

КРАТКОЕ
СООБЩЕНИЕ

УДК 542.943-92

О МЕХАНИЗМЕ ПРОТОНИРОВАНИЯ ФЕРРОЦЕНИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ХЛОРНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2022 г. В. М. Фомин^а, Н. Н. Шуклина^{а,*}^аНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

*e-mail: niih325@bk.ru

Поступила в редакцию 02.10.2021 г.

После доработки 02.10.2021 г.

Принята к публикации 19.10.2021 г.

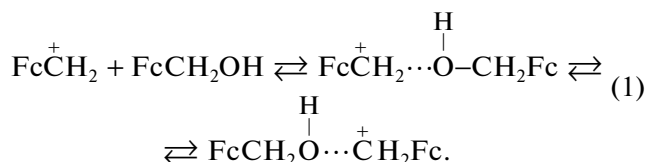
Методом электронной спектроскопии показано, что образование катиона ферроцена при протонировании FcCH_2COOH хлорной кислотой в диоксане — результат редокс-изомерии карбокатиона FcC^+H_2 , образующегося при фрагментации первичного продукта протонирования — ацилиевого иона $\text{FcCH}_2\text{C}^+\text{O}$. Установлен экстремальный характер зависимости скорости накопления катиона ферроцена от концентрации FcCH_2COOH , обусловленный ее реакцией с FcC^+H_2 , что отличает этот процесс от процессов протонирования других производных ферроцена.

Ключевые слова: ферроценилуксусная кислота, протонирование, ферроценилкарбениевый ион, катион ферроцена, кинетические закономерности

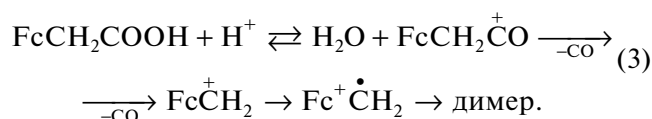
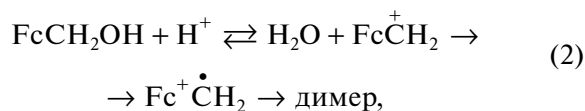
DOI: 10.31857/S0044453722050119

Явление редокс-изомерии α -ферроценилкарбениевых ионов, образующихся при протонировании производных ферроцена с различными функциональными группами, в соответствующие катионы ферроцена — одно из наиболее уникальных в химии ферроцена, принимаемая во внимание особенности ее протекания [1–4].

В работе [2] было показано, что при протонировании ферроценилметанола FcCH_2OH (соединение 1) хлорной кислотой (НХ) в диоксане в зависимости от соотношения начальных концентраций $[\text{HX}]_0/[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0$ в реакционной смеси можно зафиксировать образование либо карбокатиона FcC^+H_2 по полосе поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 600$ нм, если $[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 \gg [\text{HX}]_0$, либо катиона ферроцена $\text{Fc}^+\text{C}^+\text{H}_2$ в виде его димера по полосе поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 628$ нм, если $[\text{HX}]_0 \gg [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0$, образующегося в результате редокс-изомерии FcC^+H_2 . Отсутствие такого превращения при избытке FcCH_2OH относительно НХ обусловлено стабилизацией карбокатиона в результате его координации с материнским соединением с образованием комплекса, который может существовать в виде двух равновесных структур:



Точно такой же спектр катиона ферроцена был зафиксирован при протонировании ферроценилуксусной кислоты FcCH_2COOH (соединение 2) в диоксане в условиях избытка хлорной кислоты [3]. Исходя из этого, а также полной аналогии в изменении окраски раствора с желтой до зеленой, характерной для FcC^+H_2 при смешении соединения 1 и соединения 2 с хлорной кислотой, авторы [3] предположили, что именно карбокатион FcC^+H_2 служит источником образования катиона ферроцена при протонировании соединения 2, что отражено в приведенных ниже уравнениях и результатах кинетического анализа схемы протонирования этого соединения в указанных выше условиях:



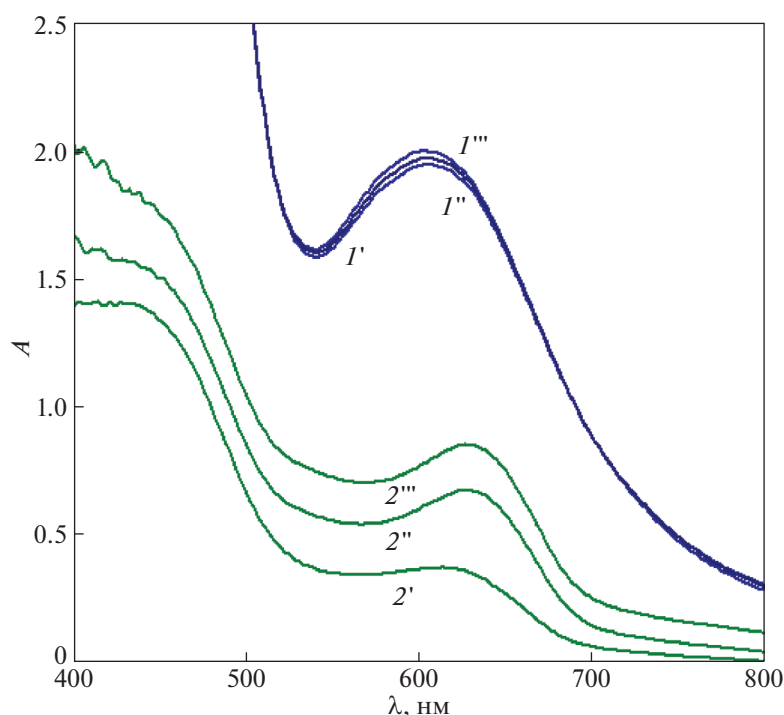


Рис. 1. Электронные спектры реакционных смесей в диоксане: 1 – соединение 1 + HClO_4 ; $C^0(\text{МК}) = 0.05 \text{ М}$, $C^0(\text{НХ}) = 0.001 \text{ М}$; 2 – соединение 2 + HClO_4 ; $C^0(\text{МК}) = 0.1 \text{ М}$, $C^0(\text{НХ}) = 0.001 \text{ М}$; $t = 15$ (1'), 151 (1''), 167 с (1'''); $t = 10$ (2'), 25 (2''), 175 с (2''').

Настоящая работа – продолжение исследований в этой области с целью установления более полной картины процесса протонирования соединения 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения снимали на спектрометре Shimadzu UV-1800 в области 200–1100 нм в атмосфере аргона с использованием кварцевых кювет. Работу проводили в режиме сканирования по длине волны с последующей обработкой спектра для нахождения скорости реакции по кинетическим кривым.

Использованные растворители имели квалификацию “х.ч.” и “ч.д.а.” и дополнительной очистке не подвергались.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено, что образование катиона ферроцена при протонировании соединения 2 в диоксане наблюдается как при $[\text{НХ}]_0 \gg [\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0$, так и при $[\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 \gg [\text{НХ}]_0$ в отличие от протонирования соединения 1 в аналогичных условиях, т.е. при $[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 \gg [\text{НХ}]_0$, когда образующийся карбокатион FcC^+H_2 стабилен и не склонен к редокс-изомерии (рис. 1). Такая же картина наблюдается и при протонировании дру-

гих производных ферроцена (МК) – FcCOOH , FcCOCH_3 , взятых в избытке по сравнению с кислотой [4]. Электронные спектры тех же реакционных смесей, т.е. содержащих соединения 1 или 2 и НХ, при $[\text{НХ}]_0 \gg [\text{МК}]_0$ полностью идентичны и содержат только полосы поглощения катиона ферроцена с $\lambda_{\text{max}} = 628 \text{ нм}$.

Следует отметить, что при замене диоксана на этанол, ацетонитрил или ДМФА выход катиона ферроцена при протонировании МК становится неизмеримо меньше по причинам, изложенным в [3, 4].

Особенность протонирования соединения 2 в диоксане в условиях, когда $[\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 \gg \gg [\text{НХ}]_0$, состоит в том, что электронный спектр раствора в начальный момент времени после смешения реагентов содержит полосу поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 610\text{--}615 \text{ нм}$ (в разных опытах), которая смещается в длинноволновую область по мере протекания реакции до положения, свойственного полосе поглощения катиона ферроцена с $\lambda_{\text{max}} = 626\text{--}628 \text{ нм}$. Начальный спектр и фиксирующее смещение наблюдаемой полосы поглощения свидетельствуют о том, что она является результатом наложения друг на друга полосы поглощения карбокатиона FcC^+H_2 с $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ нм}$, образующегося в начале реакции, и полосы поглощения катиона ферроцена с $\lambda_{\text{max}} = 628 \text{ нм}$, образующе-

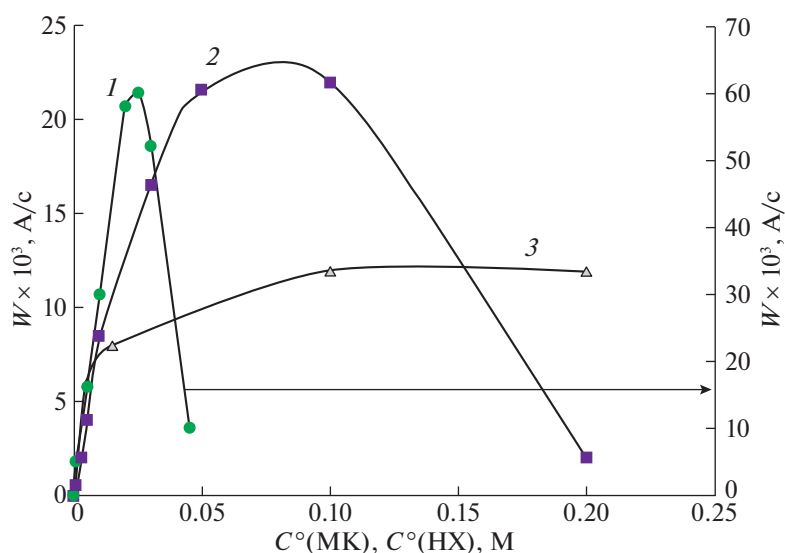
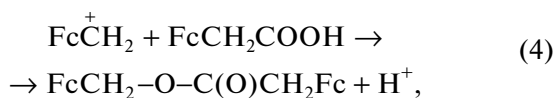


Рис. 2. Зависимости скорости накопления катиона ферроцена от концентрации МК (1, 2) и НХ (3) при протонировании соединения 1 (1) и 2 (2, 3); $C_{\text{НХ}}^0 = 0.1 \text{ М}$ (1, 2), $C_2^0 = 0.001 \text{ М}$ (3).

гося в результате редокс-изомерии карбокатиона на более поздних стадиях процесса. Полученный результат служит прямым подтверждением схемы протонирования соединения 2, представленной уравнением (3). Сам факт редокс-изомерии FcC^+H_2 при избытке соединения 2 относительно НХ свидетельствует о том, что стабилизации карбокатиона за счет координации с материнским соединением явно недостаточно, чтобы исключить его редокс-изомерию. В то же время зависимость скорости накопления катиона ферроцена W_{Fc^+} от концентрации соединения 2 имеет экстремальный характер, как и ранее установленная зависимость $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{FcCH}_2\text{OH}]_0)$ (рис. 2), что, как уже отмечалось выше, является результатом стабилизации FcC^+H_2 по реакции (1) при $[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 \gg [\text{НХ}]_0$, исключаяющей его редокс-изомерию. Полученный результат указывает на то, что есть другой способ связывания FcC^+H_2 при увеличении концентрации соединения 2, который приводит к появлению указанной экстремальной зависимости. Этот способ – реакция карбокатиона с исходным соединением, чему способствует достаточно высокая кислотность последнего ($pK = 7.9$):



причем подобная реакция вообще – одно из наиболее характерных свойств карбокатионов [5].

Обращает на себя внимание, что максимальное значение скорости W_{Fc^+} при протонировании соединения 2 существенно меньше, чем при про-

тонировании соединения 1, что вполне закономерно, если учесть различия в выходах FcC^+H_2 по реакциям (2) и (3) (рис. 1), причем его достижение в первом случае происходит при более высокой концентрации МК, чем во втором вследствие различной скорости связывания карбокатиона FcC^+H_2 в результате его реакции с соединением 2 и координации с соединением 1 соответственно.

Отметим, что ранее в работах [2, 6] была установлена способность FcC^+H_2 вступать в аналогичную реакцию с ферроценилкарбоновой кислотой; эта реакция рассматривалась как перспективный метод синтеза лекарственных препаратов на основе FcC^+H_2 .

Для того, чтобы убедиться в том, что причиной экстремальной зависимости $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{FcCOOH}]_0)$ при протонировании соединения 2 является реакция FcC^+H_2 с исходным соединением, проанализируем схему протонирования, включающую эту реакцию, в условиях, когда $[\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 \gg [\text{НХ}]_0$:

Схема 1

1. $\text{FcCH}_2\text{COOH} + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{K} \text{FcCH}_2\text{CO}^+ + \text{H}_2\text{O}$,
2. $\text{FcCH}_2\text{CO}^+ \xrightarrow{k_2} \text{FcCH}_2^+ + \text{CO}$,
3. $\text{FcCH}_2^+ \xrightarrow{k_3} \text{Fc}^+\text{CH}_2 \rightarrow \text{димер}$,
4. $\text{FcCH}_2^+ + \text{FcCH}_2\text{COOH} \xrightarrow{k_4} \xrightarrow{k_4} \text{FcCH}_2\text{OCOCH}_2\text{Fc} + \text{H}^+$.

В соответствии со схемой 1, скорость накопления катиона ферроцена будет равна

$$W_{\text{Fc}^+} = k_3[\text{FcCH}_2^+]. \quad (5)$$

Баланс по концентрации кислоты имеет вид:

$$[\text{H}^+]_0 = [\text{H}^+] + [\text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O}] + [\text{FcCH}_2^+].$$

Концентрацию $\text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O}$ найдем из условия ее стационарности:

$$\frac{d[\text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O}]}{dt} = k_2[\text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O}] - k_3[\text{FcCH}_2^+] - k_4[\text{FcCH}_2^+][\text{FcCH}_2\text{COOH}] = 0. \quad (6)$$

В уравнении (6) обратную реакцию на стадии 4 схемы 1 не учитывали, принимая во внимание низкую концентрацию продуктов реакции и возможность протонирования сложного эфира по другим маршрутам без образования $\text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O}$.

Концентрацию $\text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O}$ находим из выражения для константы равновесия K первой стадии исходя из принципа квазиравновесия:

$$[\text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O}] = \frac{[\text{H}^+]_0 - [\text{FcCH}_2^+]}{\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{K[\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0} + 1}. \quad (7)$$

Подставляя (7) в уравнение (6), находим выражения для концентрации FcCH_2^+ и скорости накопления катиона ферроцена:

$$[\text{FcCH}_2^+] = \frac{k_2 K [\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 [\text{H}^+]_0}{k_3 [\text{H}_2\text{O}] + (k_2 K + k_4 [\text{H}_2\text{O}] + k_3 K) [\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 + k_4 K [\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0^2}, \quad (8)$$

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{k_2 k_3 K [\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 [\text{H}^+]_0}{k_3 [\text{H}_2\text{O}] + (k_2 K + k_4 [\text{H}_2\text{O}] + k_3 K) [\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 + k_4 K [\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0^2}. \quad (9)$$

Рассмотрим предельные случаи.

1. При небольших концентрациях ферроценилуксусной кислоты уравнение (9) трансформируется в уравнение, описывающее восходящую часть зависимости I на рис. 2:

$$W_{\text{Fc}^+ \cdot 1} = \frac{k_2 k_3 K [\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 [\text{H}^+]_0}{k_3 [\text{H}_2\text{O}]}. \quad (10)$$

2. При $[\text{FcCH}_2\text{COOH}] \rightarrow \infty$ уравнение (9) принимает вид, свидетельствующий о минус первом порядке процесса по концентрации металлокомплекса и объясняющий нисходящую ветвь этой же зависимости:

$$W_{\text{Fc}^+ \cdot 2} = \frac{k_2 k_3 [\text{H}^+]_0}{k_4 [\text{FcCH}_2\text{COOH}]}. \quad (11)$$

Зависимость скорости W_{Fc^+} от концентрации кислоты выражается гиперболической функцией, т.е. скорость линейно растет с ростом концентрации кислоты при небольших ее значениях и стремится к предельной величине $W_{\text{Fc}^+ \cdot \text{max}}$ при больших (рис. 2). Математическое выражение этой функции при $[\text{HX}]_0 \gg [\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0$, полученное в работе [3], имеет вид

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{\frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3} K [\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 [\text{H}^+]_0}{\frac{k_2}{k_2 + k_3} [\text{H}_2\text{O}] + K [\text{H}^+]_0}. \quad (12)$$

Преобразование этого уравнения при $[\text{H}^+]_0 \rightarrow 0$ и $[\text{H}^+]_0 \rightarrow \infty$ приводит к уравнениям:

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{k_3 K [\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 [\text{H}^+]_0}{[\text{H}_2\text{O}]}, \quad (13)$$

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3} [\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 = W_{\text{Fc}^+ \cdot \text{max}}, \quad (14)$$

описывающих начальный и конечный участки гиперболической зависимости.

Для образования катиона ферроцена $\text{Fc}^+\text{C}^+\text{H}_2$ при протонировании соединения 2 можно предположить и другой механизм, приведенный ниже, при условии, что возможна редокс-изомерия ацилиевого иона, несмотря на удаленность карбониевого центра в нем от атома железа:

Схема 2

- $\text{FcCH}_2\text{COOH} + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{K_1} \text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O} + \text{H}_2\text{O},$
- $\text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O} + \text{FcCH}_2\text{COOH} \xrightleftharpoons{K_2} \text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{FcCH}_2\text{COOH},$
- $\text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O} \xrightarrow{k_3} \text{Fc}^+\text{CH}_2\overset{\cdot}{\text{C}}\text{O},$
- $\text{Fc}^+\text{CH}_2\overset{\cdot}{\text{C}}\text{O} \xrightarrow[\text{быстро}]{k_4} \text{CO} + \text{Fc}^+\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2 \rightarrow \text{димер}.$

Основное отличие схемы 2 от схемы 1 состоит в том, что в ней отсутствуют стадии образования

карбокатиона FcC^+H_2 и его редокс-изомерии в катион ферроцена $\text{Fc}^+\text{C}^+\text{H}_2$.

Стадию (2), объясняющую в этом случае экстремальный характер зависимости $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0)$, как и аналогичные зависимости, при протонировании соединения 1, ферроценилкарбоновой кислоты [3] и ацетилферроцена [4], необходимо учитывать при избытке металлокомплекса по сравнению с кислотой. Однако в этом случае образование катиона ферроцена ($\text{Fc}^+\text{CH}_2\text{C}^+\text{O}$), равно как и катиона ферроцена ($\text{Fc}^+\text{C}^+\text{H}_2$) при избытке соединения 2 по сравнению с НХ, не должно наблюдаться, что находится в противоречии с экспериментальными данными, а это свидетельствует в пользу схемы 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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>
2. *Фомин В.М., Кочеткова Е.С., Ключевский К.В.* // Журн. орган. химии. 2018. Т. 88. Вып. 5. С. 805.
3. *Фомин В.М., Шуклина Н.Н., Климова М.Н.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. Вып. 9. С. 1. <https://doi.org/10.31857/S0044453720090071>
4. *Фомин В.М., Маркин А.В., Шуклина Н.Н.* // Журн. орган. химии. 2020. Т. 90. Вып. 6. С. 896. <https://doi.org/10.31857/S0044460X20060091>
5. *Бетел Д., Голд В.* Карбениевые ионы. М.: Мир, 1970. 188 с.
6. *Pekka Peljo, Liang Qiao, Dr. Lasse Murtomäki* // ChemPhysChem. 2013. V. 14. № 2. P. 311. <https://doi.org/10.1002/cphc.201200953>