

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ФЕРРОЦЕНИЛМЕТАНОЛА
ЙОДОМ В ОТСУТСТВИИ И В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ
В ПРОТОННЫХ И АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ© 2022 г. В. М. Фомин^а, Н. Н. Шуклина^{а,*}^а Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

*e-mail: niih325@bk.ru

Поступила в редакцию 22.12.2021 г.

После доработки 11.04.2022 г.

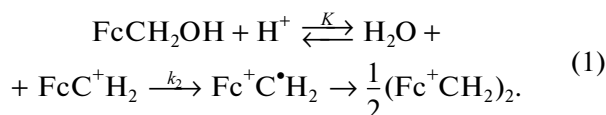
Принята к публикации 15.04.2022 г.

На основании результатов исследования кинетики и механизма окисления ферроценилметанола FcCH_2OH йодом в протонных и апротонных растворителях установлено, что способность I_2 выступать в роли окислителя в отсутствие и в присутствии сильной кислоты HClO_4 и возможность образования катиона ферроцена при протонировании FcCH_2OH обуславливают характерные особенности окисления металлокомплекса как в сравнении с его же окислением *n*-хиноном, проявляющим окислительные свойства только в присутствии кислот, так и в сравнении с окислением йодом ферроцена, не содержащего функциональных групп, способных протонироваться.

Ключевые слова: ферроценилметанол, ферроцен, йод, *n*-хинон, кислота, окисление, протонирование, карбокатион, редокс-изомерия, механизм

DOI: 10.31857/S0044453722100090

Изучению механизмов окисления ферроцена и его производных с различными функциональными группами окислителями различной природы, включая кислород и гидропероксиды [1], *орто*- и *пара*-хиноны [2] и I_2 [3–6] посвящено значительное число работ. Особенность окисления металлокомплексов (МК) этими окислителями (за исключением I_2) — как правило, необходимость участия сильной кислоты в этих процессах для повышения скорости реакции, роль которой сводится к увеличению стандартного редокс-потенциала окислителя. Присутствие кислоты приводит также к протонированию МК с образованием соответствующих катионов ферроцена в результате редокс-изомерии образующихся ферроценилкарбениевых или ацильных ионов [7–11], что на примере ферроценилметанола FcCH_2OH можно проиллюстрировать уравнением:



В результате этого происходит наложение процесса протонирования МК на процесс его окисления, которое усложняет как механизм реакции, так и кинетические уравнения, описывающие его, что убедительно показано в работе [12], по-

священной окислению FcCH_2OH *n*-хиноном, в которой проанализировано влияние протонирования МК на скорость его окисления. Согласно [12], каждый из этих процессов оказывает влияние на скорость протекания другого, причем степень влияния зависит прежде всего от сольватирующих свойств используемых растворителей — диоксана, ацетонитрила, этанола, ДМФА и др., их способности к прямому взаимодействию с FcC^+H_2 и соотношения начальных концентраций FcCH_2OH и HX , влияющих в совокупности на выход карбокатиона и его способность к редокс-изомерии, вероятность которых в диоксане оказалась значительно выше, чем во всех остальных указанных растворителях. О влиянии протонирования FcCH_2OH на скорость его окисления *n*-хиноном свидетельствует экстремальный характер зависимости скорости накопления катиона ферроцена W_{Fc^+} от концентрации МК в условиях, когда $[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 \gg [\text{HClO}_4]_0$, которая повторяет экстремальную зависимость $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+} = f([\text{FcCH}_2\text{OH}]_0)$, полученную при протонировании МК в тех же условиях. Причина экстремального характера указанных зависимостей в первом случае — полное израсходование кислоты на протонирование МК по мере роста его концентрации, в результате чего *n*-хинон теряет свои окислительные свой-

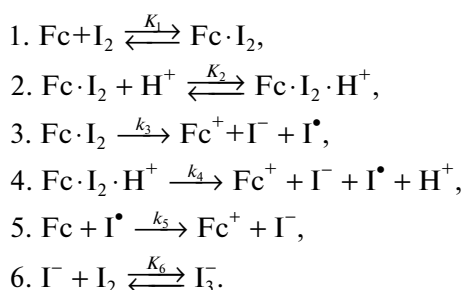
ства, во втором – стабилизация образовавшегося карбокатиона FcC^+H_2 за счет координации с материнским соединением, учет которой при анализе схемы протонирования FcCH_2OH приводит к следующему уравнению для скорости редокс-изомерии карбокатиона $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}$ [12]:

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+} = \frac{k_2 K [\text{H}^+]_0 [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0}{\text{H}_2\text{O} + K [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 + K K_a [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0^2}, \quad (2)$$

где k_2 – константа скорости редокс-изомерии FcC^+H_2 ; K и K_a – константы равновесия стадий протонирования FcCH_2OH и образования комплекса $\text{FcC}^+\text{H}_2 \cdot \text{FcCH}_2\text{OH}$ соответственно. При малых концентрациях FcCH_2OH уравнение (2) в трансформированном виде описывает восходящую ветвь зависимости, при больших – нисходящую.

Представляло определенный интерес изучить влияние протонирования FcCH_2OH на процесс его окисления йодом, который в отличие от *n*-хинона, способного выступать в роли окислителя только в присутствии сильных кислот (стандартный редокс-потенциал $\phi_0 = 0.72$ В [2]), может проявлять свои окислительные свойства как в отсутствие кислоты, так и в ее присутствии. Это убедительно было показано при изучении процесса окисления ферроцена в различных растворителях, скорость реакции в которых увеличивалась по мере роста их диэлектрической проницаемости, а именно в ряду: $\text{Diox} < \text{EtOH} < \text{MeCN}$, причем ускорение процесса под действием HClO_4 рассматривается как специфический кислотный катализ (вопрос о влиянии кислоты на редокс-потенциал I_2 пока остается открытым), что иллюстрируется схемой [6]:

Схема 1



Здесь $\text{H}^+ = \text{HX}$. В этаноле и ацетонитриле кислоты HClO_4 и HI полностью диссоциированы, а в диоксане находятся в виде сольватно-разделенной ионной пары [13]. В соответствии со схемой 1 и данными [6], основной продукт реакции ферроцена с I_2 при избытке последнего – трийодид ферроцена. При окислении алкильных произ-

водных ферроцена состав аниона в образующемся продукте реакции не меняется. Если же заместитель в ферроцене является сильным акцептором электронов, как в ацетилферроцене, продукт реакции – пентайодид ферроцена [14]. Речь идет о твердом продукте, однако не факт, что в растворе состав аниона I_3^- остается неизменным, поскольку велика вероятность его диссоциации с образованием I_3^- , вследствие того, что энергия связи первой молекулы I_2 с I^- существенно выше, чем второй [15]. Приведенная схема может быть распространена и на окисление ферроценилметанола, в котором заместитель по своей электронно-донорной способности практически не отличается от атома водорода. Для сравнения отметим, что продукт окисления FcCH_2OH *n*-хиноном в присутствии хлорной кислоты – соль ферроцена $\text{Fc}^+\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{ClO}_4^-$, продукт восстановления *n*-хинона в этих условиях – гидрохинон [2, 12]. Совершенно очевидно, что механизм окисления FcCH_2OH йодом в присутствии кислоты должен учитывать не только аналогичные стадии приведенной схемы, но и образование катиона ферроцена в результате протонирования МК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения реакционных смесей снимали в области 200–1100 нм в атмосфере аргона на спектрометре Shimadzu UV-1800 с использованием кварцевых кювет 10 мм. Работу проводили в спектральном режиме, который предполагал сканирование по длине волны с последующей обработкой спектра.

Для проведения опытов готовили концентрированные растворы реагентов в ампулах, заполненных аргоном, после чего раствор ферроценилметанола переносили в кювету и разбавляли тем же растворителем до нужной концентрации. Далее снимали фоновый спектр. После этого в кювету вводили капилляр, через который раствор продували аргоном в течение 3 мин. Не прерывая барботажа, в кювету вводили необходимое количество либо раствора йода, либо смеси I_2 с HClO_4 , капилляр вынимали, кювету изолировали от воздуха, и этот момент времени принимали за начало реакции. Время появления максимума на полосе поглощения катиона ферроцена после смешения реагентов принимали за время реакции (8–10 с) – первая точка на кинетической кривой в координатах $A-t(c)$, для построения которой с интервалом в 15–20 с снимали следующие спектры раствора в течение 3 мин. Далее по кинетической кривой рассчитывали начальную скорость реакции для конкретных концентраций реагентов. Примеры кинетических кривых приведены при обсуждении результатов исследований.

Необходимо отметить, что при окислении FcCH_2OH йодом в присутствии кислоты фиксируется суммарная полоса поглощения катионов ферроцена $\text{Fc}^+\text{CH}_2\text{OH}$ и $(\text{Fc}^+\text{CH}_2)_2$ поскольку они имеют полосы поглощения с близким значением $\lambda_{\text{max}} = 626\text{--}628$ нм.

Использованные растворители квалификации “х.ч.” и “ч.д.а.” дополнительной очистке не подвергали. Ферроценилметанол был предоставлен ООО “СИНОР”, за что авторы выражают свою благодарность его научному руководителю А.Н. Татарникову.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как и следовало ожидать, кинетические закономерности окисления FcCH_2OH йодом в отсутствие кислоты аналогичны установленным для окисления ферроцена, т.е. наблюдается первый порядок процесса по концентрациям обоих реагентов при их малых значениях (рис. 1) и увеличение скорости реакции в том же ряду растворителей, что и при окислении ферроцена. Стремление скорости реакции к максимальному значению $W_{\text{Fc}^+\text{max}}$ при больших концентрациях реагентов (FcCH_2OH) свидетельствует о протекании реакции через стадию образования молекулярного комплекса $\text{FcCH}_2\text{ONI}_2$ по аналогии с комплексом $\text{Fc}\cdot\text{I}_2$ в схеме 1. Отметим, что наличие заместителя в МК и его способность к специфическому взаимодействию с растворителями обуславливают более низкую скорость реакции с I_2 по сравнению с ферроценом за счет влияния электронного и стерического факторов заместителя.

В присутствии кислоты картина процесса существенно меняется, на что указывает прежде всего прямо противоположное влияние природы растворителя на скорость реакции, которая характеризуется рядом: $\text{Diox} > \text{EtOH} > \text{MeCN}$, что следует из сравнения интенсивностей полос поглощения катиона ферроцена и кинетических кривых его накопления в этих растворителях (рис. 2).

Причина такой инверсии обусловлена тем, что в диоксане начинает доминировать процесс образования катиона ферроцена за счет протонирования FcCH_2OH , в то время как в этаноле этот процесс не играет существенной роли, и образование катиона ферроцена происходит в результате реакции МК с I_2 , протекающей с меньшей скоростью, чем процесс его протонирования в диоксане. В ацетонитриле выход карбокатиона FcC^+H_2 при протонировании FcCH_2OH не меньше, чем в диоксане [9], однако он не склонен к редокс-изомерии вследствие неспецифической сольватации [10]. Но его образование приводит к снижению текущей концентрации МК и, как

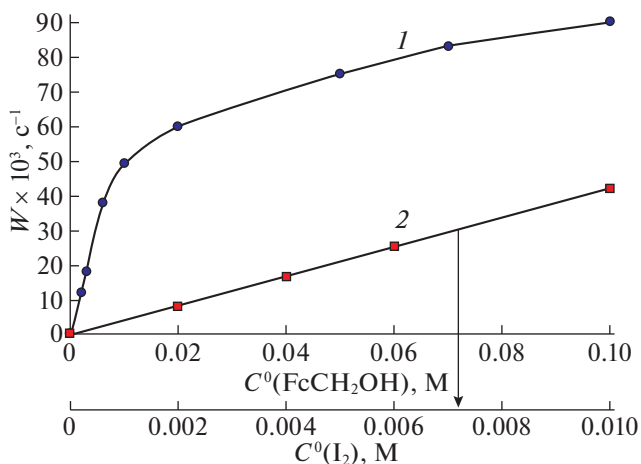


Рис. 1. Влияние концентрации FcCH_2OH (1) и I_2 (2) на скорость окисления МК в ацетонитриле; $C_{\text{I}_2}^0$ (1) = 0.001 М, $C_{\text{МК}}^0$ (2) = 0.002 М, $T = 23^\circ\text{C}$.

следствие, к падению скорости реакции с I_2 (рис. 3). В пользу этого свидетельствуют и приведенные на рис. 3 зависимости скорости образования катиона ферроцена $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}$ при взаимодействии FcCH_2OH с I_2 от концентрации последнего в присутствии HClO_4 в ацетонитриле и диоксане. В первом из этих растворителей, несмотря на его высокую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 36.5$) значение $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}$ существенно ниже, чем во втором ($\epsilon = 2$), причем зависимость $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+} = f([\text{I}_2]_0)$ в ацетонитриле выходит из начала координат, а в диоксане — из некоторой точки на координате скоростей, которая характеризует скорость редокс-изомерии катиона FcC^+H_2 в условиях проведения реакции, иллюстрируя тем самым, наряду с приведенными выше данными, влияние процесса протонирования МК на скорость его окисления йодом.

Зависимость начальной скорости реакции от концентрации кислоты в указанных растворителях, приведенная на рис. 4, указывает на то, что при небольших значениях последней, она описывается уравнением:

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+} = W_{\text{Fc}^+} + k_{\text{эфф}}[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{I}_2]_0[\text{H}^+]_0, \quad (3)$$

где W_{Fc^+} — скорость реакции в отсутствие кислоты, которое при постоянстве концентрации МК и I_2 принимает вид:

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+} = W_{\text{Fc}^+} + a[\text{H}^+]_0. \quad (4)$$

В диоксане $W_{\text{Fc}^+} \approx 0$, в этаноле и ацетонитриле $W_{\text{Fc}^+} > 0$, что находит свое отражение в характере

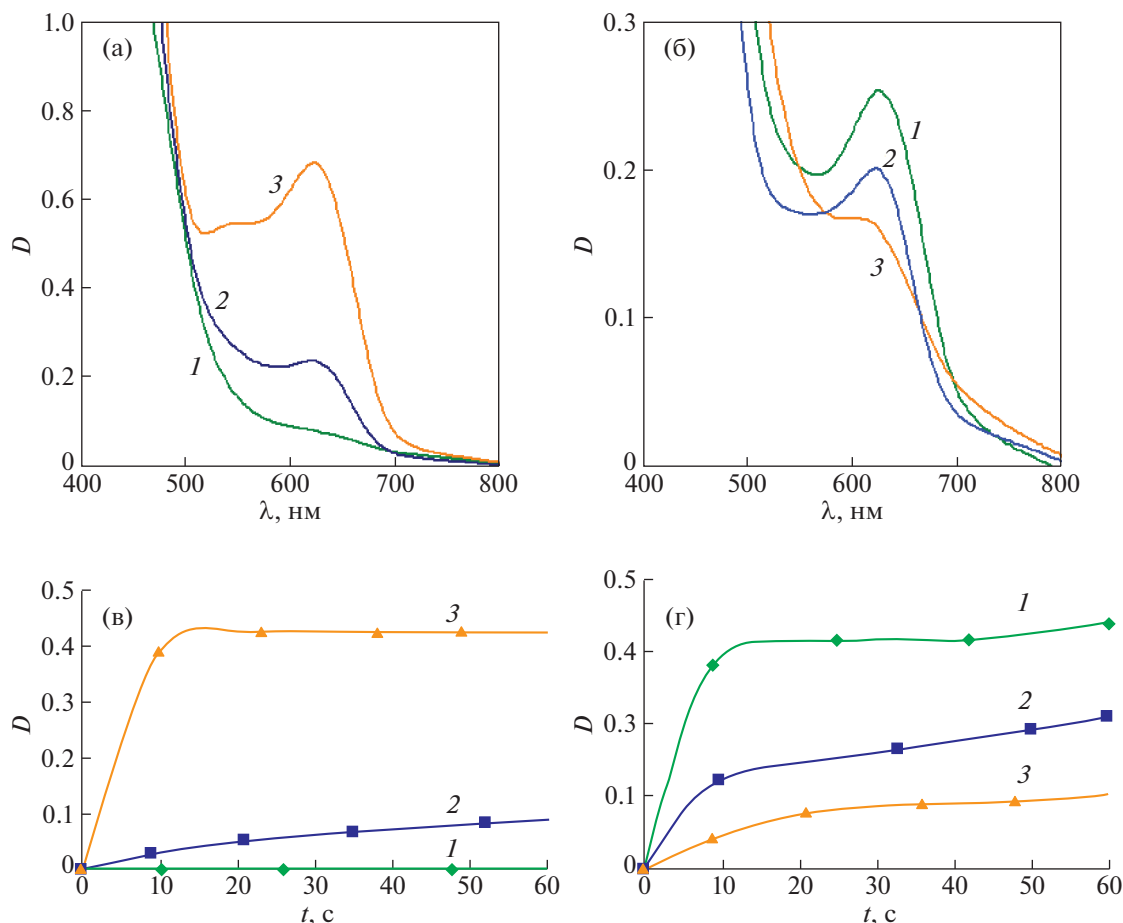


Рис. 2. Электронные спектры и кинетические кривые образования катиона ферроценя при окислении FcCH_2OH йодом в отсутствие HClO_4 (а) и в ее присутствии (б) в диоксане (1), этаноле (2) и ацетонитриле (3); $C_{\text{МК}}^0 = 0.002 \text{ M}$, $C_{\text{I}_2}^0 = 0.004 \text{ M}$, $C_{\text{HClO}_4}^0 = 0.1 \text{ M}$.

зависимостей $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+} = f([\text{H}^+]_0)$ в этих растворителях.

При больших концентрациях кислоты скорость реакции в этаноле стремится к предельному значению $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+} = W_{\text{Fc}^+\text{H}^+\text{max}}$, что указывает на протекание реакции через стадию образования комплекса $\text{FcCH}_2\text{OH}\cdot\text{I}_2\text{H}^+$.

Как уже отмечалось выше, влияние процесса протонирования FcCH_2OH на его окисление *n*-хиноном наиболее наглядно проявляется в экстремальном характере зависимости $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+} = f([\text{МК}]_0)$, полученной в диоксане в условиях, когда $[\text{МК}]_0 \gg [\text{HX}]_0$ (рис. 5, кривая 1 [12]). В этой связи логично исследовать, как процесс протонирования МК влияет на его окисление йодом в тех же условиях. Полученный результат (рис. 5, кривая 2) свидетельствует о том, что зависимость $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+} = f([\text{МК}]_0)$, при использовании I_2 в каче-

стве окислителя не является экстремальной, обнаруживая четкую тенденцию к увеличению скорости накопления катиона ферроценя с ростом концентрации МК. Наблюдаемое различие в характере приведенных зависимостей обусловлено различием в свойствах используемых окислителей – при избытке концентрации МК по сравнению с концентрацией кислоты последняя полностью расходуется на его протонирование до карбокатиона, в результате чего *n*-хинон теряет свои окислительные свойства, в то время как I_2 способен окислять МК и в отсутствие HX . Образовавшийся при протонировании МК карбокатион FcC^+H_2 в этих условиях не способен к редокс-изомерии [12] вследствие его стабилизации за счет координации с материнским соединением.

При избытке кислоты по сравнению с МК, последний протонируется с образованием карбокатиона FcC^+H_2 , который в диоксане изомеризуется в катион ферроценя. Однако образование

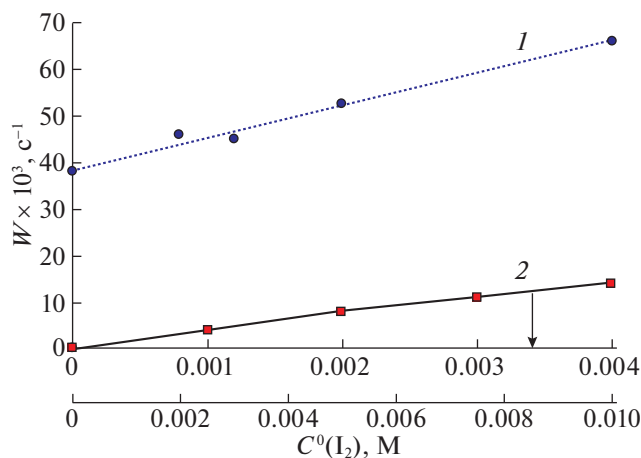


Рис. 3. Влияние концентрации I_2 на скорость окисления $FcCH_2OH$ в присутствии $HClO_4$ в диоксане (1) и ацетонитриле (2); $C_{MK}^0(1) = 0.01 M$, $C_{MK}^0(2) = 0.002 M$, $C_{HClO_4}^0(1,2) = 0.1 M$.

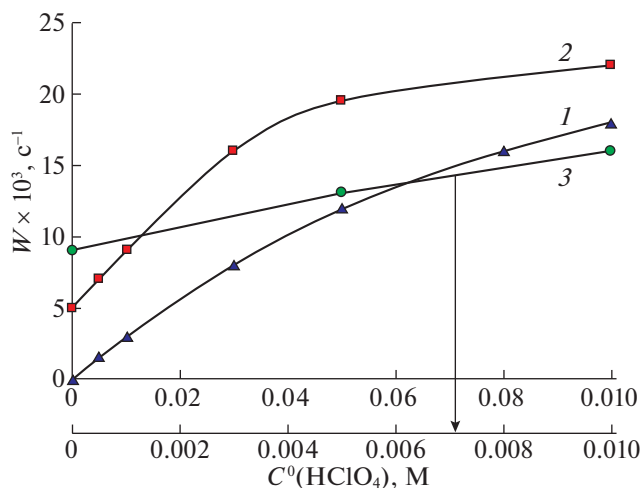


Рис. 4. Влияние концентрации $HClO_4$ на скорость окисления $FcCH_2OH$ йодом в диоксане (1), этаноле (2) и ацетонитриле (3); $C_{MK}^0 = 0.002 M$, $C_{I_2}^0 = 0.004 M$.

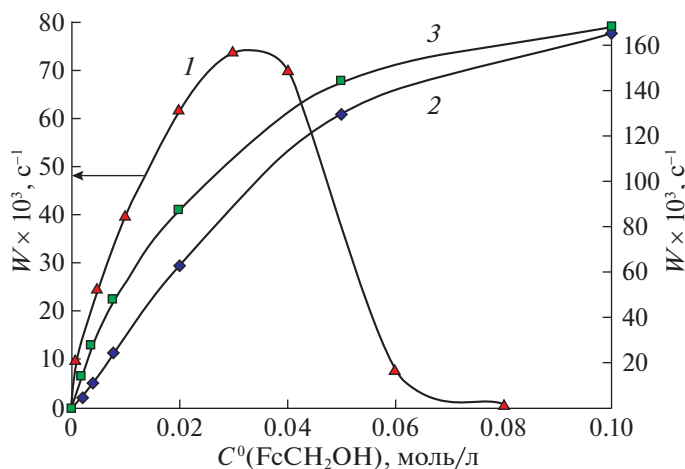


Рис. 5. Зависимости скорости накопления катиона ферроцена от концентрации ферроценилметанола при его окислении *p*-хиноном (1) и йодом (2, 3) в диоксане; $C_{HClO_4}^0(1,2) = 0.001 M$, $C_{HClO_4}^0(3) = 0.1 M$, $C_{ПХ}^0 = 0.005 M$, $C_{I_2}^0 = 0.004 M$.

аниона Γ^- при окислении $FcCH_2OH$ йодом (чему способствуют высокие концентрации МК и НХ) приводит к нейтрализации FcC^+H_2 , что снижает выход катиона ферроцена при его редокс-изомерии и, как следствие, уменьшает вклад процесса протонирования МК в общую скорость накопления катиона ферроцена $W_{Fc^+H^+}$. Зависимость $W_{Fc^+H^+} = f([МК]_0)$, полученная в этих условиях (рис. 5, кривая 3), характеризуется закономерной тенденцией к увеличению скорости накопления катиона ферроцена с ростом концентрации МК, как и зависимость (2), и близким с ней значением

этой скорости при больших концентрациях $FcCH_2OH$ за счет равенства концентраций I_2 , которые при избытке МК и определяют эти значения. В указанных условиях продуктом окисления МК скорее всего является не трийодид ферроцена, а его йодид, что подробно обсуждалось в работе [6]. При небольших концентрациях $FcCH_2OH$ скорость реакции $W_{Fc^+H^+}$ (3), заметно выше скорости $W_{Fc^+H^+}$ (2).

На основании приведенных выше результатов исследований и установленных ранее механизмов окисления ферроцена йодом и протонирова-

ния FcCH_2OH можно предложить следующую схему окисления данного МК йодом в кислой среде (безотносительно природы используемого растворителя, что позволяет сделать ее кинетический анализ более полным):

Схема 2

1. $\text{FcCH}_2\text{OH} + \text{I}_2 \xrightleftharpoons{K_1} \text{FcCH}_2\text{OH} \cdot \text{I}_2$ (KK_1),
2. $\text{FcCH}_2\text{OH} \cdot \text{I}_2 + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{K_2} \text{FcCH}_2\text{OH} \cdot \text{I}_2 \cdot \text{H}^+$ (KK_2),
3. $\text{FcCH}_2\text{OH} + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{K_3} \text{FcCH}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$,
4. $\text{FcCH}_2\text{OH} \cdot \text{I}_2 \xrightarrow{k_4} \text{FcCH}_2^+ + \text{I}^- + \text{I}^\bullet$,
5. $\text{FcCH}_2\text{OH} \cdot \text{I}_2 \cdot \text{H}^+ \xrightarrow{k_5} \text{FcCH}_2^+ + \text{I}^- + \text{I}^\bullet + \text{H}^+$,
6. $\text{FcCH}_2^+ \xrightarrow{k_6} \text{FcCH}_2^{\bullet} \rightarrow \frac{1}{2}(\text{FcCH}_2)_2$,
7. $\text{FcCH}_2\text{OH} + \text{I}^\bullet \xrightarrow{k_7} \text{FcCH}_2^+ + \text{I}^-$,
8. $\text{FcCH}_2^+ + \text{I}^- \xrightarrow{k_8} \text{FcCH}_2\text{I}$,
9. $\text{I}^- + \text{I}_2 \xrightleftharpoons{K_9} \text{I}_3^-$.

Здесь $\text{H}^+ = \text{HX}$. Схема 2 справедлива при любом соотношении начальных концентраций HX и МК. Принимается, что конечным продуктом окисления FcCH_2OH йодом при его избытке относительно МК является триодид ферроцена, как и при окислении ферроцена.

В соответствии со схемой 2, образование катиона ферроцена происходит в результате протонирования FcCH_2OH и его окисления йодом, общая скорость которого $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}$ равна

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+} = W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^1 + W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^2 = k_6[\text{FcCH}_2^+] + k_4[KK_1] + k_5[KK_2] + k_7[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{I}^\bullet] =$$

$$= k_6[\text{FcCH}_2^+] + k_4K_1[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{I}_2] + k_5K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{I}_2][\text{H}^+] + k_7[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{I}^\bullet]. \quad (5)$$

Конечный вид уравнения (5) зависит от соотношения начальных концентраций реагентов, влияющего на баланс их концентраций. При множестве вариантов этих соотношений, рассмотрим два из них, которые имеют принципиальное значение.

Вариант 1

$$[\text{MK}]_0 \gg [\text{HX}]_0, \quad [\text{I}_2]_0 = \text{const} > [\text{HX}]_0,$$

$$[\text{H}^+]_0 = [\text{H}^+] + [\text{FcCH}_2^+] + [\text{FcCH}_2\text{OH} \cdot \text{I}_2 \cdot \text{H}^+] = (6)$$

$$= [\text{H}^+] + [\text{FcCH}_2^+] + K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{I}_2][\text{H}^+],$$

концентрацию FcCH_2^+ найдем из условия стационарности:

$$\frac{d[\text{FcCH}_2^+]}{dt} = k_3[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{H}^+] - k_{-3}[\text{FcCH}_2^+][\text{H}_2\text{O}] - k_6[\text{FcCH}_2^+] - k_8[\text{FcCH}_2^+][\text{I}^-] = 0. \quad (7)$$

Тогда

$$[\text{FcCH}_2^+] = \frac{k_3[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]}{k_{-3}[\text{H}_2\text{O}] + k_6 + k_8[\text{I}^-]}. \quad (8)$$

Подставляя выражение (8) в соотношение (6), найдем текущую концентрацию H^+ и далее скорость реакции для каждого из маршрутов:

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{H}^+]_0}{1 + K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{I}_2]_0 + \frac{k_3[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0}{k_{-3}[\text{H}_2\text{O}] + k_6 + k_8[\text{I}^-]}}. \quad (9)$$

Отсюда

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^1 = k_6[\text{FcCH}_2^+] = \frac{k_6k_3[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]}{k_{-3}[\text{H}_2\text{O}] + k_6 + k_8[\text{I}^-]} = \frac{k_6k_3[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]_0}{(k_{-3}[\text{H}_2\text{O}] + k_6 + k_8[\text{I}^-])} \times \frac{1}{1 + K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{I}_2]_0 + \frac{k_3[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0}{k_{-3}[\text{H}_2\text{O}] + k_6 + k_8[\text{I}^-]}} \quad (10)$$

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^2 = k_4K_1[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{I}_2] + k_5K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{I}_2][\text{H}^+] + k_7[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{I}^\bullet] = 2k_4K_1[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{I}_2]_0 + \frac{2k_5K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{I}_2]_0[\text{H}^+]_0}{1 + K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{I}_2]_0 + \frac{k_3[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0}{k_{-3}[\text{H}_2\text{O}] + k_6 + k_8[\text{I}^-]}}. \quad (11)$$

Коэффициент “2” в уравнении (11) появляется за счет учета реакции FcCH_2OH с атомом йода

(схема 2, реакция 7), концентрация которого принималась стационарной. Уравнения (10) и (11) свидетельствуют о том, что каждый из процессов протонирования и окисления МК оказывает существенное влияние на скорость протекания другого, что обусловлено их конкуренцией за кислоту при ее недостатке, притом, что I_2 способен

окислять $FcCH_2OH$ и без участия кислоты, хотя и с меньшей скоростью, и это служит подтверждением приведенных выше экспериментальных данных.

Общая скорость накопления катиона ферроцена будет равна

$$W_{Fc^+H^+} = W_{Fc^+H^+}^1 + W_{Fc^+H^+}^2 = \frac{k_6 k_3 [FcCH_2OH]_0 [H^+]_0}{(k_{-3}[H_2O] + k_6 + k_8 [I^-])} \times$$

$$\times \frac{1}{1 + K_1 K_2 [FcCH_2OH]_0 [I_2]_0 + \frac{k_3 [FcCH_2OH]_0}{k_{-3}[H_2O] + k_6 + k_8 [I^-]} +$$

$$+ 2k_4 K_1 [FcCH_2OH]_0 [I_2]_0 + \frac{2k_5 K_1 K_2 [FcCH_2OH]_0 [I_2]_0 [H^+]_0}{1 + K_1 K_2 [FcCH_2OH]_0 [I_2]_0 + \frac{k_3 [FcCH_2OH]_0}{k_{-3}[H_2O] + k_6 + k_8 [I^-]}}$$
(12)

Уравнение (12) описывает зависимость $W_{Fc^+H^+} = f([FcCH_2OH]_0)$ в диоксане. При низких концентрациях МК оно преобразуется в уравнение (в котором второе слагаемое не учитывается):

$$W_{Fc^+H^+} = \frac{k_6 k_3 [FcCH_2OH]_0 [H^+]_0}{(k_{-3}[H_2O] + k_6 + k_8 [I^-])} + 2k_5 K_1 K_2 [FcCH_2OH]_0 [I_2]_0 [H^+]_0,$$
(13)

свидетельствующее о первом порядке процесса по концентрации $FcCH_2OH$. При больших концентрациях $FcCH_2OH$ значение $[H^+] \rightarrow 0$, и образование катиона ферроцена будет происходить только по реакции МК с I_2 без участия кислоты:

$$W_{Fc^+H^+} = 2k_4 K_1 [FcCH_2OH]_0 [I_2]_0$$
(14)

Это должно проявиться в уменьшении углового коэффициента с ростом концентрации МК, что в действительности наблюдается на кривой 2 рис. 5.

В этаноле и ацетонитриле $W_{Fc^+H^+}^1 = 0$ и $W_{Fc^+H^+}^2 = W_{Fc^+H^+}^1$, при этом в ацетонитриле скорость реак-

ции будет описываться, как и в диоксане, уравнением (14), в этаноле — следующим уравнением:

$$W_{Fc^+H^+} = 2k_4 K_1 [FcCH_2OH]_0 [I_2]_0 + \frac{2k_5 K_1 K_2 [FcCH_2OH]_0 [I_2]_0 [H^+]_0}{1 + K_1 K_2 [FcCH_2OH]_0 [I_2]_0}$$
(15)

Вариант 2

$$[HX]_0 > [МК]_0 > [I_2]_0.$$

Для расчета скорости суммарного процесса используется то же самое уравнение (5). Выражения для стационарных концентраций $FcCH_2OH$ и I^+ остаются также неизменными. Текущая концентрация I_2 находится из выражения:

$$[I_2]_0 = [I_2] + K K_1 + K K_2 + I_3^- =$$

$$= [I_2] + K_1 [FcCH_2OH]_0 [I_2] + K_1 K_2 [FcCH_2OH]_0 [I_2] [H^+]_0 + K_9 [I_2] [I^-],$$
(16)

$$[I_2] = \frac{[I_2]_0}{1 + K_1 [FcCH_2OH]_0 + K_1 K_2 [FcCH_2OH]_0 [H^+]_0 + K_9 [I^-]},$$
(17)

что, с учетом изложенного выше, приводит к следующим уравнениям для $W_{Fc^+H^+}^1$ и $W_{Fc^+H^+}^2$:

$$W_{Fc^+H^+}^1 = \frac{k_6 k_3 [FcCH_2OH]_0 [H^+]_0}{k_{-3}[H_2O] + k_6 + k_8 [I^-]},$$
(18)

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^2 = \frac{2(k_4K_1 + k_5K_1K_2[\text{H}^+]_0)[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{I}_2]_0}{1 + K_1[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 + K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]_0 + K_9[\Gamma^-]} \quad (19)$$

При небольших концентрациях I_2 последним слагаемым в знаменателе уравнения (19) можно пренебречь.

Полученные уравнения показывают, что при достаточно больших концентрациях кислоты процессы окисления и протонирования МК протекают независимо друг от друга, если сравнивать эти уравнения с уравнениями (10) и (11), полученными в условиях, когда $[\text{МК}]_0 \gg [\text{НХ}]_0$.

В этаноле и ацетонитриле $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^1 = 0$. Уравнение (19) справедливо для всех используемых растворителей. Логично, что аналогичное уравнение описывает скорость окисления ферроцена йодом в идентичных условиях. При больших концентрациях кислоты уравнение (19) преобразуется в уравнение:

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^{2.1} = 2k_5[\text{I}_2]_0 = W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^{2.1\text{max}} \quad (20)$$

При малых концентрациях FcCH_2OH оно преобразуется в уравнение:

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^{2.2} = \frac{2(k_4 + k_5K_2[\text{H}^+]_0)[\text{I}_2]_0}{1 + K_2[\text{H}^+]_0}, \quad (21)$$

которое упрощается до уравнения (20), если концентрация НХ велика.

В заключение подчеркнем, что полученные данные свидетельствуют о характерных особенностях окисления FcCH_2OH йодом как в сравнении с окислением ферроцена этим же окислителем, так и в сравнении с его окислением *n*-хиноном, способным проявлять свойства окислителя только в присутствии сильных кислот. Этот вывод можно распространить и на окисление ферроцена с другими функциональными группами, протонирование которых также приводит к образованию ферроценилкарбениевых ионов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fomin V., Shirokov A., Kochetkova K. Oxidation of Derivants of Ferrocene by Molecular Oxygen and Peroxides. LAP LAMBERT Academic Publishing RU, 2017. 361 p.
2. Фомин В.М., Галкина М.С., Ключевский К.В. и др. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. Вып. 10. С. 1644 <https://doi.org/10.1134/S0044460X18100104>
3. Савицкий А.В., Сыркин Я.К. // Докл. АН СССР. 1958. Т. 120. № 1. С. 119.
4. 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>
5. Logan S.R., Welsh M.R. // Z. Phys. Chem. 1986. V. 148. № 2. P. 215. <https://doi.org/10.1524/zpch.1986.148.2.215>
6. Фомин В.М., Маркин А.В., Шуклина Н.Н. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 1. С. 1. <https://doi.org/10.31857/S0044453722010095>
7. Rinehart K.L.Jr., Michejda C.J., Kittle P.A. // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 3162. <https://doi.org/10.1021/ja01521a082>
8. Методы элементоорганической химии. Железоорганические соединения / Под ред. А.Н. Несмеянова, К.А. Кочеткова. М.: Наука, 1983. 544 с.
9. Фомин В.М., Широков А.Е. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 89. Вып. 5. С. 1782; <https://doi.org/10.1134/S1070363209050119>
10. Фомин В.М., Кочеткова К.С., Ключевский К.В. // Там же 2018. Т. 88. Вып. 5. С. 805.
11. Фомин В.М., Шуклина Н.Н., Климова М.Н. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 9. С. 1. <https://doi.org/10.31857/S0044453720090071>
12. Фомин В.М., Шуклина Н.Н. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. № 7. С. 1078. <https://doi.org/10.31857/S0044460X2107012X>
13. Белл Р. Протон в химии. М.: Мир, 1977. С. 61.
14. Несмеянов А.Н., Кочеткова Н.С., Материкина Р.Б., Палицын Н.П. и др. // Журн. орган. химии. 1973. Т. 9. С. 378.
15. 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>