

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 547.1'13 + 546.723.722-31 + 547.368.2

### DFT-РАСЧЕТ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ 1,1'-ДИАЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА

© 2022 г. В. Н. Бабин<sup>а</sup>, Ю. А. Белоусов<sup>а,\*</sup>, Ю. А. Борисов<sup>а</sup>, В. Н. Куликов<sup>а,\*\*</sup>

<sup>а</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, Москва, Россия

\*e-mail: belur@ineos.ac.ru,

\*\*e-mail: kulikov\_v\_n@mail.ru

Поступила в редакцию 04.03.2021 г.

После доработки 27.10.2021 г.

Принята к публикации 30.10.2021 г.

Расчетами методом функционала плотности DFT B3LYP/6-311+G\* для модели термодеструкции 1,1'-диацетилферроцена показано, что на первом этапе происходит редокс-диспропорционирование 1,1'-диацетилферроцена в присутствии следов воды с образованием неустойчивых координационно ненасыщенных 17-электронных соединений. Установлено, что распад этих соединений в условиях дегидратации продуктов осмоления приводит к формированию магнетита.

**Ключевые слова:** 1,1'-диацетилферроцен, термодеструкция, окислительно-восстановительное диспропорционирование, DFT

**DOI:** 10.31857/S004445372205003X

В работе [1] было показано, что в реакции 1,1'-диацетилферроцена (ДАФ) и  $\epsilon$ -капролактама или таурина в температурном интервале 100–180°C происходит термодеструкция ферроценового компонента в магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с образованием однородных магнетитоподобных веществ сферолитного типа. Была предложена схема процесса с предварительной дегидратацией 1,1'-диацетилферроцена, редокс-диспропорционированием ферроценовой системы с образованием 17-электронного феррицинииевого фрагмента и его дальнейшим распадом до неорганического трёхвалентного железа.

#### DFT-РАСЧЕТЫ

В настоящей работе проведены расчеты методом функционала плотности DFT B3LYP/6-311+G\* [2] для модели дегидратации 1,1'-диацетилферроцена и редокс-диспропорционирования 1,1'-диацетилферроцена в присутствии следов воды. Поскольку отсутствуют экспериментальные данные о строении конденсированной фазы, влияние среды учтено применением метода самосогласованного поля с моделью поляризуемого континуума SCRF = PCM [3]. В литературе отсутствуют данные по величинам относительной статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  на рассматриваемых систем, поэтому значения  $\epsilon$  на момент начала реакции приняты равными 2.0 (для системы ДАФ –  $\epsilon$ -капролактама) и 40.0 (для системы ДАФ – таурин), исходя из электриче-

ских проницаемостей исходных компонентов смеси [4–6].

Расчётные данные для модели дегидратации 1,1'-диацетилферроцена (см. схему 1) показывают, что стадии образования воды и 1-этинил-1'-ацетилферроцена имеют значительный активационный барьер, и в целом процесс, за исключением присоединения гидратированного протона на первой стадии (энтальпия реакции (1) составляет –36.81 и –23.20 ккал/моль для систем ДАФ –  $\epsilon$ -капролактама и ДАФ – таурин соответственно), является энергозатратным (энтальпия реакции (2) более +40 ккал/моль для обеих систем). Поэтому протекание реакций (2) и (3) представляется маловероятным.

На основании расчётных данных более вероятным представляется редокс-диспропорционирование 1,1'-диацетилферроцена в присутствии следов воды, находящейся в образцах (реакции (1), (4) и (5)). Процесс присоединения гидроксил-аниона к молекуле 1,1'-диацетилферроцена показан в реакции (4) на схеме 2.

Гидроксилирование 1,1'-диацетилферроцена ((4) на схеме 2) может проходить как в  $\alpha$ -, так и в  $\beta$ -положение. Энтальпия реакции (4) составляет –11.60 ккал/моль (+8.14 ккал/моль) при  $\alpha$ -ориентации и –0.50 ккал/моль (+15.59 ккал/моль) при  $\beta$ -ориентации для системы ДАФ –  $\epsilon$ -капролактама (ДАФ – таурин) соответственно. На рис. 1 представлено расчётное строение анионных продуктов **5a** и **5b**.

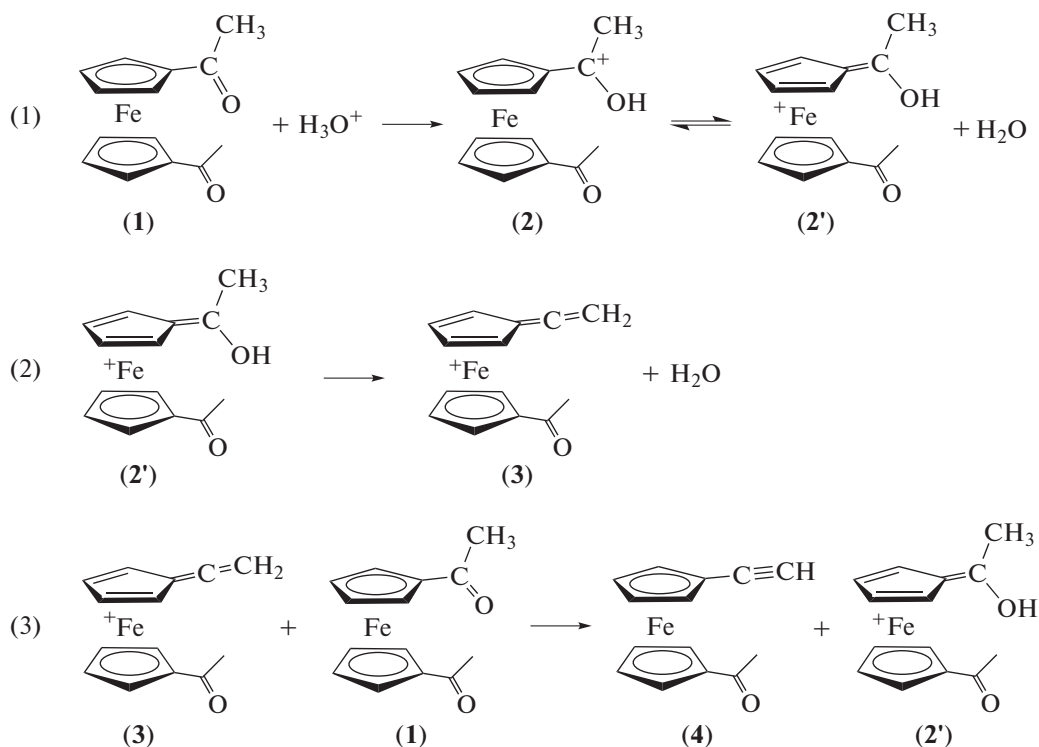


Схема 1.

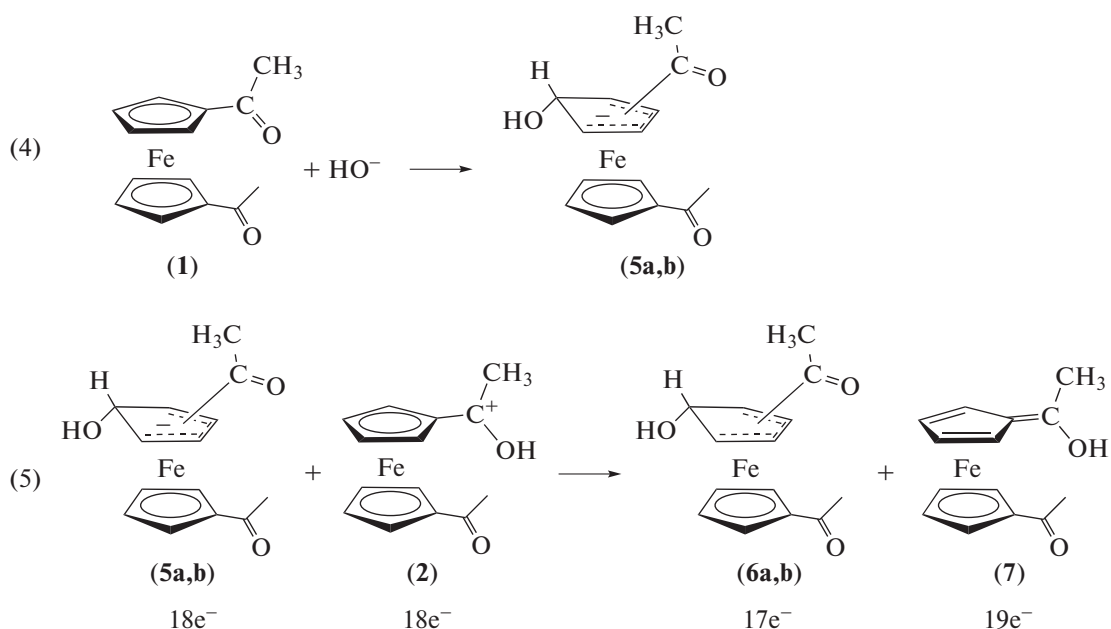


Схема 2.

На стадии редокс-диспропорционирования ((5) на схеме 2) происходит электронный перенос с гидроксированного 1.1'-диацетилферроцена (**5a,b**) на протонированный 1.1'-диацетилферроцен (**2**), образующийся по реакции (1). Энтальпия

реакции (5) составляет  $-52.15$  ккал/моль ( $-14.35$  ккал/моль) при  $\alpha$ -ориентации и  $-54.26$  ккал/моль ( $-16.74$  ккал/моль) при  $\beta$ -ориентации для системы ДАФ –  $\epsilon$ -капролактан (ДАФ – таурин) соответственно. На рис. 2 пред-

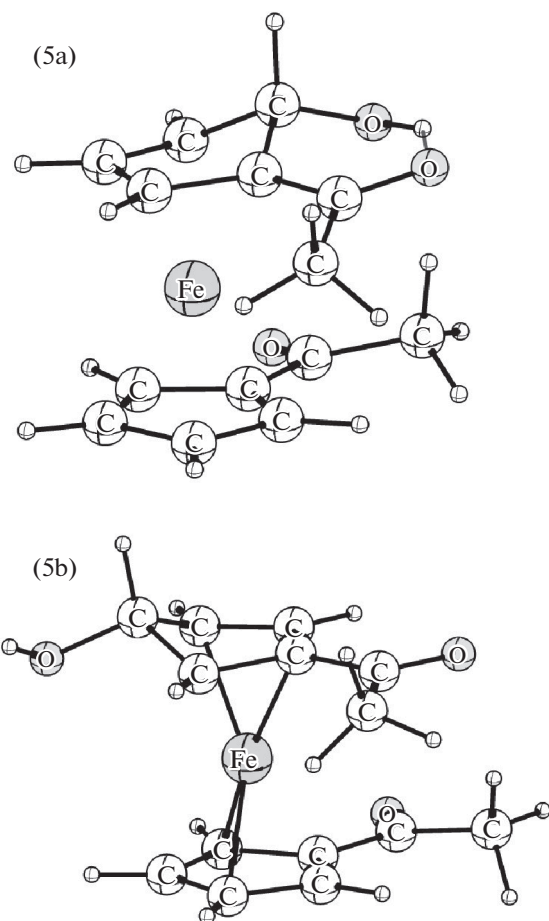


Рис. 1. Расчетное строение анионов **5a** и **5b**.

ставлено расчетное строение радикальных продуктов **6a** и **6b**, а на рис. 3 – расчетное строение протонированной формы 1.1'-диацетилферроце-

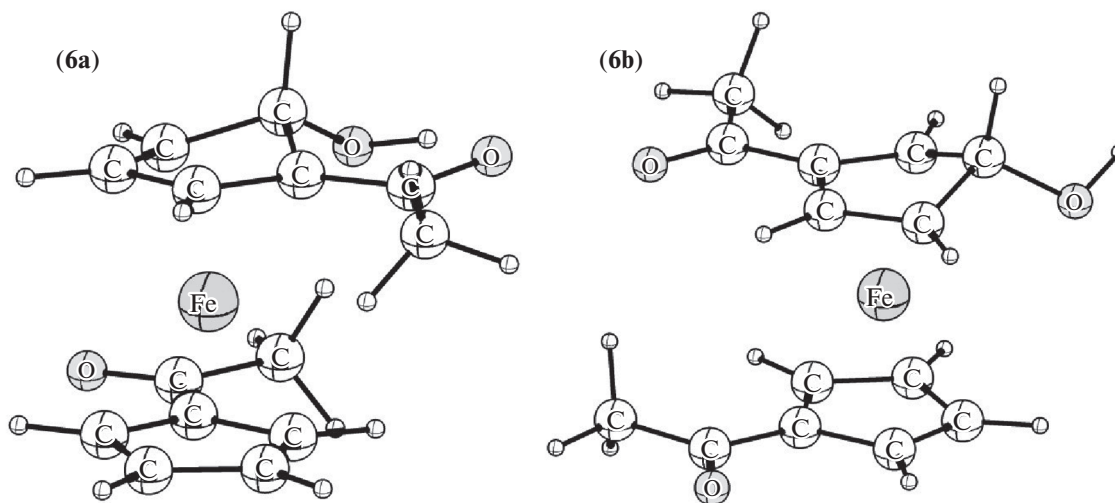


Рис. 2. Расчетное строение радикальных продуктов **6a** и **6b**.

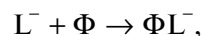
на (**2**) и его восстановленного 19-электронного радикала (**7**).

Энергетические характеристики соединений в атомных единицах приведены в табл. 1.

В табл. 2 представлены энтальпии реакций и свободные энергии Гиббса, ккал/моль. Как видно из расчетов, реакции проходят в экзотермическом режиме либо с небольшими затратами энергии, а величины энергий активации процессов (1), (4), (5) позволяют им протекать в условиях проведения синтеза с достаточной скоростью. Таким образом, начальными стадиями термодеструкции 1.1'-диацетилферроцена можно считать редокс-диспропорционирование 1.1'-диацетилферроцена в присутствии следов воды, протекающее по реакциям (1), (4) и (5).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реакции (1) и (4) являются стадиями активирующего комплексообразования, которые приводят к последующей стадии переноса электрона (реакция (5)). Впервые такие процессы были описаны в работах [7, 8]. Суть таких процессов, применительно к ферроценовым системам, заключается в следующем. Если донор (основание Льюиса, например, в анионной форме  $L^-$ , в нашем случае  $OH^-$ ) непосредственно не может восстановить акцептор (производное ферроцена  $\Phi$ ), то образуется комплекс  $\Phi L^-$ , который приобретает свойство восстановителя. Акцептором по отношению к молекуле  $\Phi L^-$  выступает протонированная форма соединения ферроцена ( $\Phi H^+$ ), и в такой системе одноэлектронный перенос уже осуществим:



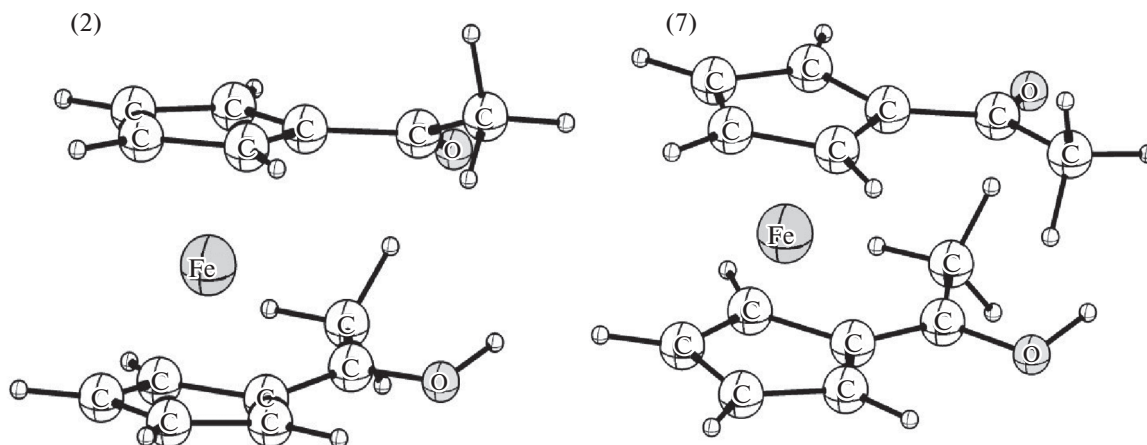
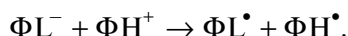
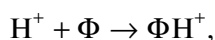


Рис. 3. Расчетное строение протонированной формы 1,1'-диацетилферроцена (2) и его восстановленного 19-электронного радикала (7).



Соединения **6a**, **6b**, получающиеся на стадии (5), имеют неустойчивую 17-электронную координационную оболочку и в условиях высокотемпературного расплава распадаются с образованием неорганического  $\text{Fe}^{3+}$  и циклопентадиенильных лигандов, последние при высокой температуре осмоляются [9]. Координационная сфера трёхвалентного железа первоначально

формируется за счет анионов таурина (2-аминоэтансульфоновой кислоты) или  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты, образующейся из капролактама, использовавшихся в качестве компонентов исходных смесей. Образование зёрен магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  происходит в результате протекающего в условиях дегидратации продуктов осмоления формирования кислородного окружения неорганического  $\text{Fe}^{3+}$ . Образующееся на стадии (5) 19-электронное соединение **7** при элиминировании атомарного водорода может восстанавливать циклопентади-

Таблица 1. Энергетические характеристики субстратов, ат.ед.

Обозначение	$\epsilon = 2.0$		$\epsilon = 40.0$	
	$-H$	$-G$	$-H$	$-G$
<b>1</b>	1956.024065	1956.085090	1956.035853	1956.096682
<b>2</b>	1956.399974	1956.459158	1956.445369	1956.506887
<b>3</b>	1879.912205	1879.969242	1879.947952	1880.005743
<b>4</b>	1879.525960	1879.583597	1879.538634	1879.596592
<b>5a</b>	2031.902831	2031.966016	2031.943680	2032.006767
<b>TS (1 → 5a)</b>	2031.865799	2031.930198	2031.907561	2031.969342
<b>5b</b>	2031.890139	2031.954631	2031.931804	2031.996762
<b>TS (1 → 5b)</b>	2031.863931	2031.928030	2031.905895	2031.969506
<b>6a</b>	2031.816410	2031.881855	2031.830141	2031.896489
<b>6b</b>	2031.807081	2031.873906	2031.822082	2031.889988
<b>7</b>	1956.569505	1956.633221	1956.581771	1956.645057
$\text{H}_2\text{O}$	76.423276	76.445353	76.428129	76.450214
$\text{H}_3\text{O}^+$	76.740532	76.763533	76.800666	76.823647
$\text{HO}^-$	75.865281	75.884851	75.920801	75.940368

Обозначения:  $H = E_e + ZPE + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}}$ ,  $G = H - TS$ ;  $E_e$  – электронная энергия,  $ZPE$  – энергия нулевых (0 К) колебаний,  $E_{\text{vib}}$  – энергия колебательного движения,  $E_{\text{rot}}$  – вращательного движения,  $E_{\text{trans}}$  – поступательного движения,  $S$  – энтропия и  $T$  – температура по Кельвину; **TS** – переходное состояние.

**Таблица 2.** Энергетика превращений (энтальпии, энергии активации реакций и свободные энергии Гиббса, ккал/моль)

№№ п.п.	Реакция	$\epsilon = 2.0$			$\epsilon = 40.0$		
		$\Delta H_{\text{T}}^0$	$E_{\text{a}}$	$\Delta G_{\text{T}}^0$	$\Delta H_{\text{T}}^0$	$E_{\text{a}}$	$\Delta G_{\text{T}}^0$
(1)	$\mathbf{1} + \mathbf{H}_3\mathbf{O}^+ \rightarrow \mathbf{2} + \mathbf{H}_2\mathbf{O}$	-36.81	0.00	-35.07	-23.20	0.00	-23.08
(2)	$\mathbf{2}' \rightarrow \mathbf{3} + \mathbf{H}_2\mathbf{O}$	+40.47		+27.96	+43.48		+31.96
(3)	$\mathbf{3} + \mathbf{1} \rightarrow \mathbf{4} + \mathbf{2}'$	+6.49		+7.26	-0.12		-1.88
(4)	$\mathbf{1} + \mathbf{OH}^- \rightarrow \mathbf{5a}$	-11.60	14.78	+2.46	+8.14	30.81	+19.00
	$\mathbf{1} + \mathbf{OH}^- \rightarrow \mathbf{5b}$	-0.50	15.95	+9.61	+15.59	31.85	+25.28
(5)	$\mathbf{5a} + \mathbf{2} \rightarrow \mathbf{6a} + \mathbf{7}$	-52.15	0.00	-56.41	-14.35	0.00	-17.50
	$\mathbf{5b} + \mathbf{2} \rightarrow \mathbf{6b} + \mathbf{7}$	-54.26	0.00	-58.57	-16.74	0.00	-19.70

новые продукты конденсации, переходя в исходный 1.1'-диацетилферроцен.

Предложенная схема термодеструкции 1.1'-диацетилферроцена с начальными стадиями редокс-диспропорционирования протонированной и гидратированной форм 1.1'-диацетилферроцена логично объясняет образование ферритмагнитных композитов.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ (проект № 17-73-30036).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабин В.Н., Белоусов Ю.А., Борисов Ю.А. и др. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94, № 10. С. 1468.
2. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
3. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. V. 105 (8). P. 2999.
4. Фрунзе Т. М., Котельников В.В., Волкова Т.В. и др. // Докл. АН. Сер. хим. 1980. Т. 255. № 3. С. 612.
5. Gajendra K.J., Dinesh S. // Proc. 5th Intern. Symp. Electrets. Heidelberg, 1985. P. 252.
6. Kirchnerova J., Farrell P.G., Edward J.T. // J. Phys. Chem. 1976. V. 80 (18). P. 1974.
7. Абакумов Г.А. Применение метода ЭПР для исследования свободно-радикальных процессов в жидкой фазе. Дис. ...д-ра хим. наук. Горький: ГГУ, 1975.
8. Абакумов Г.А. Комплексы металлов со свободнорадикальными лигандами // Металлоорганические соединения и радикалы. /Под ред. М. И. Кабачника. М.: Наука, 1985. С. 85–108.
9. Пендин А.А., Захарьевский М.С., Леонтьевская П.К. // Кинетика и катализ. 1966. Т. 7. С. 1074.