sup> Так, при определении  $\text{Hg}^{2+}$  методом электрохимического импеданса с использованием таких биосенсоров порог определения в зависимости от природы модифицирующего агента составляет от  $10^{-10}$  (см.<sup>376</sup>) до  $6 \cdot 10^{-11}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  (см.<sup>354</sup>). В этой связи заметим, что не прямое определение метил-, этилртути и неорганической ртути с использованием сенсора на глюкозу (по подавлению в их присутствии реакции образования глюкозы из сахара, катализируемой ферментом инвертазой) позволяет достичь порога лишь в  $2-10$  мкг  $\cdot$  л $^{-1}$  (см.<sup>319,331</sup>)

или несколько ниже, если использовать СУ-электрод, модифицированный медью.<sup>328</sup> Присутствие ионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  (а согласно данным работы<sup>385</sup>, и  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) практически не влияет на определение, что связывают<sup>376</sup> с хорошей координацией между тиминовыми (Т) основаниями ДНК и ртутью ( $\text{T}-\text{Hg}(\text{II})-\text{T}$ ). Такого рода комплексы  $\text{Hg}(\text{II})$  с олигонуклеотидами достаточно прочные и восстанавливаются при других потенциалах.<sup>389</sup> Связывание, например, с цистеином весьма эффективно для раздельного определения в смеси  $\text{EtHg}^+$ ,  $\text{PhHg}^+$  и  $\text{Hg}^{2+}$  методом капиллярного электрофореза с электрохимическим детектированием.<sup>334</sup> удалось достичь порога определения 0.05 для  $\text{Hg}^{2+}$  и 0.4  $\text{мкг} \cdot \text{л}^{-1}$  для  $\text{MeHg}^+$  (т.е.  $\sim 2.5 \cdot 10^{-10}$  и  $2 \cdot 10^{-9}$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  соответственно).<sup>325</sup>

Определению обычно предшествует подготовка проб, например перевод ртути из органической формы в неорганическую (в частности, конверсия в сулему)<sup>311</sup> традиционными способами — действием сильными химическими агентами (кислотным гидролизом мерфена оранжевого (фенилмеркурбората) при повышенных температурах),<sup>311</sup> ультразвуковым воздействием, действием озона,<sup>362</sup> а также микроволновым или обычным нагревом.<sup>348, 368</sup> В работе<sup>88</sup> показано, что наиболее эффективным способом подготовки проб является кислотный гидролиз в микроволновой печи в присутствии смеси  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Описаны такие способы подготовки образцов, как хроматомембранное,<sup>379</sup> ионообменное,<sup>82, 311</sup> сорбционное<sup>318</sup> концентрирование. Часто используют химическую реакцию<sup>80</sup> между ртутью или РОС и модифицирующим электрод соединением типа Nafion<sup>®</sup> (см.<sup>82</sup>) или различными смолами — тиоловыми,<sup>80</sup> в частности Sumichelate Q10R,<sup>345</sup> а также восстановление катионов ртути до  $\text{Hg}^0$  в пробе под действием  $\text{SnCl}_2$  (см.<sup>88, 351, 376, 377</sup>) (порог определения 0.46  $\text{нг} \cdot \text{л}^{-1}$ ),<sup>351</sup> брома,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaBH}_4$  и др. В последнем случае электрохимическую ячейку подвергают предварительному центрифугированию, что позволяет понизить порог определения до  $3 \cdot 10^{-12}$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  (см.<sup>303</sup>).

Важным способом пробоподготовки является предварительный перевод неорганической ртути или РОС в разного рода координационные соединения,<sup>345</sup> восстанавливающиеся при потенциалах, отличных от потенциалов ЭВ некоординированных форм.<sup>87, 270, 271</sup> Подчеркнем, что для таких методов, как колориметрия или жидкостная хроматография высокого разрешения со спектроскопическим детектированием, данный подход просто необходим.<sup>295</sup> Естественно, что в ряде случаев приходится связывать неорганические анионы, мешающие определению (например,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CNS}^-$  при их концентрации выше  $10^{-2}-10^{-4}$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  (см.<sup>360</sup>)) и избавляться от сильно адсорбирующихся органических лигандов, в частности тиокарбамида.<sup>360</sup> Использование в качестве метода пробоподготовки анодной инверсионной вольтамперометрии на золотом электроде позволило резко повысить чувствительность и селективность определения неорганической ртути методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой;<sup>302</sup> аналогичные преимущества проявляются и при комбинировании методов атомно-адсорбционной спектроскопии холодного пара и вольтамперометрии.<sup>320</sup>

Проведенный (далеко не полный) анализ работ по электрохимическим методам аналитического определения ртути и ее соединений дает основание утверждать, что эти методы не только не утратили актуальности, но и требуют постоянного совершенствования. В значительной степени по этой причине и не ослабевает интерес к изучению особенностей электрохимического поведения РОС в различных средах.

## VIII. Заключение

В данном обзоре предпринята попытка обобщить имеющиеся в литературе сведения по электрохимическим превращениям РОС, а также определить перспективы исследований в данной области. Поскольку подобного обобщения не проводилось уже более четверти века, авторы хотели восполнить этот пробел.

Как отмечалось во Введении, несмотря на то что в настоящее время исследования механизмов электровосстановления РОС на ртутном и других электродах развиваются не столь активно, как в последние десятилетия прошлого века, работы по усовершенствованию методов анализа в последние годы получили новое звучание. Это, в первую очередь, вызвано необходимостью решения экологических проблем, таких, например, как утилизация отходов ртутных производств и перевод ртути из органической в менее токсичные неорганические формы. С другой стороны, как при проведении электросинтетических, так и электроаналитических исследований отмечается активное стремление уйти от использования ртутного электрода из-за его «неинертности» и токсичности (что не всегда оправдано и возможно). Несмотря на то что область применения ртутного и других жидких электродов (в частности, амальгамных) несколько сузилась, а экологические требования постоянно ужесточаются, потребность в использовании таких материалов в качестве электродов, по крайней мере в ближайшие годы, по-видимому, сохранится. В частности, метод с использованием ртутного капаящего электрода составляет основу полярографических методов, а без использования атомарно гладкого стационарного ртутного электрода (например, в виде висячей ртутной капли) прецизионные адсорбционные и емкостные измерения (а в ряде случаев и вольтамперометрические) попросту невозможны. Однако именно эти методы наиболее востребованы при изучении детальных механизмов электродных реакций органических соединений (в том числе не содержащих ртути) на ртутном катоде, сопровождающихся образованием РОС. Подчеркнем также, что электрохимические методы благодаря высокой чувствительности и селективности удобны для изучения кинетических параметров координации различных деполаризаторов. По косвенным данным (изменению величин  $E_{1/2}$ ,  $\alpha n_a$ ,  $\Gamma_\infty$  и др.) удается охарактеризовать даже весьма нестабильные комплексы, так как координированные деполаризаторы и электрохимически пассивные поверхностно-активные вещества отличаются от некоординированных по электрохимическим и адсорбционным свойствам.

Возможность быстрого и легкого обновления поверхности, отсутствующая в случае твердых электродов, представляет немалые преимущества и в препаративном электросинтезе. Например, авторам работы<sup>278</sup> удалось получить ряд  $\alpha, \alpha$ -дикарбонилселенидов на ртутном катоде, даже несмотря на то что исходные галогенкарбонильные алкил- и арилпроизводные активно реагируют с ртутью. В то же время СУ- и Pt-электроды в таких условиях пассивируются, а для данного синтеза оказались вообще непригодны.

Мы специально подчеркиваем, что механизмы электрохимического восстановления РОС весьма сложны и многие их аспекты нельзя считать окончательно выясненными. Дополнительные сложности этих исследований связаны с высокой адсорбционной способностью многих РОС и ртутьорганических интермедиатов, что приводит к появлению разнообразных адсорбционных эффектов. Вероятность образования таких интермедиатов зависит не только от

природы деполяризатора, но и от других, часто трудно контролируемых условий эксперимента, и не в последнюю очередь — от длительности процесса. В ряде случаев этим объясняются существенные различия продуктов электролиза одного и того же деполяризатора на разных по природе электродах. Поэтому при изучении электрохимического поведения РОС и их интермедиатов должен использоваться широкий арсенал современных химических и физико-химических методов, включая квантово-химические расчеты.

Мы полагаем, что многие аспекты электрохимии РОС еще ждут своих исследователей, и надеемся, что этот обзор окажется востребован в среде химиков различных специальностей.

Обзор написан при финансовой поддержке Программы № 1 Отделения химии и наук о материалах РАН.

## Литература

1. Д. Уайт. В кн. *Органическая электрохимия. Т. 2.* (Под ред. М. Бейзера, Х. Лунда). Химия, Москва, 1988. С. 575
2. А. П. Томилов, И. Н. Черных, Ю. М. Каргин. *Электрохимия элементоорганических соединений (элементы I, II, III групп Периодической системы и переходные металлы)*. Наука, Москва, 1985
3. А. П. Томилов, Ю. М. Каргин, И. Н. Черных. *Электрохимия элементоорганических соединений (элементы IV, V и VI групп Периодической системы)*. Наука, Москва, 1986
4. М. Рифи. В кн. *Органическая электрохимия.* (Под ред. М. Бейзера). Мир, Москва, 1976. С. 210
5. D. G. Peters. In *Organic Electrochemistry: an Introduction and a Guide.* (Eds H. Lund, M. M. Baizer). Marcel Dekker, New York; Basel, 1991. P. 361
6. D. G. Peters. In *Organic Electrochemistry: an Introduction and a Guide.* (Eds H. Lund, O. Hammerich). Marcel Dekker, New York; Basel, 2000. P. 341
7. J. Casanova, V. P. Reddy. In *The Chemistry of Halides, Pseudo-halides and Azides.* (Eds S. Patai, Z. Rappoport). Wiley, New York, 1995. P. 1003
8. N. V. Fouzder, B. Fleet. In *Polarography of Molecules of Biological Significance.* (Ed. W. F. Smyth). Academic Press, London; New York; San Francisco, 1979. P. 261
9. M. D. Morris, G. L. Kock. In *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements. Organic Sect. Vol. 13.* (Eds A. J. Bard, H. Lund). Marcel Dekker, New York; Basel, 1979. P. 1
10. J. Tafel. *Berichte*, **39**, 3626 (1906)
11. T. J. Taylor, C. N. Burrell, F. P. Gabbai. *Organometallics*, **26**, 5252 (2007)
12. С. Д. Давыдова, Ю. Т. Пименов, Е. Р. Милаева. *Путь, олово, свинец и их органические производные в окружающей среде.* Изд-во АГТУ, Астрахань, 2001
13. Е. Р. Милаева. *J. Inorg. Biochem.*, **100**, 905 (2006)
14. I. P. Beletskaya, K. P. Butin, A. N. Ryabtsev, O. A. Reutov. *J. Organomet. Chem.*, **59**, 1 (1973)
15. A. A. Stepanov. *J. Fluorine Chem.*, **114**, 225 (2002)
16. G. V. Deacon, C. M. Forsyth, S. Nickel. *J. Organomet. Chem.*, **647**, 50 (2002)
17. A. K. Yadav, M. Manju. *Indian J. Chem., Sect. B*, **45**, 2770 (2006)
18. В. И. Боев, А. И. Москаленко, А. М. Боев. *Успехи химии*, **66**, 874 (1997)
19. О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. *Органическая химия (в 4-х частях)*. БИНОМ. Лаборатория знаний, Москва, 2004–2005
20. В. В. Боев, А. С. Камруков, Н. П. Козлов, И. С. Лакоба, Ю. С. Протасов. *Квант. электрон.*, **18**, 1441 (1991)
21. Г. А. Воскобойник, Л. М. Мазанова, Ю. Д. Семчиков. *Вестн. Нижегород. ун-та. Сер. хим.*, (1), 113 (1998)
22. W. F. Fitzgerald, C. H. Lamborg, C. R. Hammerschmidt. *Chem. Rev.*, **107**, 641 (2007)
23. Р. Д. Рахимов, Е. Р. Милаева, О. В. Полякова, К. П. Бутин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 309 (1994)
24. A. Renuka, K. Shakuntala, P. C. Srinivasan. *Indian J. Chem., Sect. A*, **37**, 596 (1998)
25. R. C. D. M. Micaroni, M. I. M. S. Bueno, W. D. Jardim. *Quim. Nova*, **23**, 487 (2000)
26. О. А. Реутов, И. П. Белецкая, В. И. Соколов. *Механизмы реакций металлоорганических соединений*. Химия, Москва, 1972
27. В. Л. Иванов, Г. А. Артамкина, А. Л. Бучаченко. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **49**, 234 (2008)
28. А. Л. Бучаченко. *Успехи химии*, **78**, 345 (2009)
29. C. Miranda, J. Yanez, D. Contreras, R. Garcia, W. F. Jardim, H. D. Mansilla. *Appl. Catal. B: Environ.*, **90**, 115 (2009)
30. J. A. Navio, C. Cerrillos, M. Macias, M. A. Pradera. *J. Adv. Oxidat. Technol.*, **11**, 411 (2008)
31. E. M. de la Fourniere, A. G. Leyva, E. A. Gautier, M. I. Litter. *Chemosphere*, **69**, 682 (2007)
32. C. Cerrillos, M. A. Pradera Adrian, J. A. Navio. *J. Photochem. Photobiol. A*, **84**, 299 (1994)
33. L. Abrankó, Z. Jókai, P. Fodor. *Anal. Bioanal. Chem.*, **383**, 448 (2005)
34. Г. Хенце. *Полярграфия и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика*. БИНОМ, Москва, 2008
35. R. Gmoch, J. Pasciak. *Chem. Anal.*, **35**, 407 (1990)
36. V. Fleet, R. D. Jee. *J. Electroanal. Chem.*, **25**, 397 (1970)
37. J. Pasciak, R. Gmoch. *Wiad. Chem.*, **39**, 273 (1985)
38. К. П. Бутин, В. В. Стрелец, О. А. Реутов. *Металлоорг. химия*, **3**, 814 (1990)
39. К. П. Бутин, Р. Д. Рахимов, О. А. Реутов. *Журн. орг. химии*, **23**, 905 (1987)
40. О. В. Новикова, О. В. Кузнецова, А. Н. Егорочкин. *Журн. общ. химии*, **77**, 1529 (2007)
41. О. В. Новикова, О. В. Кузнецова, А. Н. Егорочкин. *Журн. орг. химии*, **43**, 1277 (2007)
42. В. В. Пиняскин, А. Л. Чистяков, И. В. Станкевич, О. Б. Томилин, К. П. Бутин, И. В. Новикова. *Металлоорг. химия*, **4**, 440 (1991)
43. P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, S. Brienne, J. S. McFeaters, M. Dolg, M. -S. Liao, W. H. E. Schwarz. *Inorg. Chim. Acta*, **213**, 233 (1993)
44. P. Schwerdtfeger, J. Li, P. Pyykko. *Theor. Chim. Acta*, **87**, 313 (1994)
45. P. Pyykko, M. Straka. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 2489 (2000)
46. P. Jiang, J. Shi, H. W. Sun, M. X. Yuan, C. M. Lai. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **528**, 91 (2000)
47. Т. В. Магдесиева. В кн. *Электрохимия органических соединений в начале XXI века.* (Под ред. В. П. Гультия, А. Г. Кривенко, А. П. Томилова). Компания Спутник+, Москва, 2008. С. 250
48. E. A. Holley, A. J. McQuillan, D. Craw, J. P. Kim, S. G. Sander. *Chem. Geol.*, **240**, 313 (2007)
49. X. B. Feng, G. L. Qiu, X. W. Fu, T. R. He, P. Li, S. F. Wang. *Prog. Chem.*, **21**, 436 (2009)
50. J. Kotnik, M. Horvat, V. Jereb. *Environ. Model. Soft.*, **17**, 593 (2002)
51. V. F. Giannetti, W. A. Moreira, S. H. Bonilla, C. M. V. B. Almeida, T. Raboczkay. *Colloids Surf. A*, **276**, 213 (2006)
52. R. Benesch, R. E. Benesch. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3391 (1951)
53. J. C. G. Monteagudo, J. M. L. Fonseca. *An. Quim.*, **82**, 345 (1986)
54. C. Degrand, E. Laviron. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2228 (1968)
55. C. Degrand, E. Laviron. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2236 (1968)
56. S. S. Katiyar, M. Lalithambika, D. Devaprabhakar. *Electrochim. Acta*, **17**, 2077 (1972)
57. R. E. Dessy, W. Kitching, T. Psarras, R. Salinger, A. Chen, T. Chivers. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 460 (1966)
58. J. H. Wagenknecht. *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1494 (1972)
59. Н. Т. Берберова, А. Г. Милляев, О. Ю. Охлобыстин. *Журн. общ. химии*, **49**, 621 (1979)
60. B. C. Willett, D. G. Peters. *J. Electroanal. Chem.*, **123**, 291 (1981)



61. А.П.Томилов, О.Н.Темкин, И.А.Есикова, Р.М.Флид, С.М.Макарошкина, О.А.Кондакова, В.А.Долинчук. *Электрохимия*, **5**, 722 (1969)
62. И.А.Есикова, О.Н.Темкин, А.П.Томилов, Р.М.Флид, Г.П.Павликова. *Электрохимия*, **7**, 139 (1971)
63. В.Ц.Кампель, К.П.Бутин, В.И.Брегадзе, Н.Н.Годовиков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1508 (1978)
64. К.Окамото. *J. Chem. Soc. Jpn., Pure Chem. Sect.*, **817** (1), 125 (1960)
65. В.Р.Полищук, М.М.Гольдин, Л.Г.Феоктистов, Л.С.Герман. *Изв. АН. Сер. хим.*, 322 (1972)
66. M.S.Mbarak, D.G.Peters. *J. Electroanal. Chem.*, **152**, 183 (1983)
67. К.Р.Бутин, I.P.Beletskaya, A.N.Kashin, O.A.Reutov. *J. Organomet. Chem.*, **10**, 197 (1967)
68. L.I.Denisovich, S.P.Gubin. *J. Organomet. Chem.*, **57**, 87 (1973)
69. L.I.Denisovich, S.P.Gubin. *J. Organomet. Chem.*, **57**, 99 (1973)
70. Л.Г.Феоктистов, А.П.Томилов, В.А.Смирнов, М.М.Гольдин. *Электрохимия*, **1**, 887 (1965)
71. M.von Stackelberg, W.Stracke. *Z. Elektrochem.*, **53**, 118 (1949)
72. L.Newman, D.N.Hume. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1795 (1961)
73. S.Wawzonek, R.C.Duty, J.H.Wagenknecht. *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 74 (1964)
74. А.Н.Рябцев, К.П.Бутин, И.П.Белецкая, О.А.Реутов. *Журн. орг. химии*, **4**, 934 (1968)
75. Н.Т.Берберова, Д.Н.Саджая, О.Ю.Охлобыстин. *Докл. АН СССР*, **229**, 92 (1976)
76. Н.Т.Берберова, О.Ю.Охлобыстин. *Журн. общ. химии*, **47**, 726 (1977)
77. К.Р.Бутин, А.Н.Кашин, I.P.Beletskaya, L.S.German, V.R.Polishchuk. *J. Organomet. Chem.*, **25**, 11 (1970)
78. R.C.Heaton, H.A.Laitinen. *Anal. Chem.*, **46**, 547 (1974)
79. I.Tanase, I.Ionesci, C.Luca. *Rev. Roum. Chim.*, **30**, 667 (1985)
80. R.Agraz, M.T.Sevilla, L.Hernández. *J. Electroanal. Chem.*, **390**, 47 (1995)
81. M.P.DaSilva, J.Rodriguez, L.Hernández. *Analyst*, **119**, 1971 (1994)
82. L.M.Moretto, P.Ugo, R.Lacasse, G.Y.Champagne, J.Chevalet. *J. Electroanal. Chem.*, **467**, 193 (1999)
83. R.Lai, E.L.Huang, F.M.Zhou, D.O.Wipf. *Electroanalysis*, **10**, 926 (1998)
84. D.Durst. *SEAC Commun.*, **5** (4), 2 (1988)
85. F.Afonso, F.Ribeiro, L.Proenca, M.I.S.Lopes, M.M.Rocha, M.M.M.Neto, I.T.E.Fonseca. *Electroanalysis*, **17**, 127 (2005)
86. F.Ribeiro, M.M.M.Neto, M.M.Rocha, I.T.E.Fonseca. *Anal. Chim. Acta*, **579**, 227 (2006)
87. M.Korolczuk, I.Rutyna. *Electrochem. Commun.*, **10**, 1024 (2008)
88. O.Abollino, A.Giacomino, M.Malandrino, S.Marro, E.Mentasti. *J. Appl. Electrochem.*, **39**, 2209 (2009)
89. P.Calas, P.Moreau, A.Commeyras. *J. Electroanal. Chem.*, **78**, 271 (1977)
90. P.Calas, A.Commeyras. *J. Electroanal. Chem.*, **89**, 363 (1978)
91. P.Calas, P.Moreau, A.Commeyras. *J. Electroanal. Chem.*, **89**, 373 (1978)
92. A.Commeyras. *Ann. Chim.*, **9**, 673 (1984)
93. O.R.Brown, H.R.Thirsk, V.Thornton. *Electrochim. Acta*, **16**, 495 (1971)
94. O.R.Brown, K.Taylor. *J. Electroanal. Chem.*, **50**, 211 (1974)
95. E.Laviron, L.Roullier. *Electrochim. Acta*, **18**, 237 (1973)
96. J.L.Webb, C.K.Mann, H.M.Walvorsky. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2042 (1970)
97. J.L.Muñiz Álvarez, J.A.García Calzón, J.M.López Fonseca. *Electrochim. Acta*, **49**, 1389 (2004)
98. J.L.Muñiz Álvarez, J.A.García Calzón, J.M.López Fonseca. *J. Colloid Interface Sci.*, **287**, 592 (2005)
99. B.Nygård, J.Ludvik, S.Wendsjö. *Electrochim. Acta*, **41**, 1655 (1996)
100. J.Ludvik, B.Nygård. *Electrochim. Acta*, **41**, 1661 (1996)
101. J.Ludvik, B.Nygård. *J. Electroanal. Chem.*, **423**, 1 (1997)
102. J.Ludvik. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **136**, 413 (1998)
103. G.J.Wagner, J.Q.Chambers. *J. Electroanal. Chem.*, **408**, 243 (1996)
104. G.J.Wagner, J.Q.Chambers. *Langmuir*, **13**, 3529 (1997)
105. R.F.Johnston, D.M.Lewis, J.Q.Chambers. *J. Electroanal. Chem.*, **466**, 2 (1999)
106. А.А.Моисеева, С.В.Степанов, К.П.Бутин, О.Б.Жидкова, О.М.Хитрова, В.И.Брегадзе. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1877 (2003)
107. К.П.Бутин, Р.Д.Рахимов, И.В.Новикова. *Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия*, **31**, 574 (1990)
108. R.F.Broman, R.W.Murray. *Anal. Chem.*, **37**, 1408 (1965)
109. А.В.Эршлер, V.V.Strelets, К.П.Бутин, А.Н.Кашин. *J. Electroanal. Chem.*, **54**, 75 (1974)
110. А.Н.Кашин, А.В.Эршлер, V.V.Strelets, К.П.Бутин, I.P.Beletskaya, O.A.Reutov. *J. Organomet. Chem.*, **39**, 237 (1972)
111. К.П.Бутин, А.В.Эршлер, V.V.Strelets, А.Н.Кашин, I.P.Beletskaya, O.A.Reutov, K.Marcushova. *J. Organomet. Chem.*, **64**, 171 (1974)
112. К.П.Бутин, V.V.Strelets, А.Н.Кашин, I.P.Beletskaya, O.A.Reutov. *J. Organomet. Chem.*, **64**, 181 (1974)
113. В.В.Стрелец, А.Н.Кашин, К.П.Бутин, А.Б.Эршлер. *Электрохимия*, **12**, 34 (1976)
114. Н.Н.Овсянников, В.Н.Алексеев, А.Н.Кашин, Л.Л.Кноц, Г.А.Тедорадзе, А.Б.Эршлер. *Электрохимия*, **8**, 1543 (1972)
115. А.Б.Эршлер, Н.Н.Овсянников, В.Н.Алексеев, А.Н.Кашин, Л.Л.Кноц, А.П.Мокров, Г.А.Тедорадзе. *Электрохимия*, **9**, 952 (1973)
116. А.Б.Эршлер, Е.А.Нижиновский, М.М.Гольдин. *Электрохимия*, **17**, 1771 (1981)
117. А.Н.Кашин, И.М.Левинсон, К.П.Бутин, А.Б.Эршлер. *Электрохимия*, **7**, 981 (1971)
118. А.Б.Эршлер, А.Н.Кашин, К.П.Бутин, И.П.Белецкая. *Электрохимия*, **7**, 953 (1971)
119. А.Б.Эршлер, В.А.Курмаз. *Электрохимия*, **16**, 960 (1980)
120. В.А.Курмаз, А.В.Эршлер. In *Proceeding of International Conference «Modern Trends in Organoelement And Polymer Chemistry»*. Moscow, 2004. P. P1
121. В.А.Курмаз, А.В.Эршлер. *Mendeleev Commun.*, **16**, 234 (2006)
122. В.А.Курмаз, V.Yu.Filinovskiy, A.G.Krivenko. In *Proceeding of IX International Meeting «Fundamental Problems of Solid-State Ionics»*. Chernogolovka, 2008. P. 305
123. А.Б.Эршлер, В.В.Стрелец, В.А.Курмаз. *Электрохимия*, **17**, 695 (1981)
124. А.Б.Эршлер, В.А.Курмаз, В.В.Стрелец. *Электрохимия*, **17**, 186 (1981)
125. В.А.Курмаз, V.V.Strelets, А.В.Эршлер. In *Proceeding of the 6th International Frumkin Symposium*. Moscow, 1995. P. 33
126. Г.П.Гирина, М.Я.Кац, Г.А.Тедорадзе, Л.Г.Феоктистов, А.Г.Гавлин. *Электрохимия*, **13**, 1527 (1977)
127. R.Bilewicz, J.Osteryoung. *J. Electroanal. Chem.*, **226**, 27 (1987)
128. J.Casado, I.Gallardo. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **54**, 900 (1989)
129. J.Casado, J.R.Cullere, M.Julia, E.Brillas. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **58**, 2875 (1993)
130. К.Р.Бутин, М.Т.Исмаил, О.А.Реутов. *J. Organomet. Chem.*, **175**, 157 (1979)
131. К.П.Бутин, Р.Д.Рахимов, О.А.Реутов. *Журн. общ. химии*, **55**, 1309 (1985)
132. К.П.Бутин, Р.Д.Рахимов, О.А.Реутов. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **27**, 60 (1986)
133. M.Atobe, K.Sato, T.Nonaka. *Electrochemistry*, **69**, 10 (2001)
134. J.Casanova, H.R.Rogers. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1942 (1974)
135. L.A.Avaca, E.R.Gonzalez, N.R.Stradiotto. *Electrochim. Acta*, **22**, 225 (1977)
136. G.Feroci, M.Mastragostino. *J. Electroanal. Chem.*, **85**, 203 (1977)
137. J.C.Bart, D.G.Peters. *J. Electroanal. Chem.*, **280**, 129 (1990)

138. A.Ya.Usiatinsky, V.A.Shreider, T.M.Shcherbina, V.I.Bregadze, N.N.Godovikov, L.L.Knunjants. *J. Organomet. Chem.*, **289**, 17 (1985)
139. J.Casanova, H.R.Rogers, J.Murray, R.Ahmed, O.Rasmy, M.Tarle. *Croat. Chem. Acta*, **63**, 225 (1990)
140. M.Tarle, O.Rasmy, H.R.Rogers, J.Casanova. *Croat. Chem. Acta*, **63**, 239 (1990)
141. К.П.Бутин, А.А.Ивкина, О.А.Реутов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 546 (1985)
142. O.A.Reutov, K.P.Butin. *J. Organomet. Chem.*, **413**, 1 (1991)
143. В.Н.Лейбзон, А.П.Чурилина, А.С.Мендкович, В.П.Гультий. *Электрохимия*, **27**, 1174 (1991)
144. V.N.Leibzon. In *Abstracts of the 96th Meeting of American Electrochemical Society Vol. 96-1*. Los Angeles, 1996. P. 1260
145. *Handbook of Chemistry and Physics*. (Ed. D.R.Lide). New York; London, Tokyo, 1996–1997
146. D.W.Smith. *J. Organomet. Chem.*, **585**, 150 (1999)
147. V.Barone, A.Bencini, F.Totti, M.G.Uytterhoeven. *J. Phys. Chem.*, **99**, 12743 (1995)
148. E.P.F.Lee, T.G.Wright. *Chem. Phys. Lett.*, **376**, 418 (2003)
149. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, Г.А.Цирлина. *Электрохимия. Химия; КолосС, Москва*, 2006
150. J.-M.Savéant. In *Advances in Physical Organic Chemistry. Vol. 35*. Academic Press, London, 2000. P. 117
151. С.Р.Andrieux, L.Gelis, M.Medebielle, J.Pinson, J.-M.Savéant. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3509 (1990)
152. А.К.Пикаев, Г.А.Артамкина, И.П.Белецкая. *Докл. АН СССР*, **232**, 634 (1977)
153. В.Ц.Кампель, К.А.Билевич, В.И.Брегадзе, О.Ю.Охлобыстин. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **19** (1), 116 (1974)
154. D.P.Graddon. *Rev. Inorg. Chem.*, **4**, 211 (1982)
155. С.Г.Майрановский. *Каталитические и кинетические волны в полярографии*. Наука, Москва, 1966
156. А.Г.Кривенко, В.А.Курмаз, А.С.Коткин, Г.В.Симбирцева. *Электрохимия*, **38**, 1146 (2002)
157. R.R.Nazmutdinov, D.V.Glukhov, G.A.Tsirlina, O.A.Petree. *J. Electroanal. Chem.*, **582**, 118 (2005)
158. I.Katsounaros, G.Kyriacou. *Electrochim. Acta*, **52**, 6412 (2007)
159. В.Б.Шур, И.А.Тихонова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2401 (2003)
160. Я.Гейровский, Я.Кута. *Основы полярографии*. Мир, Москва, 1965
161. L.N.Saitkulova, E.V.Bakhmutova, E.S.Shubina, I.A.Tichonova, G.G.Furin, V.I.Bakhmutov, N.P.Gambaryan, A.L.Chistyakov, I.V.Stankevich, V.B.Shur, L.M.Epstein. *J. Organomet. Chem.*, **585**, 201 (1999)
162. M.Devaud, Y.Le Moulec. *J. Electroanal. Chem.*, **68**, 223 (1976)
163. D.D.Tanner, J.A.Plambeck, D.W.Reed, T.W.Mojlsky. *J. Org. Chem.*, **45**, 5177 (1980)
164. M.Devaud. *J. Electroanal. Chem.*, **220**, C27 (1981)
165. R.B.Yamasaki, M.Tarle, J.Casanova. *J. Org. Chem.*, **44**, 4519 (1979)
166. K.Joshida, S.Tsutsumi. *J. Org. Chem.*, **32**, 468 (1967)
167. J.Kraus. *J. Am. Chem. Soc.*, **34**, 1732 (1913)
168. V.Govenlock, J.J.Trotman. *J. Chem. Soc.*, (5), 2114 (1957)
169. В.Н.М.Биллинг, В.Говенлок. *J. Chem. Soc.*, (4), 1201 (1962)
170. R.A.G.Marshall, D.R.Pollard. *J. Organomet. Chem.*, **27**, 143 (1971)
171. В.С.Willett, W.М.Моore, А.А.Саладжегех, D.Г.Петерс. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1162 (1979)
172. Ch.Feasson, M.Devaud. *C. R. Seances Acad. Sci.*, **292**, 1135 (1981)
173. E.T.Blues, D.Bryce-Smith, H.Karimpour. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1043 (1979)
174. С.Н.Слюсарь, В.Д.Безуглый, С.Г.Майрановский. *Электрохимия*, **22**, 1122 (1986)
175. J.Snell, J.Qian, M.Johansson, K.Smit, W.Frech. *Analyst*, **123**, 905 (1998)
176. A.M.Bond, N.M.McLachlan. *Organometallics*, **7**, 619 (1988)
177. A.M.Bond, R.T.Gettar, N.M.McLachlan, G.B.Deacon. *Inorg. Chim. Acta*, **166**, 279 (1989)
178. M.Studnicková. *J. Electroanal. Chem.*, **338**, 133 (1992)
179. S.Krasensky, M.Studnickova. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **59**, 2375 (1994)
180. К.П.Бутин, В.В.Стреlets, I.F.Gunkin, I.P.Beletskaya, O.A.Reutov. *J. Organomet. Chem.*, **85**, 123 (1975)
181. К.П.Бутин, В.В.Стреlets, I.P.Beletskaya, O.A.Reutov. *J. Organomet. Chem.*, **64**, 189 (1974)
182. D.Micholova, A.A.Vlček. *Inorg. Chim. Acta*, **43**, 43 (1980)
183. D.Osella, M.Ravera, S.V.Kukhareenko, V.V.Strelets, C.E.Housecroft. *J. Organomet. Chem.*, **417**, 421 (1991)
184. D.Osella, L.Milone, S.V.Kukhareenko, V.V.Strelets, E.Rosenberg, S.Hajela. *J. Organomet. Chem.*, **451**, 153 (1993)
185. S.W.Blanch, A.M.Bond, R.Colton. *Inorg. Chem.*, **20**, 755 (1981)
186. G.Chobert, M.Devaud. *J. Chem. Microf.*, 3024 (1980)
187. M.Devaud, D.Gula. *Electrochim. Acta*, **23**, 565 (1978)
188. J.-P.Collard, M.Devaud. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4068 (1972)
189. R.D.Rakhimov, K.P.Butin, K.I.Grandberg. *J. Organomet. Chem.*, **464**, 253 (1994)
190. M.Ahmed, R.J.Magee. *Austr. J. Chem.*, **34**, 1861 (1981)
191. Ch.Heitz. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2442 (1967)
192. В.П.Гультий, Л.М.Корогаева, Л.В.Михальченко, М.Ю.Леонова. *Электрохимия*, **27**, 1635 (1991)
193. Л.М.Корогаева, Т.Я.Рубинская, В.П.Гультий. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1255 (1994)
194. Л.М.Корогаева, Т.Я.Рубинская, Е.В.Клипкина, В.П.Гультий, Ю.Н.Бубнов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2072 (2000)
195. Л.М.Корогаева, Т.Я.Рубинская, В.П.Рыбакова, В.П.Гультий. *Электрохимия*, **43**, 1228 (2007)
196. М.М.Гольдин, Е.А.Нижниковский, В.Р.Полищук, Л.Г.Феоктистов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 885 (1975)
197. M.Lipsztajn, T.M.Krygowski, Z.Galus. *J. Electroanal. Chem.*, **81**, 347 (1977)
198. А.А.Курмаз, А.Г.Кривенко, А.П.Томилов, В.В.Турыгин, А.В.Худенко, Н.Н.Шалашова, А.С.Коткин. *Электрохимия*, **36**, 344 (2000)
199. Т.В.Магдесиева, I.I.Kukhareva, G.A.Artamkina, I.P.Beletskaya, K.P.Butin. *J. Organomet. Chem.*, **487**, 163 (1995)
200. Т.В.Магдесиева, К.П.Бутин. *Успехи химии*, **71**, 255 (2002)
201. Z.Samec, J.Langmaier. *J. Electroanal. Chem.*, **434**, 107 (1996)
202. C.Bellomunno, D.Bonanomi, L.Falciola, M.Longhi, P.R.Mussini, L.M.Doubova, G.Di Silvestro. *Electrochim. Acta*, **50**, 2331 (2005)
203. К.П.Бутин, Т.В.Магдесиева, И.И.Кухарева, Г.А.Артамкина, И.П.Белецкая. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1436 (1996)
204. Т.В.Магдесиева, В.Н.Шишкин, К.П.Бутин. *Журн. общ. химии*, **61**, 2403 (1991)
205. M.O.F.Goulart, M.B.S.Lisboa, J.C.M.Cavalcanti, J.Tonholo, M.Navarro, N.A.Soaes, R.L.Longo. *J. Electroanal. Chem.*, **567**, 67 (2004)
206. Г.П.Гирина, В.А.Петросян, В.А.Кокорекина, Л.Г.Феоктистов. *Электрохимия*, **34**, 453 (1998)
207. В.А.Кокорекина, Г.П.Гирина, Л.Г.Феоктистов, В.А.Петросян. *Электрохимия*, **28**, 823 (1992)
208. Г.П.Гирина, В.А.Кокорекина, Л.Г.Феоктистов, В.А.Петросян. *Электрохимия*, **28**, 517 (1992)
209. А.А.Иссе, А.Геннарo, Е.Вианелло. *J. Electroanal. Chem.*, **444**, 241 (1998)
210. J.Grimshaw, J.S.Ramsey. *J. Chem. Soc. B*, 60 (1968)
211. L.B.Rogers, A.J.Diefenderfer. *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 942 (1967)
212. Y.Matsui, T.Soga, Y.Date. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 513 (1971)
213. J.H.Wagenknecht. *J. Electroanal. Chem.*, **52**, 489 (1974)
214. M.M.Baizer, J.L.Chruma. *J. Org. Chem.*, **37**, 1951 (1972)
215. M.Wojciechowski, J.Osteryoung. *Anal. Chem.*, **57**, 927 (1985)

216. R.Carabias-Martinez, J.Hernandez-Mendez, M.G.Garcia-Jimenez, E.Rodriguez-Gonzalo. *J. Electroanal. Chem.*, **456**, 193 (1998)
217. T.Matsue, S.Kitahara, T.Osa. *Denki Kagaku*, **50**, 732 (1982)
218. С.Г.Майрановский. В кн. *Электросинтез и биоэлектрохимия*. (Под ред. А.Н.Фрумкина, Я.П.Страдыня, Л.Г.Феоктистова). Наука, Москва, 1975. С. 199
219. M.S.Mbarak, D.G.Peters. *J. Org. Chem.*, **47**, 3397 (1982)
220. F.Barba, M.D.Velasco, N.Moreno, A.Aldaz. *Electrochim. Acta*, **32**, 1507 (1987)
221. D.C.Coomber, D.J.Tucker, A.M.Bond. *J. Electroanal. Chem.*, **452**, 5 (1998)
222. А.Г.Кривенко, А.С.Коткин, В.А.Курмаз. *Электрохимия*, **41**, 142 (2005)
223. А.Г.Кривенко, А.С.Коткин, В.А.Курмаз. *Электрохимия*, **41**, 157 (2005)
224. В.А.Бендерский, А.Г.Кривенко. *Успехи химии*, **59**, 3 (1990)
225. А.Г.Кривенко, А.С.Коткин, В.А.Курмаз. *Mendeleev Commun.*, **12**, 11 (2002)
226. В.А.Бендерский, А.Г.Кривенко, В.А.Курмаз, Г.В.Симбирцева. *Электрохимия*, **24**, 158 (1988)
227. V.A.Benderskii. *Electrochim. Acta*, **39**, 1067 (1994)
228. А.Г.Кривенко, В.А.Курмаз, А.С.Коткин, А.В.Крестинин, Г.И.Зверева. *Электрохимия*, **39**, 1207 (2003)
229. А.Г.Кривенко, В.А.Курмаз, А.С.Коткин, Г.В.Симбирцева, В.П.Гультяй. *Электрохимия*, **44**, 1482 (2008)
230. Ph.Nariot, V.V.Konovalov, J.-M.Savéant. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1428 (1995)
231. В.В.Елецкий, Ю.В.Плесков. *Электрохимия*, **14**, 1323 (1978)
232. Н.М.Руфман, З.А.Ротенберг. *Электрохимия*, **16**, 1548 (1980)
233. Н.М.Руфман, З.А.Ротенберг. *Электрохимия*, **15**, 349 (1979)
234. V.V.Konovalov, Yu.D.Tsvetkov, I.I.Bilkis, S.S.Laev, V.D.Shteingarts. *Mendeleev Commun.*, 51 (1993)
235. A.J.Bard, A.Merz. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2959 (1979)
236. J.Simonet, P.Martinet, H.Doupeux, D.Bretelle. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 808 (1970)
237. H.Doupeux, P.Martinet, J.Simonet. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2299 (1971)
238. A.L.Guyon, L.J.Klein, D.M.Goken, D.G.Peters. *J. Electroanal. Chem.*, **526**, 134 (2002)
239. G.M.McNamee, B.C.Willett, D.M.La Perrire, D.G.Peters. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1831 (1977)
240. D.M.La Perrire, B.C.Willett, W.F.Carroll Jr., E.C.Torp, D.G.Peters. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6293 (1978)
241. D.M.La Perrire, W.F.Carroll Jr., B.C.Willett, E.C.Torp, D.G.Peters. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7561 (1979)
242. H.Matschiner, R.Voigtlander, H.Schick, H.Lund. *Acta Chem. Scand., Sect. B*, **B34**, 136 (1980)
243. J.Wenrui, X.Li. *J. Electroanal. Chem.*, **434**, 37 (1997)
244. Wenrui Jin, Xin Zhao, Li Xiao. *Electroanalysis*, **12**, 858 (2000)
245. M.Turowska, G.Mloston, J.Romanski, J.Raczak. *Pol. J. Chem.*, **77**, 237 (2003)
246. M.Turowska, G.Mloston, J.Raczak. *Pol. J. Chem.*, **67**, 1105 (1993)
247. W.F.Carroll Jr., D.G.Peters. *J. Org. Chem.*, **43**, 4633 (1978)
248. W.F.Carroll Jr., D.G.Peters. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4127 (1980)
249. R.Shao, J.A.Cleary, D.M.La Perrire, D.G.Peters. *J. Org. Chem.*, **48**, 3289 (1983)
250. С.М.Перегудова, Л.И.Денисович, Н.А.Устынюк, Л.И.Леонтьева, В.Н.Виноградова, Т.В.Филатова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2055 (1995)
251. D.A.Tyssee. *J. Electroanal. Chem.*, **30**, App. 14 (1971)
252. M.Heyrovsky, P.Mader, V.Vesela, M.Fedurco. *J. Electroanal. Chem.*, **369**, 53 (1994)
253. M.Heyrovsky, P.Mader, S.Vavřička, V.Vesela, M.Fedurco. *J. Electroanal. Chem.*, **430**, 103 (1997)
254. V.Jordanoski, V.Mirčeski, K.Stojanova. *Croat. Chem. Acta*, **69**, 37 (1996)
255. V.Mirčeski, B.Jordanoski, M.Avramov-Ivic. *J. Serb. Chem. Soc.*, **63**, 719 (1998)
256. F.Barba, F.Ranz, B.Batanero. *Tetrahedron Lett.*, **50**, 6798 (2009)
257. J.M.Antelo, F.Arce, F.Rey, M.Sastre, J.M.L.Fonseca. *Electrochim. Acta*, **30**, 927 (1985)
258. L.Rampazzo, A.Inesi. *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2388 (1980)
259. A.L.Butler, D.G.Peters. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 4212 (1997)
260. M.S.Mubarak, L.L.Karras, N.S.Murcia, J.C.Bart, J.Z.Stemple, D.G.Peters. *J. Org. Chem.*, **55**, 1065 (1990)
261. N.S.Murcia, D.G.Peters. *J. Electroanal. Chem.*, **326**, 69 (1992)
262. И.Н.Черных, А.В.Бухтиаров, А.П.Томиллов. *Электрохимия*, **18**, 153 (1982)
263. S.Aoki, T.Sekine. *Denki Kagaku*, **49**, 281 (1981)
264. R.M.Bastida, E.Brillas, J.M.Costa. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2296 (1991)
265. F.N.Ertas, H.I.Gökçel, H.Tural. *Turkish J. Chem.*, **24**, 261 (2000)
266. R.D.Chambers, W.K.R.Musgrave, C.R.Sargent, F.G.Drakesmith. *Tetrahedron*, **37**, 591 (1981)
267. A.Curulli, I.Carelli, A.Inesi. *J. Electroanal. Chem.*, **235**, 209 (1987)
268. P.Pazdera, M.Studničková, I.Ráčková, O.Fischer. *J. Electroanal. Chem.*, **207**, 189 (1986)
269. E.Giannakopoulos, P.Stivaktakis, Y.Deligiannakis. *Langmuir*, **24**, 3955 (2008)
270. E.Chekmeneva, J.M.Díaz-Cruz, C.Ariño, M.Esteban. *J. Electroanal. Chem.*, **629**, 169 (2009)
271. E.Chekmeneva, J.M.Díaz-Cruz, C.Ariño, M.Esteban. *J. Electroanal. Chem.*, **635**, 58 (2009)
272. E.Giannakopoulos, Y.Deligiannakis. *Langmuir*, **23**, 2453 (2007)
273. Y.M.Temerik, M.M.Kamal, G.A.-W.Ahmed, H.S.M.Ibrahim. *Anal. Sci.*, **19**, 1115 (2003)
274. E.Bicer, E.Cinar. *Z. Phys. Chem.*, **218**, 1273 (2004)
275. Y.M.Temerik, M.M.Kamal, Z.A.Ahmed, M.E.Ahmed, M.S.Ibrahim. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **342**, 601 (1993)
276. A.M.Bond, J.R.Bradbury, G.N.Howell, H.A.Hudson, P.J.Hanna, S.Stroter. *J. Electroanal. Chem.*, **154**, 217 (1983)
277. A.M.Bond, J.R.Bradbury, P.J.Hanna, G.N.Howell, H.A.Hudson, S.Stroter, M.J.O'Connor. *Anal. Chem.*, **56**, 2392 (1984)
278. A.M.Bond, N.J.Turoczy, R.J.Carter. *Anal. Chim. Acta*, **310**, 109 (1995)
279. N.J.Turoczy, R.J.Carter, A.M.Bond. *Electroanalysis*, **6**, 844 (1994)
280. A.M.Bond, N.J.Turoczy, R.J.Carter. *J. Electroanal. Chem.*, **365**, 125 (1994)
281. K.Ehara, K.Kumagaya, Y.Yamamoto, K.Takahashi, H.Yamazaki. *J. Organomet. Chem.*, **410**, C49 (1991)
282. Y.Yamamoto, K.Ehara, K.Takahashi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 778 (1993)
283. M.D.Otero, B.Batanero, F.Barba. *Tetrahedron*, **60**, 4609 (2004)
284. D.D.Tanner, D.J.Harrison, J.Chen, A.Kharrat, D.D.M.Wayner, D.Griller, D.J.McPhee. *J. Org. Chem.*, **55**, 3321 (1990)
285. R.N.Gedye, Y.N.Sadana, R.Leger. *Can. J. Chem.*, **63**, 2669 (1985)
286. V.Barone, A.Bencini, F.Totti, M.G.Uytterhoeven. *Organometallics*, **15**, 1465 (1996)
287. B.Ni, J.R.Kramer, R.A.Bell, N.H.Werstiuk. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 9451 (2006)
288. J.S.Banait, S.K.Deol, Singh Baljit. *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **20**, 1331 (1990)
289. M.H.Abraham, J.Gil-Lostes, W.E.Acree Jr., J.E.Cometto-Muniz, W.S.Cain. *J. Environ. Monitoring*, **10**, 435 (2008)
290. L.Pospíšil, N.Varaksa, T.F.Magnera, T.Brotin, J.Michl. *Langmuir*, **23**, 930 (2007)
291. E.Kariv-Miller, D.M.Loffredo, V.Svetličič. *Denki Kagaku*, **62**, 1276 (1994)

292. J.S.Banaít, R.Devi, B.Singh. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 3669 (1991)
293. С.Л.Дяткина, Б.Б.Дамаскин, Е.В.Стенина, Н.В.Федорович. *Электрохимия*, **10**, 313 (1974)
294. Е.В.Стенина, Л.Н.Свиридова, Б.Б.Дамаскин, С.И.Нефедкин, Н.В.Фролова. *Электрохимия*, **43**, 1297 (2007)
295. M.Morita, J.Yoshinaga, J.S.Edmonds. *Pure Appl. Chem.*, **70**, 1585 (1998)
296. W.L.Clevenger, B.W.Smith, J.D.Winefordner. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **27**, 1 (1997)
297. Т.Н.Шеховцова, С.В.Мугинова, И.А.Веселова, И.Ф.Долманова. *Журн. аналит. химии*, **57**, 1308 (2002)
298. K.Kalcher, I.Svancara, M.Buzuk, K.Vytras, A.Walcarus. *Monatsh. Chem.*, **140**, 861 (2009)
299. O.Ordeig, C.E.Banks, J.del Campo, F.X.Munoz, R.G.Compton. *Electroanalysis*, **18**, 573 (2006)
300. M.H.Chiu, J.M.Zen, A.S.Kumar, D.Vasu, Y.Shih. *Electroanalysis*, **20**, 2265 (2008)
301. J.Ireland-Ripert, A.Bermond, C.Ducauze. *Anal. Chim. Acta*, **143**, 249 (1982)
302. P.Ugo, S.Zampieri, L.M.Moretto, D.Paolucci. *Anal. Chim. Acta*, **434**, 291 (2001)
303. I.Ürkmez, H.I.Gökçel, F.N.Ertas, H.Tural. *Microchim. Acta*, **167**, 225 (2009)
304. A.Giacomino, O.Abollino, M.Malandrino, E.Mentasti. *Talanta*, **75**, 266 (2008)
305. O.Abollino, A.Giacomino, M.Malandrino, G.Piscionieri, E.Mentasti. *Electroanalysis*, **20**, 75 (2008)
306. F.Okçu, F.N.Ertas, H.I.Gökçel, H.Tural. *Turkish J. Chem.*, **29**, 355 (2005)
307. Y.Bonfil, M.Brand, E.Kirowa-Eisner. *Anal. Chim. Acta*, **424**, 65 (2000)
308. C.Faller, N.Y.Stojko, G.Henze, K.Z.Brainina. *Anal. Chim. Acta*, **396**, 195 (1999)
309. H.Xu, L.P.Zeng, S.J.Xing, G.Y.Shi, Y.Z.Xian, L.T.Lin. *Electrochim. Commun.*, **10**, 1839 (2008)
310. С.В.Темерев. *Журн. аналит. химии*, **63**, 322 (2008)
311. X.Cai, K.Kalcher, W.Diewald, C.Neuhold, R.J.Magee. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **345**, 25 (1993)
312. M.A.Augelli, R.A.A.Munoz, E.M.Richter, A.G.Junior, L.Angnes. *Electroanalysis*, **17**, 755 (2005)
313. R.D.Riso, M.Waelles, P.Monbet, C.J.Chaumery. *Anal. Chim. Acta*, **410**, 97 (2000)
314. J.Svarc-Gajic, Z.Suturovic, N.Marjanovic, S.Kravic. *Electroanalysis*, **18**, 513 (2006)
315. E.Beinrohr, J.Dzurov, J.Annus, J.A.C.Broekaert. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **362**, 201 (1998)
316. M.N.Abbas, G.A.E.Mostafa. *Anal. Chim. Acta*, **478**, 329 (2003)
317. X.G.Li, Q.Dou, M.R.Huang. *Monatsh. Chem.*, **139**, 1157 (2008)
318. И.А.Гурьев, Н.В.Кулешова. *Журн. аналит. химии*, **53**, 20 (1998)
319. A.Amine, C.Cremisini, G.Palleschi. *Mikrochim. Acta*, **121**, 183 (1995)
320. J.Chylkova, R.Selesovska-Fadrna, J.Machalikova. *Centr. Eur. J. Chem.*, **5**, 479 (2007)
321. T.S.Hsi, J.S.Tsai. *J. Chin. Chem. Soc.*, **41**, 315 (1994)
322. N.S.Simon. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **68**, 313 (1997)
323. M.P.DaSilva, J.R.Procopio, L.Hernández. *J. Chromatogr. A*, **761**, 139 (1997)
324. E.P.C.Lai, W.Zhang, X.Trier, A.Georgi, S.Kowalski, S.Kennedy, T.MdMuslim, E.Dabek-Zlotorzynska. *Anal. Chim. Acta*, **364**, 63 (1998)
325. L.G.Martin, L.T.Jongwana, A.M.Crouch. *Electrochim. Acta*, DOI:10.1016/j.electacta.2009.02.100 (2009)
326. F.Guo, T.Gorecki, D.Irish, J.Pawliszyn. *Anal. Commun.*, **33**, 361 (1996)
327. I.Svancara, K.Vytras, C.Hua, M.R.Smyth. *Talanta*, **39**, 391 (1992)
328. H.Mohammadi, M.El Rhazi, A.Amine, A.M.O.Brett, C.M.A.Brett. *Analyst*, **127**, 1088 (2002)
329. H.Mohammadi, A.Amine, S.Cosnier, C.Mousty. *Anal. Chim. Acta*, **543**, 143 (2005)
330. H.Mohammadi, A.Amine, M.El Rhazi, C.M.A.Brett. *Talanta*, **62**, 951 (2004)
331. H.Mohammadi, A.Amine, A.Ouarzane, M.El Rhazi. *Microchim. Acta*, **149**, 251 (2005)
332. S.Han, M.Zhu, Z.Yuan, X.Li. *Biosens. Bioelectron.*, **16**, 9 (2001)
333. P.Gratteri, S.Furlanetto, S.Pinzaúti, E.Laporta, P.Mura, G.Santoni. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **12**, 273 (1994)
334. P.Kubá, P.Houserová, Pav.Kubá, P.C.Hauser, V.Kubá. *J. Separat. Sci.*, **30**, 1070 (2007)
335. P.J.Li, J.Duan, B.Hu. *Electrophoresis*, **29**, 3081 (2008)
336. S.Majid, M.El Rhazi, A.Amine, C.M.A.Brett. *Anal. Chim. Acta*, **464**, 123 (2002)
337. J.M.Pinilla, L.Hernández, A.J.Conesa. *Anal. Chim. Acta*, **319**, 25 (1996)
338. H.Zejli, J.L.H.H.de Cisneros, J.L.Hidalgo-Hidalgo, I.Naranjo-Rodriguez, H.Elbouhouti, M.Choukairi, D.Bouchta, K.R.Temsamani. *Anal. Lett.*, **40**, 2788 (2007)
339. I.Svancara, M.Matousek, E.Sikora, K.Schachl, K.Kalcher, K.Vytras. *Electroanalysis*, **9**, 827 (1997)
340. H.C.Yi. *Anal. Bioanal. Chem.*, **377**, 770 (2003)
341. H.Dong, L.Lin, H.Zheng, G.X.Zhao, B.X.Ye. *Electroanalysis*, **18**, 1202 (2006)
342. W.S.Huang, C.H.Yang, S.H.Zhang. *Anal. Bioanal. Chem.*, **374**, 998 (2002)
343. Y.Shih, A.S.Kumar, J.M.Zen, J.C.Hsu. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 2130 (2005)
344. Y.T.Kong, Y.J.Bae, Y.B.Shim. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **23**, 346 (2002)
345. P.Ugo, L.M.Moretto, P.Bertoncello, J.Wang. *Electroanalysis*, **10**, 1017 (1998)
346. S.Meyer, F.Scholz, R.Trittler. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **356**, 247 (1996)
347. L.Xiao, W.Dietze, F.Nyasulu, B.A.F.Mibeck. *Anal. Chem.*, **78**, 5172 (2006)
348. J.Gorecki, J.Golas. *Electroanalysis*, **13**, 719 (2001)
349. Г.Г.Мунтяну. *Журн. аналит. химии*, **56**, 614 (2001)
350. M.S.Celebi, H.Ozyoruk, A.Yildiz, S.Abaci. *Talanta*, **78**, 405 (2009)
351. M.Korolczuk. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **357**, 389 (1997)
352. M.S.Seehra, S.Ranganathan, A.Manivannan. *Anal. Lett.*, **41**, 2162 (2008)
353. H.Zejli, J.L.H.H.de Cisneros, I.Naranjo-Rodriguez, K.Temsamani. *Anal. Lett.*, **39**, 1053 (2006)
354. J.Wu, L.Li, B.Shen, G.Cheng, P.He, Y.Fang. *Electroanalysis*, **22**, 479 (2010)
355. P.Ugo, L.M.Moretto, G.A.Mazzocchin. *Anal. Chim. Acta*, **305**, 74 (1995)
356. M.C.Rizea, A.F.Danet, S.Kalinowski. *Rev. Chim.*, **58**, 266 (2007)
357. G.O.Buica, C.Bucher, J.C.Moutet, G.Royal, E.Saint-Aman, E.M.Ungureanu. *Electroanalysis*, **21**, 77 (2009)
358. V.Somerset, J.Leaner, R.Mason, E.Iwuoha, A.Morrin. *Electrochim. Acta*, DOI:10.1016/j.electacta.2009.01.029 (2009)
359. Ю.В.Цапко, С.С.Ермаков, Л.Н.Москвин. *Журн. аналит. химии*, **63**, 1067 (2008)
360. Ю.И.Дьяченко, В.В.Кондратьев. *Журн. аналит. химии*, **53**, 401 (1998)
361. С.С.Ермаков, А.В.Боржицкая, Л.Н.Москвин. *Журн. аналит. химии*, **56**, 610 (2001)
362. Л.А.Хустенко, Л.Н.Ларина, Б.Ф.Назаров. *Журн. аналит. химии*, **58**, 297 (2003)
363. P.Salauen, C.M.G.van den Berg. *Anal. Chem.*, **78**, 5052 (2006)
364. M.Javanbakht, H.Khoshafar, M.R.Ganjali, A.Badiei, P.Norouzi, A.Hasheminasab. *Curr. Anal. Chem.*, **5**, 35 (2009)

365. A.Domenech, M.T.Domenech-Carbo, E.Garcia-Espana, M.D.Soriano. *Analyst*, **124**, 1661 (1999)
366. I.Cesarino, E.T.G.Cavalheiro. *Electroanalysis*, **20**, 2301 (2008)
367. I.Cesarino, G.Marino, J.D.Matos, E.T.G.Cavalheiro. *Talanta*, **75**, 15 (2008)
368. U.Tamer, T.Oymak, N.Ertas. *Electroanalysis*, **19**, 2565 (2007)
369. E.A.Osipova, V.E.Sladkov, A.I.Kamenev, V.M.Shkinev, K.E.Geckeler. *Anal. Chim. Acta*, **404**, 231 (2000)
370. N.J.Yang, Q.J.Wan, J.H.Yu. *Sens. Actuators B: Chem.*, **110**, 246 (2005)
371. A.Salimi, V.Alizadeh, R.Hallaj. *Talanta*, **68**, 1610 (2006)
372. M.A.Augelli, R.A.A.Munoz, E.M.Richter, M.I.Cantagallo, L.Angnes. *Food Chem.*, **101**, 579 (2007)
373. M.C.Radulescu, A.F.Danet. *Sensors*, **8**, 7157 (2008)
374. Y.M.Panta, J.Liu, M.A.Cheney, S.W.Joo, S.Z.Qian. *J. Colloid Interface Sci.*, **333**, 485 (2009)
375. В.В.Ягов, А.С.Коротков. *Журн. аналит. химии*, **61**, 1090 (2006)
376. R.-G.Cao, B.Zhu, J.Li, D.Xu. *Electrochem. Commun.*, **11**, 1815 (2009)
377. C.Locatelli. *Electroanalysis*, **20**, 1330 (2008)
378. A.Sheremet, E.Averyaskina, E.Chekmeneva, S.Ermakov. *Electroanalysis*, **19**, 2222 (2007)
379. Е.О.Аверьякина, С.С.Ермаков, Л.Н.Москвин. *Журн. аналит. химии*, **61**, 1192 (2006)
380. C.Locatelli, D.Melucci. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **90**, 49 (2010)
381. R.A.A.Munoz, F.S.Felix, M.A.Augelli, T.Pavesi, L.Angnes. *Anal. Chim. Acta*, **571**, 93 (2006)
382. A.Safavi, N.Maleki, M.M.Doroodmand, M.Mahdi. *J. Hazardous Mater.*, **173**, 622 (2010)
383. I.Turyan, T.Erichsen, W.Schuhmann, D.Mandler. *Electroanalysis*, **13**, 79 (2001)
384. Y.Bonfil, M.Brand, E.Kirowa-Eisner. *Rev. Anal. Chem.*, **19**, 201 (2000)
385. D.Han, Y.-R.Kim, J.-W.Oh, T.H.Kim, R.K.Mahajan, J.S.Kim, H.Kim. *Analyst*, **134**, 1857 (2009)
386. A.Economou, P.R.Fielden. *Analyst*, **128**, 205 (2003)
387. C.M.Watson, D.J.Dwyer, J.C.Andle, A.E.Bruce, M.R.M.Bruce. *Anal. Chem.*, **71**, 3181 (1999)
388. M.Lovrić, F.Scholz. *Electroanalysis*, **9**, 1189 (1997)
389. N.A.Whittemore, A.N.Mullenix, G.B.Inamati, M.Manoharan, P.Dan Cook, A.A.Tuinman, D.C.Baker, J.Q.Chambers. *Biocon. Chem.*, **10**, 261 (1999)
390. N.Y.Stojko, K.Z.Brainina, C.Faller, G.Henze. *Anal. Chim. Acta*, **371**, 145 (1998)
391. M.Huang, M.J.Huang, P.W.Faguy, W.-P.Pan. *Electroanalysis*, **9**, 1201 (2005)
392. A.Manivannan, L.Ramakrishnan, M.S.Seehra, E.Granite, J.E.Butler, D.A.Tryk, A.Fujishima. *J. Electroanal. Chem.*, **577**, 287 (2005)
393. Э.А.Захарова, В.М.Пичугина, Т.П.Толмачева. *Журн. аналит. химии*, **51**, 918 (1996)
394. В.Н.Баталова, Э.А.Захарова, Г.Б.Слепченко, М.В.Мальгина. *Журн. аналит. химии*, **59**, 528 (2004)
395. I.Turyan, D.Mandler. *Electroanalysis*, **6**, 838 (1994)
396. J.M.Gong, T.Zhou, D.D.Song, L.Z.Zhang, X.L.Hu. *Anal. Chem.*, **82**, 567 (2010)

## ELECTRODE REACTIONS AND ELECTROANALYSIS OF ORGANOMERCURY COMPOUNDS

**V.A.Kurmaz, V.P.Gul'tyai**

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences  
1, Prosp. Acad. Semenova, 142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation,  
Fax +7(496)524-9676*

*N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences  
47, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(499)135-8941*

Characteristic features of mechanisms and kinetics of the electrode reactions of organomercury compounds (symmetric, asymmetric and salts) at mercury electrode are analyzed. The attention is focused on the effect of coordination, adsorption, and the nature and the properties of intermediates on these processes and to the formation of organomercury derivatives during adsorption of organic and organometallic compounds at mercury electrode. The kinetics of heterogeneous chemical equilibrium «organic calomel» — symmetric organomercury compound in the adsorption layer, relative stability of the intermediates of single-electron reduction of organomercury salts and electrolytic evolution of hydrogen catalyzed by organomercury intermediates are discussed. The problems of joint and separate electrochemical determination of concentrations of organic and inorganic mercury compounds in natural objects are considered.

Bibliography — 396 references.

*Received 10th April 2009*

Свидетельство о регистрации № 0110235 от 08.02.93 в Министерстве печати и информации Российской Федерации.  
Учредители: Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН

Номер набран и сверстан с использованием системы **Advent 3B2 Total Publishing System** на оборудовании, поставленном фирмой «Turpion Ltd».

Подписано к печати с оригинал-макета 13.04.10. Формат 60 × 90 1/8. Печать офсетная.  
Усл. п. л. 12.0. Уч.-изд. л. 13.7. Тираж 500 экз. Заказ 538.

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленных диапозитивов в ППП «Типография «Наука»  
121099 Москва, Шубинский пер., 6.