

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ**

УДК 542.943-92

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ФЕРРОЦЕНА ЙОДОМ  
В ОТСУТСТВИИ И В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ**

© 2022 г. В. М. Фомин<sup>а,\*</sup>, А. В. Маркин<sup>а</sup>, Н. Н. Шуклина<sup>а</sup><sup>а</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

\*e-mail: niih325@bk.ru

Поступила в редакцию 18.04.2021 г.

После доработки 13.07.2021 г.

Принята к публикации 16.07.2021 г.

При изучении кинетики окисления ферроцена  $\text{Cp}_2\text{Fe}$  йодом установлены неизвестные ранее особенности протекания реакции, проявляющиеся в виде зависимости скорости реакции от соотношения начальных концентраций реагентов, обусловленной влиянием равновесной стадии  $\text{I}^- + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{I}_3^-$  при образовании  $\text{Fc}^+\text{I}_3^-$  в качестве основного продукта реакции и ускорения реакции добавками хлорной кислоты, действие которой имеет признаки специфического кислотного катализа. Показано, что отмеченные особенности находят свое подтверждение в кинетических уравнениях, полученных при анализе механизмов реакции в отсутствие и в присутствии кислот.

*Ключевые слова:* ферроцен, йод, кислота, кинетические уравнения, катализ, энергия активации

DOI: 10.31857/S0044453722010095

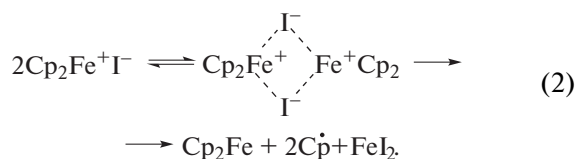
В ряду многочисленных реакций окисления ферроцена и его производных (Fc) различными окислителями [1] можно выделить отдельную группу, отличающуюся определенной специфичностью — все входящие в нее реакции протекают в присутствии сильных протонных кислот. К таким реакциям можно отнести автоокисление Fc, его взаимодействие с гидропероксидами [2], *орто*- и *пара*-хинонами [3] и некоторые другие [4].

Галогены способны окислять Fc в отсутствие кислоты, однако, все они, за исключением йода, в зависимости от условий проведения реакции частично или полностью разрушают Fc с образованием целой гаммы продуктов реакции [5, 6]. Йод не разрушает ферроценовое ядро и основным продуктом его взаимодействия с металлокомплексом (МК) в различных растворителях при избытке йода является трийодид ферроценния  $\text{Fc}^+\text{I}_3^-$ , чему способствует высокая энтальпия образования  $\text{I}_3^-$  по реакции:



равная 136.4 кДж/моль [7]. Стабилизации иона  $\text{I}_3^-$  способствуют большие размеры катиона ферроценния [8], который в свою очередь стабилизируется большим анионом.

При нагревании соли  $\text{Fc}^+\text{I}_3^-$  наблюдается ее разложение [5], что связано, скорее всего, с отщеплением  $\text{I}_2$  от аниона  $\text{I}_3^-$  и последующим диспропорционированием катиона ферроценния по реакции [9]:

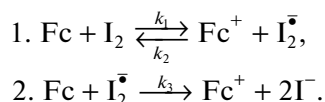


Для  $\text{Fc}^+\text{I}_3^-$  такая реакция невозможна. Реакция (2) ответственна и за разложение Fc при его взаимодействии с  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Br}_2$ , для которых образование устойчивых тригалогенидов ферроценния нехарактерно [6].

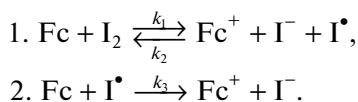
Таким образом, сравнительно высокая термическая устойчивость  $\text{Fc}^+\text{I}_3^-$  — необходимое условие для изучения кинетики взаимодействия Fc с  $\text{I}_2$  в растворе в мягких температурных условиях. К настоящему времени известно несколько работ, посвященных этому, отличительная особенность которых — совершенно разная трактовка механизмов реакций. Ниже приведены схемы механизмов, предложенные в работах [10] (схемы 1 и 2), [11] (схема 3) и [12] (схема 4). Отметим, что фотохимический [13] и электрохимический [14] аспек-

ты реакции  $\text{Fc}$  с  $\text{I}_2$  не обсуждаются. (Авторы используют свою нумерацию уравнений в схемах.)

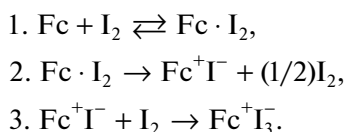
*Схема 1*



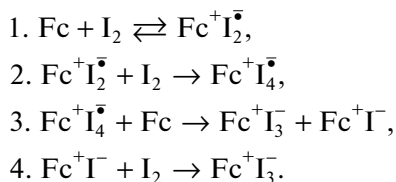
*Схема 2*



*Схема 3*



*Схема 4*



Из приведенных схем наиболее логичными представляются первая и вторая, несмотря на то, что они не описывают процесс полностью. Есть сомнения и по поводу кинетического уравнения, приведенного в работе [10]:

$$\frac{d[\text{Fc}^+]}{dt} = \frac{2k_1[\text{Fc}]^2[\text{I}_2]}{[\text{Fc}]_0},$$

выведенного на основании схемы 1 (вывод не приводится), в котором одновременно фигурируют начальная и текущая концентрации ферроцена, с разными порядками для них. Схему 3 трудно комментировать, поскольку стадия 2 в ней вызывает, мягко говоря, удивление вследствие ее нереальности. В схеме 4 [12] стадии 2 и 3, выглядят искусственными, поскольку реакционная способность  $\text{Fc}^+\text{I}_4^{\bullet-}$  по отношению к ферроцену должна быть существенно ниже, чем  $\text{Fc}^+\text{I}_2^{\bullet-}$ , и это не отражено в схеме. Кроме того, стадия 2, считается авторами лимитирующей, почему и положена в основу вывода кинетического уравнения, с чем трудно согласится, поскольку известно, что обычно координация донора и акцептора электронов протекает с очень высокой скоростью, и этот процесс как правило обратим.

Замечания, сделанные к схемам 1–4 свидетельствуют о необходимости более детального изучения кинетики и механизма окисления  $\text{Fc}$  йодом. С этой задачей непосредственно связана и другая, а именно, установление влияния добавок

кислоты на скорость исследуемой реакции, что способствовало бы расширению наших представлений о ней. Ранее, как уже отмечалось выше, такая задача была решена при окислении  $\text{Fc}$  кислородом, гидропероксидами и хинонами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения реакционных смесей снимали в области 200–1100 нм в атмосфере аргона на спектрометре ShimadzuUV-1280 с использованием кварцевых кювет 10 мм. Работу проводили в спектральном режиме, который предполагал сканирование по длине волны с последующей обработкой спектра (определение положения максимумов и минимумов, расчет интенсивности полосы поглощения, арифметические операции).

Для проведения опытов готовили концентрированные растворы реагентов в ампулах, заполненных аргоном, после чего раствор ферроцена переносили в кювету и разбавляли тем же растворителем до нужной концентрации. Далее снимали фоновый спектр. После этого в кювету вводили капилляр, через который раствор продувался аргоном в течение 3 мин. Не прерывая барботаж, в кювету вводили необходимое количество раствора йода, капилляр вынимали, кювету изолировали от воздуха, и этот момент времени принимали за начало реакции. Время появления максимума принимали за время реакции (8–10 с). После этого с интервалом в 15–20 с снимали следующие спектры раствора в течение 3 мин. По полученным спектрам строили кинетическую кривую в координатах  $A(\text{abs}) - t(\text{с})$ , из которой рассчитывали начальную скорость реакции по тангенсу угла наклона касательной к этой кривой, выходящей из начала координат.

Использованные растворители имели квалификацию “х.ч.” и “ч.д.а.”, дополнительной очистке не подвергались. Ферроцен использовали в виде продажного реактива и перед опытами подвергали дополнительной очистке путем возгонки в вакууме.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании анализа схем 1–4 можно предложить схемы 5, 6, которые вполне логично описывают процесс окисления ферроцена до конечного продукта. Отметим, что стадия 4 показывает не только путь его образования, но и свидетельствует о том, что она конкурирует со стадией (1) за  $\text{I}_2$  и способна влиять, таким образом, на равновесную концентрацию комплекса  $\text{Fc} \cdot \text{I}_2$ , а, следовательно, и на скорость его превращения в продукты реакции и скорость процесса в целом, причем это влияние должно зависеть от соотношения

начальных концентраций  $[I_2]_0/[Fc]_0$ , которое может быть больше и меньше единицы, поскольку образованию  $I_3^-$  будет способствовать избыток йода по сравнению с ферроценом.

Схема 5

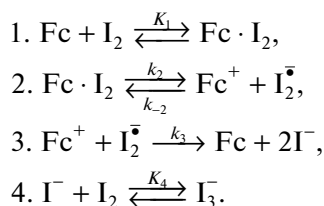
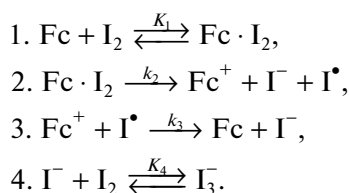


Схема 6



В схеме 6 стадия 2 представлена как необратимая, в отличие от схемы 2. Если принять, что реакция  $Fc$  с  $I_2$  является элементарной, то ее скорость  $W_{Fc^+} = k[Fc]_0[I_2]_0$  не изменится, если первоначальное соотношение концентраций реагентов поменять на обратное. Для сложного процесса, каким действительно является окисление ферроцена йодом,  $W_{Fc^+} = k_{эфф}[Fc]_0[I_2]_0$ , где  $k_{эфф}$  будет функцией  $K_1, k_2$  и др., причем при разных соотношениях  $[I_2]_0/[Fc]_0$  ее выражение, а значит, и численное значение будет разным, поскольку при выводе кинетического уравнения в условия когда  $[I_2]_0 > [Fc]_0$  необходимо учитывать баланс по концентрации  $Fc$ , а в условиях, когда  $[I_2]_0 < [Fc]_0$ , – по концентрации  $I_2$ .

В последнем случае в выражение баланса должна входить концентрация  $I_3^-$ , равная  $K_4[I^-][I_2]$ , из чего можно сделать вывод, что ингибирующее влияние стадии 4 на скорость реакции должно проявляться прежде всего в условиях, когда  $[I_2]_0 < [Fc]_0$ .

Проанализируем схему 5, в которой обратимость всех стадий достаточно точно определена, что позволит в дальнейшем сопоставить полученные данные с результатами экспериментальных исследований, которые приведены ниже, касающиеся внесенных в нее изменений. В соответствии со схемой, скорость образования катиона ферроцена будет равна:

$$W_{Fc^+} = k_2[Fc \cdot I_2] + k_3[Fc][I^{\bullet-}] = k_2K_1[Fc][I_2] + k_3[Fc][I^{\bullet-}] \quad (3)$$

Концентрацию  $I^{\bullet-}$  найдем из условия ее стационарности:  $d[I^{\bullet-}]/dt = 0$ .

$$[I^{\bullet-}] = \frac{k_2K_1[Fc][I_2]}{k_3[Fc]} = \frac{k_2K_1[I_2]}{k_3}$$

Подставляя выражение для  $[I^{\bullet-}]$  в уравнение (3), получим следующее выражение для скорости реакции:

$$W_{Fc^+} = 2k_2K_1[Fc][I_2] \quad (4)$$

или

$$W_{Fc^+} = 2k_{эфф}[Fc][I_2], \quad (4')$$

где

$$k_{эфф} = k_2K_1 = k_{0,эфф} e^{-\frac{E_2 + \Delta_r H_1^\circ}{RT}}$$

Поскольку  $\Delta_r H_1^\circ < 0$ , то  $E_{эфф} = E_2 + \Delta_r H_1^\circ$  будет меньше  $E_2$ . Это указывает на то, что образование комплекса  $Fc \cdot I_2$  приводит к уменьшению энергии активации лимитирующей стадии процесса.

Чтобы получить выражение для  $W_{Fc^+}$  через начальные концентрации реагентов, найдем связь между ними и их текущими концентрациями при различных соотношениях  $[I_2]_0/[Fc]_0$ .

1.  $[I_2]_0 \gg [Fc]_0$

$$[Fc]_0 = [Fc] + [Fc \cdot I_2] = [Fc](1 + K_1[I_2]). \quad (5)$$

Отсюда

$$[Fc] = \frac{[Fc]_0}{1 + K_1[I_2]}$$

и общее уравнение для скорости реакции будет иметь вид:

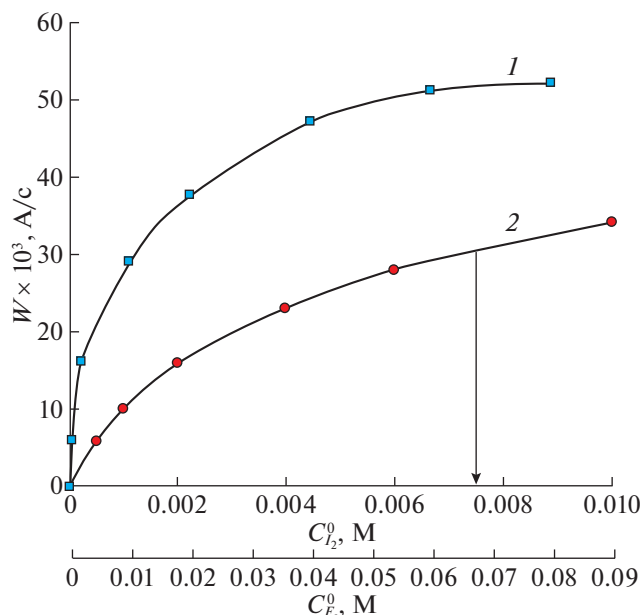
$$W_{Fc^+}^1 = \frac{2k_2K_1[Fc]_0[I_2]_0}{1 + K_1[I_2]}, \quad (6)$$

свидетельствующий о первом порядке процесса по начальной концентрации ферроцена и дробном (от нуля до единицы) – по йоду. Поскольку речь идет о начальной скорости процесса, здесь и далее в конечных выражениях для нее можно использовать начальные концентрации других реагентов.

Рассмотрим предельные случаи для скорости реакции, вытекающие из уравнения (6). Если концентрация  $I_2$  мала, то скорость реакции будет линейно зависеть от начальной концентрации реагентов:

$$W_{Fc^+}^1 = 2k_2K_1[Fc]_0[I_2]_0, \quad (7)$$

если велика, то порядок по йоду становится нулевым, а скорость реакций максимальной:



**Рис. 1.** Зависимости скорости окисления Fc в этаноле от концентрации ферроцена (1) и йода (2);  $C_{Fc}^0 = 0.002$  М,  $C_{I_2}^0 = 0.004$  М,  $T = 23^\circ\text{C}$ .

$$W_{Fc^+}^1 = 2k_2[Fc]_0 = W_{Fc^+,max}^1 \quad (8)$$

что должно наблюдаться при полном связывании ферроцена в комплекс  $Fc \cdot I_2$ , подтверждая тем самым его образование.

Если  $[Fc]_0 \gg [I_2]_0$ , то

$$\begin{aligned} [I_2]_0 &= [I_2] + [Fc \cdot I_2] + [I_3^-] = \\ &= [I_2](1 + K_1[Fc] + K_4[I^-]). \end{aligned} \quad (9)$$

В этом случае выражение для скорости реакции  $W_{Fc^+}^2$  будет иметь вид, отличный от выражения (6):

$$\begin{aligned} [I_2] &= \frac{[I_2]_0}{1 + K_1[Fc]_0 + K_4[I^-]}, \\ W_{Fc^+}^2 &= \frac{2k_2K_1[Fc]_0[I_2]_0}{1 + K_1[Fc]_0 + K_4[I^-]}. \end{aligned} \quad (10)$$

Из сопоставления уравнений (6) и (10) видно, что  $W_{Fc^+}^2 < W_{Fc^+}^1$  при равенстве начальных концентраций  $[I_2]_0$  и  $[Fc]_0$  за счет наличия в знаменателе уравнения (10) слагаемого  $K_4[I^-] = [I_3^-]/[I_2]$ , характеризующего степень связывания йода ионом  $I^-$  за счет реакции (4), что свидетельствует в пользу сделанного выше предположения о его ингибирующем влиянии на скорость реакции.

При  $[Fc]_0 \rightarrow \infty$  скорость окисления Fc стремится к максимальному значению, определяемому только начальной концентрацией  $I_2$ ,

$$W_{Fc^+,max}^2 = 2k_2[I_2]_0, \quad (11)$$

что означает полное нивелирование влияния стадии (4) на скорость реакции. В этих условиях весь йод будет связан в комплексе  $Fc \cdot I_2$  и расходоваться только на окисление ферроцена, что должно приводить к образованию в качестве основного продукта реакции йодида ферроцена  $Fc^+I^-$ , а не  $Fc^+I_3^-$ . Стабилизация аниона  $I^-$  может осуществляться либо за счет его сольватации высокополярными растворителями, лучше всего спиртами, с образованием при этом водородного комплекса  $Fc^+I^- \cdots HOR$ , либо путем димеризации соли  $Fc^+I^-$ . Устойчивость димера к последующему превращению по реакции (2) будет определяться опять же сольватирующими свойствами растворителя.

Заметим, что в апротонных растворителях при  $[I_2]_0 > [Fc]_0$  образования  $Fc^+I^-$  не было зафиксировано ни в одном из опытов [5, 6].

При кинетическом анализе схемы 5, обратной реакцией стадии (2) можно пренебречь при  $t \rightarrow 0$  и  $[Fc^+] \rightarrow 0$ . Получающиеся выражения для скорости реакции при разных соотношениях начальных концентраций реагентов, полностью идентичны выражениям (6) и (10), что свидетельствует о кинетической неразличимости предложенных механизмов исследуемой реакции, описываемых этими схемами.

Результаты проведенного кинетического анализа схем 5 и 6 в дальнейшем были подтверждены прямыми кинетическими исследованиями. Сначала было изучено влияние начальных концентраций обоих реагентов на скорость реакции  $W_{Fc^+}$  при варьировании их значений в достаточно широком диапазоне, что позволяло получить полную зависимость  $W_{Fc^+} = f(\text{реагент})$ .

Полученные результаты, приведенные на рис. 1, свидетельствуют о том, что в этаноле скорость окисления ферроцена линейно увеличивается с ростом его концентрации и концентрации окислителя при небольших значениях последних (кривые 1 и 2 соответственно). Это указывает на первый порядок процесса по концентрации каждого из реагентов и соответствует уравнению (7), являющемуся частным случаем уравнения (6).

Для подтверждения уравнения

$$W_{Fc^+,эксп} = k_{эфф}[Fc]_0[I_2]_0 \quad (12)$$

нами был определен общий порядок реакции ( $n$ ) по зависимости  $\lg W = \lg k + n \lg C^0$ , который оказался равным близким к 2 ( $n = 1.96 \pm 0.16$ ), что следует из данных рис. 2, полученных при равенстве начальных концентраций Fc и  $I_2$  во всех опы-

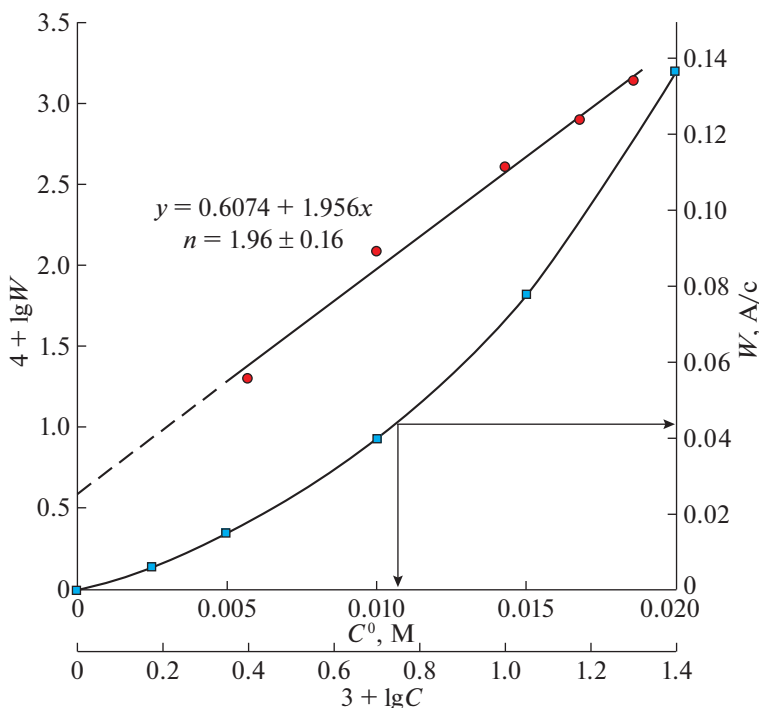


Рис. 2. Зависимости скорости реакции от концентрации Fc и I<sub>2</sub> (1) и логарифмическая анаморфоза этой зависимости (2) в этаноле при T = 23°C.

тах. Полученный результат имеет принципиальное значение, поскольку анализ схем 2 и 4, приведенный в работах [10] и [12] соответственно приводит к кинетическому уравнению с общим третьим порядком реакции по концентрациям реагентов, причем порядок по I<sub>2</sub> в одном случае [10] равен 1, а в другом [12] – 2. Это свидетельствует о том, что схемы 2 и 4 в определенном смысле противоречат друг другу и обе они не соответствуют реальным результатам (рис. 1 и рис. 2).

Из сравнения уравнений (7) и (12) находим, что  $k_{эфф} = 2k_2K_1$ . В дальнейшем при увеличении концентрации ферроцена (рис. 1) порядок реакции по этому реагенту уменьшается до нуля, а скорость реакции достигает своего максимального значения, как показано в уравнении (11), что является результатом полного связывания I<sub>2</sub> ферроценом в комплекс Fc · I<sub>2</sub>, о чем уже упоминалось выше, и опять же подтверждением стадии (1) в схемах 5 и 6.

Зависимость  $W_{Fc^+} = f([I_2]_0)$  получена для больших концентраций I<sub>2</sub>, чтобы исключить наложение его полосы поглощения на полосу поглощения катиона ферроцена с  $\lambda_{max} = 617$  нм. Однако можно не сомневаться в том, что полный вид зависимости  $W_{Fc^+} = f([I_2]_0)$  при  $[I_2]_0 \rightarrow \infty$  будет аналогичным зависимости I на рис. 1, а скорость реакции будет стремиться к максимальному значению при полном связывании ферроцена йо-

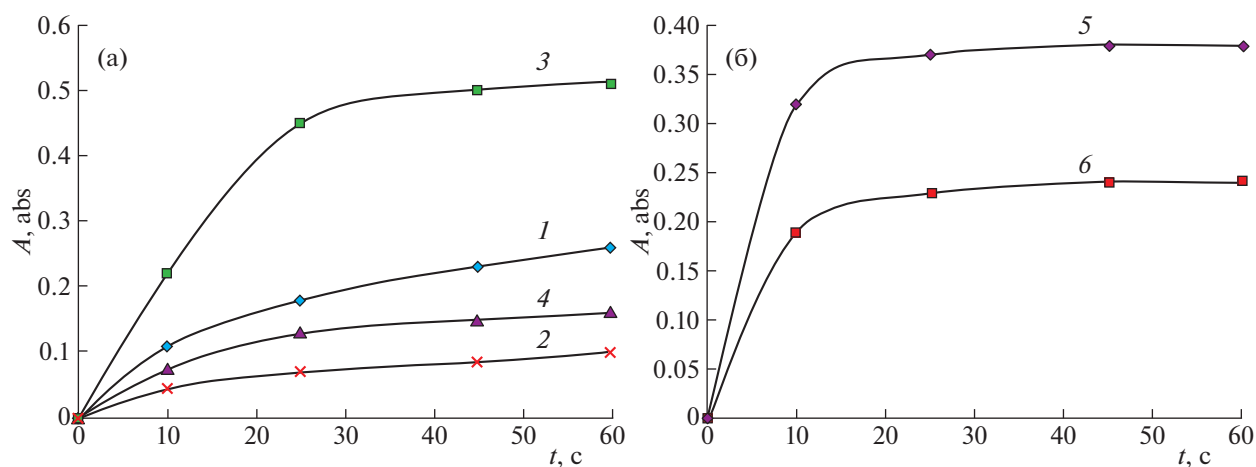
дом в тот же комплекс Fc · I<sub>2</sub>, как это следует из анализа схемы реакции, приведенного выше (уравнение (8)):

$$W_{Fc^+, \max, \text{эксп}} = W_{Fc^+, \max}^1 = 2k_2[Fc]_0. \quad (13)$$

Другая задача, решение которой имеет принципиальное значение – установить, есть ли реальное различие в скоростях окисления ферроцена при различном соотношении начальных концентраций реагентов, что подтверждало бы влияние стадии (4) в приведенных схемах процесса на его скорость, как это следует из сопоставления уравнений (6) и (10).

Полученные результаты, иллюстрируемые рис. 3, на котором приведены кинетические кривые накопления катиона ферроцена, свидетельствуют о том, что это различие в начальных скоростях реакций действительно имеет место и оно достаточно существенно как в ацетонитриле, так и в этаноле, причем в обоих растворителях скорость окисления ферроцена оказывается более высокой, если реакцию проводить в условиях, когда  $[I_2]_0 > [Fc]_0$ . В диоксане такого различия в скоростях процесса наблюдать не удалось, из-за их низких значений.

Из рис. 3 также следует, что, независимо от соотношения  $[Fc]_0/[I]_0$ , скорость исследуемой реакции зависит от природы растворителя, увеличиваясь в ряду DiOx  $\ll$  EtOH  $<$  MeCN, что соответ-

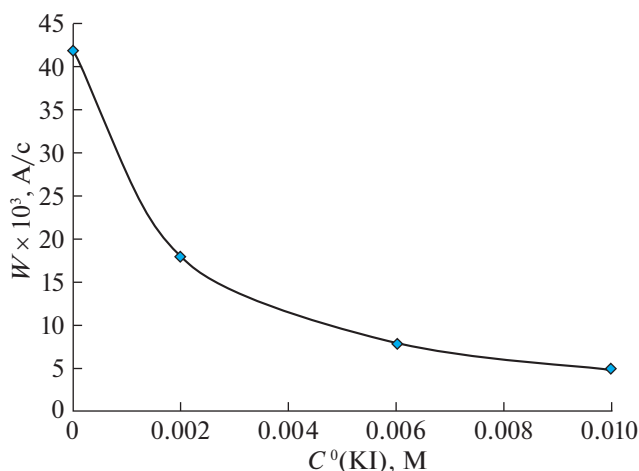


**Рис. 3.** Влияние соотношения начальных концентраций  $Fc$  и  $I_2$  на скорость образования катиона ферроцена: (а) – в этаноле (1–4); (б) – в ацетонитриле (5, 6); 1, 3, 5 –  $C_{I_2}^0 = 0.01$  М,  $C_{Fc}^0 = 0.001$  М; 2, 4, 6 –  $C_{Fc}^0 = 0.01$  М;  $C_{I_2}^0 = 0.001$  М, 3, 4 –  $C_{HX}^0 = 0.2$  М.

ствует увеличению их диэлектрической проницаемости в том же ряду.

Кроме того, было установлено, что небольшие добавки KI в реакцию смесь (растворитель –  $MeCN-H_2O$  (3 : 1)) перед началом реакции приводит к существенному снижению ее скорости (рис. 4). Полученные данные подтверждают ингибирующее влияние стадии (4) на процесс окисления ферроцена, которое становится особенно заметным в условиях, затрудняющих образование стабильного продукта реакции, каким является  $Fc^+I_3^-$ , т.е. при недостатке йода относительно ферроцена в реакционной смеси.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что предложенные механизмы окис-



**Рис. 4.** Влияние добавок KI на скорость окисления  $Fc$  йодом в смешанном растворителе ацетонитрил–вода (3:1);  $C_{Fc}^0 = 0.002$  М;  $C_{I_2}^0 = 0.004$  М.

ления ферроцена йодом, описываемые схемами 5 и 6, находятся в полном соответствии с результатами кинетических исследований реакций и более адекватно отражают особенности ее протекания, чем предложенные ранее [10] и [12].

Кроме того, нами изучено влияние добавок сильной кислоты ( $HClO_4$ ) на скорость исследуемой реакции. Ранее [2, 3] на многочисленных примерах было показано, что окисление производных ферроцена с различными функциональными группами кислородом, гидропероксидами и хинонами существенно ускорялось добавками сильных кислот – трифторуксусной и хлорной, что обусловлено увеличением стандартных редокс-потенциалов этих окислителей [2, 3]. В отсутствие кислот последние практически не способны окислять ферроцен с видимой скоростью в условиях кинетических исследований, когда используются небольшие концентрации реагентов, за редким исключением, к которому относится взаимодействие  $ROOH$  и кислорода с ферроценилуксусной и ферроценилборной кислотами [2], обладающих рядом специфических свойств. Йод, в отличие от указанных выше окислителей, обладает достаточно высоким окислительно-восстановительным потенциалом, позволяющим ему вступать в реакции с различными производными ферроцена в отсутствие кислот. Участие последних в этих реакциях будет означать открытие параллельного маршрута окисления ферроцена, а не единственного, как в случае процессов окисления с участием кислорода, хинонов и  $ROOH$ . Данные о влиянии кислот на окислительный потенциал йода в литературе отсутствуют.

Результаты проведенного исследования, иллюстрируемые рис. 5, свидетельствуют о том, что добавки хлорной кислоты (HX) приводят к замет-



ному ускорению исследуемого процесса независимо от природы растворителя, хотя в MeCN и EtOH кислота практически полностью диссоциирована, а в диоксане находится в виде сольватно-разделенной ионной пары [15]. Зависимости скорости реакции от концентрации кислоты в MeCN и EtOH линейны, если их значения невелики. При высоких концентрациях кислоты скорость реакции в этаноле приближается к некоторому предельному значению  $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+\text{max}}$  (кривая 2). Обращает на себя внимание, что эти зависимости в этаноле и ацетонитриле выходят не из начала координат, а из определенных точек на оси абсцисс, которые соответствуют скорости реакции в этих растворителях в отсутствие кислоты  $W_{\text{Fc}^+}^0$ , что свидетельствует о двух путях образования катиона ферроцена в этих условиях. В диоксане  $W_{\text{Fc}^+}^0 \approx 0$  при тех же концентрациях реагентов. Кроме того, установлено, что в этаноле в присутствии кислоты порядок реакции по концентрации Fc и  $I_2$  остается неизменным, т.е. первым. Это позволяет представить кинетическое уравнение исследуемой реакции в этаноле и ацетонитриле при небольших концентрациях реагентов в виде уравнения, учитывающего окисление ферроцена в присутствии кислоты и без нее:

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+, \text{эксп}} = W_{\text{Fc}^+}^0 + k'_{\text{эфф}}[\text{Fc}]_0[\text{I}_2]_0[\text{H}^+]_0 = k_{\text{эфф}}[\text{Fc}]_0[\text{I}_2]_0 + k'_{\text{эфф}}[\text{Fc}]_0[\text{I}_2]_0[\text{H}^+]_0. \quad (14)$$

При постоянстве концентраций ферроцена и йода уравнение (14) преобразуется в следующее уравнение:

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+, \text{эксп}} = a + b[\text{H}^+]_0, \quad (15)$$

которое описывает начальный участок зависимости 2 и 3 на рис. 5.

Установлено также, что и в присутствии кислоты скорость реакции зависит от соотношения начальных концентраций ферроцена и йода, как и в ее отсутствие (рис. 3). Это указывает на то, что участие кислоты в процессе окисления ферроцена не влияет на протекание реакции  $\Gamma^-$  с  $I_2$  и на скорость процесса, для чего  $\Gamma^-$  должен существовать в растворе в свободном виде в присутствии хлорной кислоты, что в действительности и имеет место, поскольку HI, как и  $\text{HClO}_4$ , полностью диссоциирует в спиртах и ацетонитриле [15].

На основании полученных данных и схемы 6 рассмотрим механизм участия кислоты в окислении ферроцена:

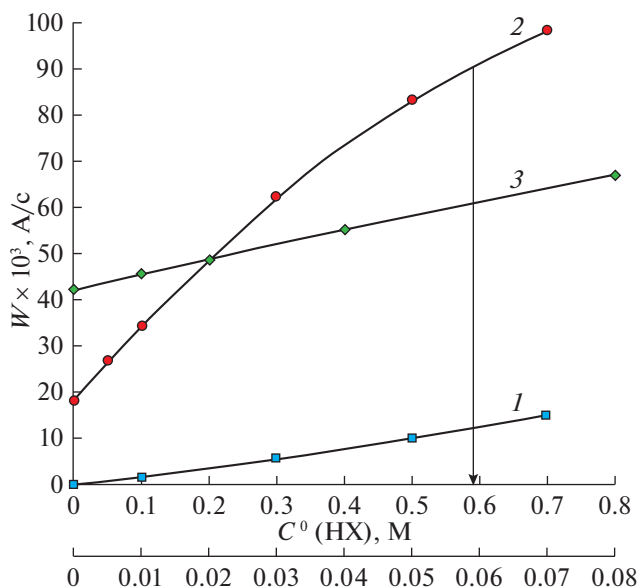
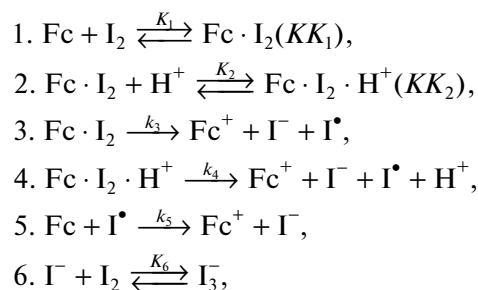


Рис. 5. Влияние добавок хлорной кислоты на скорость окисления ферроцена йодом в диоксане (1), этаноле (2), ацетонитриле (3):  $C_{\text{Fc}}^0 = 0.002 \text{ M}$ ,  $C_{\text{I}_2}^0 = 0.004 \text{ M}$ .

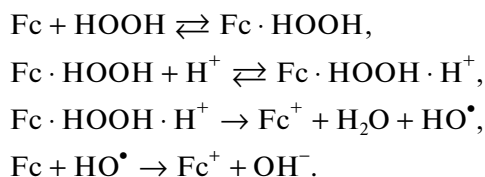
#### Схема 7



и проанализируем его на предмет соответствия установленным концентрационным зависимостям для скорости реакции. Подчеркнем, что образующаяся в условиях реакции кислота HI полностью диссоциирована в этаноле и ацетонитриле, поскольку низкая степень диссоциации HI автоматически ограничивает протекание стадии (6) и ее влияние на скорость процесса, что противоречит результатам опытов.

Согласно приведенной схеме, протон, участвующий в образовании тройного комплекса  $\text{KK}_2$ , регенерируется при его превращении в продукты реакции, т.е. ведет себя как катализатор, и это принципиально отличает его поведение от поведения протона при окислении Fc кислородом, ROOH и хинонами, который входит в состав конечных продуктов реакции, как это видно на примере реакции Fc с HOOH [16]:

## Схема 8



Аналогичные примеры можно привести и для других окислителей [2, 3].

В соответствии со схемой 7, выражение для скорости образования катиона ферроцена по двум параллельным маршрутам можно представить в виде уравнения:

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+} = k_3[\text{Fc} \cdot \text{I}_2] + k_4[\text{Fc} \cdot \text{I}_2 \cdot \text{H}^+] + k_5[\text{Fc}][\text{I}^\bullet] = (16)$$

$$= k_3K_1[\text{Fc}][\text{I}_2] + k_4K_1K_2[\text{Fc}][\text{I}_2][\text{H}^+] + k_5[\text{Fc}][\text{I}^\bullet].$$

Используя его, получим уравнения для скорости реакции, отражающие влияние на нее соотношения начальных концентраций Fc и I<sub>2</sub>.

$$1) [\text{I}_2]_0 > [\text{Fc}]_0, [\text{H}^+]_0 > [\text{I}_2]_0.$$

Из баланса по концентрации ферроцена определяем его текущую концентрацию и далее суммарную скорость процесса  $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^1$

$$[\text{Fc}]_0 = [\text{Fc}] + [\text{Fc} \cdot \text{I}_2] + [\text{Fc} \cdot \text{I}_2 \cdot \text{H}^+] =$$

$$= [\text{Fc}](1 + K_1[\text{I}_2] + K_1K_2[\text{I}_2][\text{H}^+]), \quad (17)$$

$$[\text{Fc}] = \frac{[\text{Fc}]_0}{1 + K_1[\text{I}_2]_0 + K_1K_2[\text{I}_2]_0[\text{H}^+]_0},$$

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^1 = \frac{2k_3K_1[\text{Fc}]_0[\text{I}_2]_0}{1 + K_1[\text{I}_2]_0 + K_1K_2[\text{I}_2]_0[\text{H}^+]_0} +$$

$$+ \frac{2k_4K_1K_2[\text{Fc}]_0[\text{I}_2]_0[\text{H}^+]_0}{1 + K_1[\text{I}_2]_0 + K_1K_2[\text{I}_2]_0[\text{H}^+]_0} = W_{\text{Fc}^+}^1 + W_{\text{Fc}^+}^{1.1} \quad (18)$$

Здесь  $W_{\text{Fc}^+}^1$  – скорость окисления Fc, протекающего через стадию образования комплекса Fc · I<sub>2</sub>,  $W_{\text{Fc}^+}^{1.1}$  – скорость реакции, протекающей через образование тройного комплекса Fc · I<sub>2</sub> · H<sup>+</sup>.

Наличие в знаменателе уравнения для скорости реакции  $W_{\text{Fc}^+}^1$  слагаемого  $K_1K_2[\text{I}_2]_0[\text{H}^+]_0 = [\text{Fc} \cdot \text{I}_2 \cdot \text{H}^+]/[\text{Fc}]$  указывает на то, что вклад  $W_{\text{Fc}^+}^1$  в скорость брутто-процесса зависит от степени протонирования комплекса Fc · I<sub>2</sub>, и чем она больше, тем меньше этот вклад. Коэффициент “2” в обоих слагаемых уравнения (18) учитывает образование катиона ферроцена по реакции Fc с атомом I.

При  $[\text{H}^+]_0 = 0$  уравнение (18) превращается в уравнение (6), при  $[\text{H}^+]_0 \rightarrow \infty$  – в уравнение:

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^1 = 2k_4[\text{Fc}]_0 = W_{\text{Fc}^+\text{H}^+,\text{max}}^1, \quad (19)$$

которое свидетельствует о том, что при больших концентрациях кислоты окисление ферроцена полностью реализуется через образование комплекса Fc · I<sub>2</sub> · H<sup>+</sup>, а скорость процесса стремится к предельному значению, определяемому константой скорости  $k_4$  и лимитируемому значением  $[\text{Fc}]_0$ .

При небольших концентрациях I<sub>2</sub> и кислоты уравнение (18) преобразуется в уравнение, идентичное уравнению (14), полученному экспериментальным путем:

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^1 = 2k_3K_1[\text{Fc}]_0[\text{I}_2]_0 +$$

$$+ 2k_4K_1K_2[\text{Fc}]_0[\text{I}_2]_0[\text{H}^+]_0. \quad (20)$$

При постоянстве концентраций Fc и I<sub>2</sub> оно трансформируется в уравнение, аналогичное уравнению (15).

Из сравнения уравнений (14) и (20) можно найти выражения для  $k_{\text{эфф}}$  и  $k'_{\text{эфф}}$  в уравнении (14), а используя их выражения для коэффициентов  $a$  и  $b$  в уравнении (15):

$$k_{\text{эфф}} = 2k_3K_1; \quad k'_{\text{эфф}} = 2k_4K_1K_2. \quad (21)$$

Из равенств (21) следует, что

$$E_{\text{эфф}} = E_3 + \Delta_r H_1^\circ,$$

$$E_{\text{эфф}}' = E_4 + \Delta_r H_1^\circ + \Delta_r H_2^\circ.$$

Поскольку  $E_4 < E_3$ , а  $\Delta_r H_i^\circ < 0$ , получим, что  $E_{\text{эфф}}' < E_{\text{эфф}}$ . Разность в энергиях активации будет равна  $E_{\text{эфф}} - E_{\text{эфф}}' = E_3 - (E_4 + \Delta_r H_2^\circ)$ .

Таким образом, ускорение исследуемой реакции добавками кислоты обусловлено снижением ее энергии активации при превращении комплекса Fc · I<sub>2</sub> · H<sup>+</sup>, что опять же характерно для каталитических процессов, и этот случай при окислении ферроцена и его производных в присутствии кислот отмечен впервые.

Здесь уместно отметить, что реакция производилась в условиях избыточной концентрации кислоты по сравнению с концентрациями ферроцена и йода, что не характерно для каталитических процессов. Однако если реакцию проводить с каталитическим количеством кислоты и большими количествами ферроцена и йода, механизм реакции не изменится, хотя кинетическое уравнение реакции однозначно будет отличаться от уравнения (18), а порядок реакции по концентрации кислоты будет первым при любых концентрациях реагентов.

$$2) [\text{Fc}]_0 > [\text{I}_2]_0; [\text{H}^+]_0 > [\text{Fc}]_0.$$

Выражение для скорости реакции  $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^2$  в этом случае находим с учетом баланса по концен-



трации  $I_2$ , позволяющего найти его текущую концентрацию:

$$[I_2]_0 = [I_2] + [KK_1] + [KK_2] + [I_3^-] = \\ = [I_2](1 + K_1[Fc] + K_1K_2[Fc][H^+] + K_6[I_3^-]), \quad (22)$$

$$[I_2] = \frac{[I_2]_0}{1 + K_1[Fc]_0 + K_1K_2[Fc]_0[H^+]_0 + K_6[I_3^-]}, \\ W_{Fc^+ \cdot H^+}^2 = \frac{2k_3K_1[Fc]_0[I_2]_0}{1 + K_1[Fc]_0 + K_1K_2[Fc]_0[H^+]_0 + K_6[I_3^-]} + \\ + \frac{2k_4K_1K_2[Fc]_0[I_2]_0[H^+]_0}{1 + K_1[Fc]_0 + K_1K_2[Fc]_0[H^+]_0 + K_6[I_3^-]} = \quad (23) \\ = W_{Fc^+ \cdot H^+}^2 + W_{Fc^+ \cdot H^+}^{2.2}$$

Уравнения (18) и (23) согласуются с приведенными выше данными о влиянии соотношения начальных концентраций  $[Fc]_0/[I_2]_0$  на скорость окисления ферроцена в присутствии кислоты, причиной которого, как и в ее отсутствие, является связывание  $I_2$  ионом  $I^-$ , влияющее на равновесную концентрацию  $I_2$ , скорость образования и выход комплексов  $Fc \cdot I_2$  и  $Fc \cdot I_2 \cdot H^+$ , и, в конечном счете, на скорость исследуемого процесса в целом.

При  $[H^+]_0 = 0$  значение  $W_{Fc^+ \cdot H^+}^{2.2} = 0$  и уравнение (23) приводится к уравнению (10), а при  $[H^+]_0 \rightarrow \infty$  – к следующему уравнению:

$$W_{Fc^+ \cdot H^+}^2 = 2k_4[I_2]_0 = W_{Fc^+ \cdot H^+}^{2.2, \max}, \quad (24)$$

которое по смыслу идентично уравнению (19) и характеризует максимальную скорость реакции, которая достигается при полном связывании  $I_2$  в комплекс  $Fc \cdot I_2 \cdot H^+$ . Это означает, что при большом избытке кислоты в реакционной смеси продуктом реакции будет не трийодид ферроцена, а йодид ферроцена, стабилизации которого будет способствовать не только специфическая сольватация, но и протонирование его димерной формы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методы элементоорганической химии. Железоорганические соединения / Под ред. А.Н. Несмеянова, К.А. Кочеткова. М.: Наука, 1983. С. 544.
2. Fomin V., Shirokov A., Kochetkova K. Oxidation of Derivants of Ferrocene by Molecular Oxygen and Peroxides. LAP LAMBERT Academic Publishing RU, 2017. 361 p.
3. Фомин В.М., Галкина М.С., Ключевский К.В. // Журн. орган. химии. 2018. Т. 88. № 10. С. 1644 <https://doi.org/10.1134/S0044460X18100104>
4. Фомин В.М. // Там же. 2007. Т. 77. № 5. С. 860. <https://doi.org/10.1134/S1070363207050246>
5. Несмеянов А.Н., Юрьева Л.П., Материкова Р.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. № 4. С. 731.
6. Несмеянов А.Н., Кочеткова И.С., Материкова Р.Б. // Журн. орган. химии. 1973. Т. 9. № 9. С. 1973.
7. Check C.E., Faust T.O., Baily Y.M. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. № 34. P. 8111 (DOI: ) (all data) <https://doi.org/10.1021/jp0119451>
8. Шрейвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. М.: Мир, 2004. Т. 1. 645 с.
9. Разуваев Г.А., Грибов Б.Г., Домрачев Г.А. Металлорганические соединения в электронике. М.: Наука, 1972. С. 122.
10. Савицкий А.В., Сыркин Я.К. // Докл. АН СССР. 1958. Т. 120. № 1. С. 119.
11. Salman H.M.A., Mahmoud M.R., Abou-El-Wafa M.H.M. // Inorg. Chem. Comm. 2004. № 7. P. 1209. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2004.07.023>
12. Logan S.R., Welsh Michael R. // Z. Phys. Chem. 1986. V. 148. № 2. P. 215. <https://doi.org/10.1524/zpch.1986.148.2.215>
13. John R.B. Hanna, Logan R. // J. Photochem. 1979. V. 10. № 3. P. 267. [https://doi.org/10.1016/0047-2670\(79\)80014-3](https://doi.org/10.1016/0047-2670(79)80014-3)
14. Anari E.H.B., Romano M., Teh W.X. // Roy. Soc. Chem. 2016. V. 52. P. 745. <https://doi.org/10.1039/c5cc05889a>
15. Белл Р. Протон в химии. М.: Мир, 1977. С. 60.
16. Фомин В.М., Терехина А.А., Зайцева К.С. // Журн. орган. химии. 2013. Т. 83. № 5. С. 813. <https://doi.org/10.1134/S1070363213120177>