ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 7, с. 932–937

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 544.424.2

О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ КАТИОНОВ ФЕРРОЦЕНИЯ ПРИ ПРОТОНИРОВАНИИ АЦЕТИЛ- И 1,1'-ДИАЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА ХЛОРНОЙ КИСЛОТОЙ И ИХ ОКИСЛЕНИИ ЙОДОМ

© 2023 г. В. М. Фомин[a],*, Н. Н. Шуклина[a]

[a] *Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского, Н. Новгород, Россия*

**e-mail: niih325@bk.ru*

Поступила в редакцию 14.11.2022 г.
После доработки 26.01.2023 г.
Принята к публикации 27.01.2023 г.

Установлено, что скорость образования катиона ферроцения в реакционной смеси ацетилферроцен (1,1'-диацетилферроцен) + I_2 + $HClO_4$ в результате протонирования металлокомплексов (МК) и их окисления йодом в диоксане и ацетонитриле протекает по разным механизмам и описывается разными кинетическими уравнениями, полученными при анализе схем процессов. Наблюдаемое отличие обусловлено разной ролью процессов протонирования металлокомплексов и их окисления йодом в указанных растворителях.

Ключевые слова: ацетилферроцен, 1,1'-диацетилферроцен, кислота, йод, протонирование, карбокатион, редокс-изомерия, катион ферроцения, окисление

DOI: 10.31857/S0044453723070105, **EDN:** SKONUH

Известно, что протонирование производных ферроцена с различными функциональными группами сильными кислотами (HX) приводит к образованию соответствующих катионов ферроцения в результате редокс-изомерии ферроценилкарбениевых ионов, являющихся первичными продуктами протонирования указанных металлокомплексов (МК) [1–3].

Выход карбокатионов при протонировании МК и их способность к редокс-изомерии, а, следовательно, и скорость накопления катионов ферроцения, зависят от природы МК и HX, соотношения их начальных концентраций и сольватирующей способности растворителя. В диоксане и ацетонитриле выход карбокатионов существенно выше, чем в таких растворителях как этанол, диоксан – H_2O, ДМФА, ДМСО, но только в диоксане образование катиона ферроцения является доминирующим процессом [4, 5].

На примере ферроценилметанола $FcCH_2OH$ показано, что при наличии в реакционной смеси окислителя, например, *п*-хинона [6], процессы протонирования и окисления МК оказывают взаимное влияние на скорость протекания каждого из них, причем степень и характер этого влияния зависят как от природы окислителя, так и соотношения начальных концентраций $FcCH_2OH$-кислота.

Поскольку *п*-хинон проявляет свои окислительные свойства лишь в комбинации с сильной кислотой, процесс образования катиона ферроцения в системе МК + *п*-хинон + HX в результате протонирования МК и его окисления разделить и исследовать по отдельности невозможно. Это же касается ряда других окислителей, например кислорода и гидропероксидов. Такая возможность появляется если использовать окислитель (Ox), например, йод, который способен вступать в реакцию с МК как в отсутствие кислоты, так и в ее присутствии, что ранее было показано на примере ферроцена [7], причем кислота катализирует его окисление, в то время как в комбинации с *п*-хиноном она входит в состав продукта восстановления окислителя. Из этого следует, что меняя природу растворителя, можно влиять на скорость образования катиона ферроцения как при протонировании МК, так и при его окислении йодом в системе МК + I_2 + HX, и исследовать конкуренцию и взаимное влияние этих процессов, что и явилось целью настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны ацетилферроцен $FcCOCH_3$ (соединение I) и 1,1-диацетилферроцена $Fc(COCH_3)_2$ (II), кото-

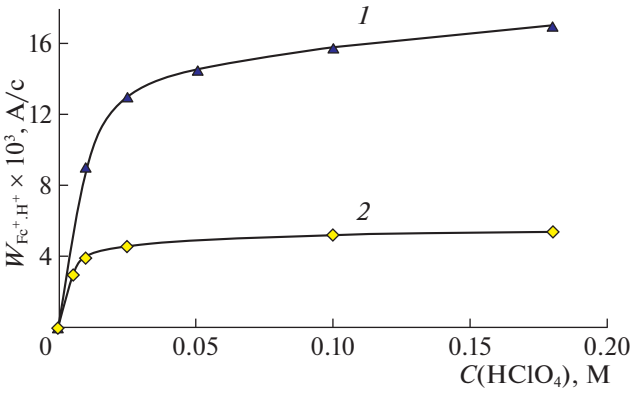


Рис. 1. Влияние концентрации $HClO_4$ на скорость образования катиона ферроцения при протонировании соединений I (*1*), II (*2*) в диоксане; $C^0_{MK} = 0.003$ М.

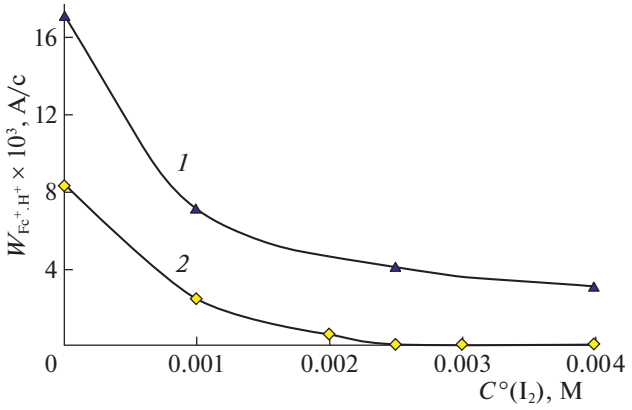


Рис. 2. Влияние добавок I_2 на скорость образования катиона ферроцения в диоксане при протонировании соединений I (*1*), II (*2*); $C^0_{MK} = 0.003$ М, $C^0_{HX} = 0.1$ М.

рые отличаются своей реакционной способностью, как в отношении реакции редокс-изомерии соответствующих карбокатионов [2], так и в их реакции с йодом.

Электронные спектры поглощения реакционных смесей снимали в области 400–800 нм в атмосфере аргона на спектрометре ShimadzuUV-1700 с использованием кварцевых кювет 10 мм. Работу проводили в спектральном режиме, который предполагал сканирование по длине волны с последующей обработкой спектра.

Для проведения опытов готовились концентрированные растворы реагентов в сосудах, заполненных аргоном, после чего раствор металлокомплекса переносился в кювету и разбавлялся тем же растворителем до нужной концентрации. Далее снимался фоновый спектр. После этого в кювету вводился капилляр, через который раствор продувался аргоном в течение трех минут. Не прерывая барботажа, в кювету вводилось необходимое количество либо раствора йода, либо смеси I_2 с $HClO_4$, капилляр вынимался, кювета изолировалась от воздуха, и этот момент времени принимался за начало реакции. Время появления максимума на полосе поглощения катиона ферроцения принималось за время реакции (8–10 с). После этого с интервалом в 15–20 с снимались следующие спектры раствора в течение двух–трех минут. По полученным спектрам строились кинетические кривые в координатах A(abs) – t(c), из которых рассчитывались начальные скорости реакции для конкретных концентраций реагентов.

Использованные растворители имели квалификацию “ос.ч.” и “ч.д.а.” и дополнительной очистке не подвергались. Ферроцен использовался в виде продажного препарата после его дополнительной очистки путем двухкратной возгонки в вакууме.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты кинетических исследований свидетельствуют о том, что в диоксане в системе I (II) + HX основным каналом образования катиона ферроцения является протонирование МК, скорость которого $W_{Fc^+.H^+}$ стремится к предельному значению с ростом концентрации $HClO_4$ (рис. 1). Йод в отсутствие кислоты не способен окислять указанные соединения в этом растворителе и его добавки в реагирующую систему или не должны влиять на скорость образования катиона ферроцения, или должны увеличивать ее за счет катализируемого кислотой окисления МК йодом, как это наблюдается при окислении ферроцена (III) [7]. В действительности наблюдается ингибирование этого процесса (рис. 2), скорость которого в случае соединения II падает практически до нуля с ростом концентрации I_2. Полученный результат можно объяснить дезактивацией образующихся при протонировании МК карбокатионов за счет образования достаточно устойчивых комплексов [карбокатион·I_2] с молекулой I_2, как основанием Льюиса, способность которых к редокс-изомерии заметно ниже, чем карбокатионов в свободном виде, или вообще равна нулю, как в случае соединения II.

При более высоких концентрациях HX и II, по сравнению с приведенными на рис. 2 значениями, и $C^0_{I_2} = 0.004$ М, образования катиона ферроцения в реакционной смеси так же не наблюдается.

В ацетонитриле йод способен окислять только соединение I. Введение кислоты в реакционную

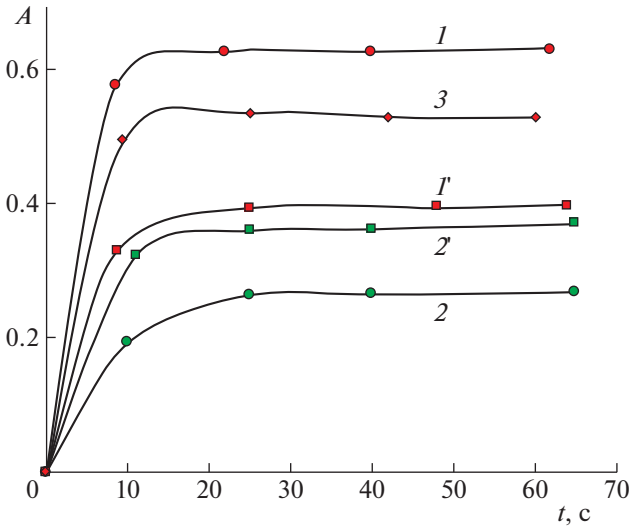


Рис. 3. Кинетические кривые накопления катиона ферроцения при окислении I (*1*, *1'*, *3*) и III (*2*, *2'*) йодом в ацетонитриле; *1*, *2* – без добавок HX; *1'*, *2'* – с добавками HX, *3* – в смешанном растворителе ацетонитрил–вода (9 : 1); $C^0_{МК}$ = 0.003 М, $C^0_{I_2}$ = 0.004 М, C^0_{HX} = 0.1 М.

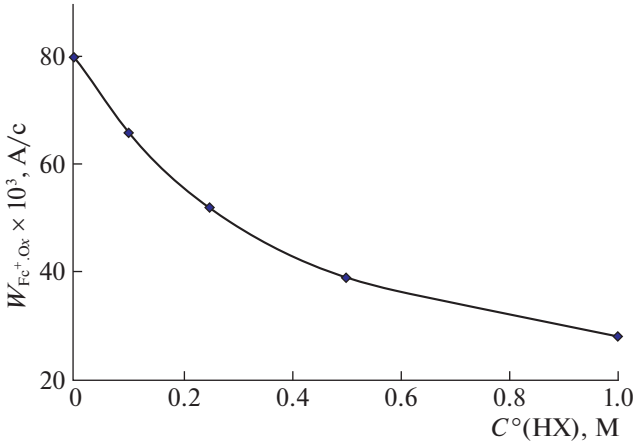


Рис. 4. Влияние концентрации $HClO_4$ на скорость образования катиона ферроцения при окислении соединения I йодом в ацетонитриле; $C^0_{МК}$ = 0.003 М, $C^0_{I_2}$ = 0.004 М.

смесь, содержащую I и I_2, приводит к снижению скорости образования катиона ферроцения в отличие от реакции окисления ферроцена йодом в этом растворителе, которая ускоряется в присутствии кислоты (рис. 3). Обращает на себя внимание, что скорость окисления йодом ферроцена в ацетонитриле меньше, чем скорость окисления ацетилферроцена несмотря на то, что последний содержит достаточно сильный электронно-акцепторный заместитель. Причину такого "несоответствия" можно объяснить, если обратиться к механизму окисления ферроцена йодом [7]. Предполагается, что на первичной стадии процесса происходит образование координационного комплекса $Cp_2Fe{\cdot}I_2$ типа КПЗ за счет взаимодействия высших занятых орбиталей МК (d_{xy}, $d_{x^2-y^2}$), локализованных на атоме железа [8], с вакантной разрыхляющей σ*-орбиталью молекулы окислителя. В соединении I появляется возможность координации молекулы йода не только с атомом металла, но и как основания Льюиса, за счет неподеленных пар электронов, с электрофильным атомом углерода заместителя, что приводит к увеличению его окислительной способности и, как следствие этого, скорости реакции.

Снижение скорости окисления соединения I йодом в ацетонитриле добавками кислоты $W_{Fc^+.Ox}$ вместо ее ожидаемого увеличения, скорее всего, обусловлено уменьшением текущей концентрации МК за счет его протонирования. Образующийся при этом карбокатион не склонен к редокс-изомерии в апротонных высокополярных растворителях вследствие неспецифической и специфической сольватации [2] (рис. 4).

Веским доводом в пользу этого предположения является ускорение реакции при разбавлении ацетонитрила водой (рис. 3), способствующий регенерации соединения I за счет ее реакции с карбокатионом,

$$FcC^+(OH)CH_3 + HOH \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows Fc(OH)_2CH_3 + H^+ \xrightarrow[-H_2O]{} FcCOCH_3,$$

что приводит к увеличению текущей концентрации металлокомплекса.

Таким образом, кинетическая кривая накопления катиона ферроцения *1'* в присутствии HX на рис. 3 отражает влияние двух кинетических эффектов – положительного (за счет предполагаемого увеличения скорости реакции МК с I_2) и отрицательного (за счет снижения текущей концентрации МК при его протонировании) на скорость взаимодействия I с йодом.

Приближенно оценить уменьшение текущей концентрации МК при их протонировании можно, если предположить, что каталитические эффекты кислоты при окислении ферроцена и соединения I в идентичных условиях приблизительно одинаковы. Для ферроцена, по данным приведенным на рис. 3 (кривые *2*, *2'*), $W_{Fc^+.Ox} = W_{Fc^+.Ox} \times 1.45$. Тогда, для соединения I (кривая *1*), предполагаемое расчетное значение $W_{Fc^+.Ox} = 80 \times 10^{-3} \times 1.45 = 116 \times 10^{-3}$ А/с. По данным эксперимента (кривая *1'*) $W_{Fc^+.Ox}$ = 46 × $\times 10^{-3}$ А/сек, что ~ в 2.5 раза ниже, чем расчетное значение. Это свидетельствует о том, что текущая

концентрация I во столько же раз меньше, чем начальная, вследствие его протонирования, подтверждая тем самым предположение о причине снижения скорости окисления I йодом в присутствии HX.

Исходя из изложенного, на примере соединения I рассмотрим схемы вероятных процессов, протекающих в реагирующей системе МК + I_2 + + HX в диоксане (*схема 1*) и в ацетонитриле (*схема 2*), отражающие влияние растворителя на них.

1. $FcCOCH_3 + H^+ \overset{K_1}{\rightleftharpoons} Fc\overset{+}{C}(OH)CH_3$,

2. $Fc\overset{+}{C}(OH)CH_3 + I_2 \overset{K_2}{\rightleftharpoons} Fc\overset{+}{C}(OH)CH_3 \cdot I_2$,

3. $Fc\overset{+}{C}(OH)CH_3 \xrightarrow{k_3} Fc\overset{+\bullet}{C}(OH)CH_3$,

4. $Fc\overset{+}{C}(OH)CH_3 \cdot I_2 \xrightarrow{\beta k_3} I_2 + Fc\overset{+\bullet}{C}(OH)CH_3 \rightarrow$ димер.

Схема 1. Процессы, протекающие в реагирующей системе МК + I_2 + HX в диоксане.

Тогда в соответствии со схемой, скорость образования катиона ферроцения $W_{Fc^+.H^+}$ в реагирующей системе $FcCOCH_3$ + HX + I_2 будет равна

$$W_{Fc^+.H^+} = (1-x)k_3\left[Fc\overset{+}{C}(OH)CH_3\right] + x\beta k_3\left[Fc\overset{+}{C}(OH)CH_3 \cdot I_2\right] = (1-x)k_3K_1[FcCOCH_3][H^+] + x\beta k_3K_1K_2[FcCOCH_3][H^+][I_2], \quad (1)$$

где x – доля карбокатионов, связанных в комплексе с I_2; $(1-x)$ – доля свободных карбокатионов, способных к редокс-изомерии; β – коэффициент, учитывающий способность связанного карбокатиона к редокс-изомерии; $0 \le \beta < 1$.

При $[H^+]_0 \gg [I_2]_0 > [FcCOCH_3]_0$ текущую концентрацию МК найдем из баланса по его концентрации

$$[FcCOCH_3]_0 = [FcCOCH_3] + (1-x)\left[Fc\overset{+}{C}(OH)CH_3\right] + x\left[Fc\overset{+}{C}(OH)CH_3 \cdot I_2\right] = [FcCOCH_3](1 + (1-x)K_1[H^+]_0 + xK_1K_2[H^+]_0[I_2]_0). \quad (2)$$

Отсюда

$$[FcCOCH_3] = \frac{[FcCOCH_3]_0}{1 + (1-x)K_1[H^+]_0 + xK_1K_2[H^+]_0[I_2]_0}. \quad (3)$$

Поскольку речь идет о начальной скорости процесса, принимаем, что при $t \to 0$, $[I_2] \to [I_2]_0$.

Тогда

$$W_{Fc^+.H^+} = \frac{(1-x)k_3K_1[FcCOCH_3]_0[H^+]_0 + x\beta k_3K_1K_2[FcCOCH_3]_0[H^+]_0[I_2]_0}{1 + (1-x)K_1[H^+]_0 + xK_1K_2[H^+]_0[I_2]_0}. \quad (4)$$

При $[I_2]_0 = 0$, $x = 0$, получаем известное уравнение [1], описывающее скорость редокс-изомерии свободного карбокатиона $W^1_{Fc^+.H^+}$,

$$W^1_{Fc^+.H^+} = \frac{k_3K_1[FcCOCH_3]_0[H^+]_0}{1 + K_1[H^+]_0}, \quad (5)$$

которая заведомо выше, чем $W_{Fc^+.H^+}$, что полностью соответствует полученным экспериментальным данным (рис. 2).

При $[H^+] \to \infty$, $W^1_{Fc^+.H^+}$ стремится к предельному значению при протонировании I,

$$W^1_{Fc^+.H^+} = W^1_{Fc^+.H^+max} = k_3[FcCOCH_3]_0 \quad (6)$$

подтверждая тем самым данные на рис. 1. При увеличении концентрации I_2, что соответствует стремлению x к единице, уравнение (4) трансформируется в уравнение

$$W^2_{Fc^+.H^+} = \beta k_3[FcCOCH_3]. \quad (7)$$

Совершенно очевидно, что при $\beta < 1$, $W^2_{Fc^+.H^+} < W^1_{Fc^+.H^+}$. Для соединения II $\beta = 0$, $W^2_{Fc^+.H^+} = 0$, что соответствует результатам кинетических исследований, приведенных на рис. 2.

Отметим, что из монокарбокатионов, образующихся при протонировании соединений I и II, карбокатион $FcC^+(OH)CH_3(COCH_3)$ является менее активным по своей способности к редокс-изомерии вследствие сильного электронно-ак-

цепторного влияния второй ацетильной группы. На этом основании можно предположить, что, будучи координированным с I_2, он может фактически полностью потерять свою способность к редокс-изомерии, что и наблюдается на опыте (рис. 2). Не исключено, что молекула I_2 дезактивирует две молекулы карбокатиона, в пользу чего говорит тот факт, что ингибирование процесса его редокс-изомерии наблюдается при сравнительно низких концентрациях йода. Если же при протонировании II образуется дикарбокатион [9], то его способность к редокс-изомерии, скорее всего, близка к нулю.

Замена диоксана на ацетонитрил приводит к изменению механизма происходящих в той же самой реагирующей системе процессов:

1. $FcCOCH_3 + I_2 \overset{K_1}{\rightleftarrows} FcCOCH_3 \cdot I_2 (KK_1)$,
2. $FcCOCH_3 \cdot I_2 + H^+ \overset{K_2}{\rightleftarrows} FcCOCH_3 \cdot I_2 \cdot H^+ (KK_2)$,
3. $FcCOCH_3 \cdot I_2 \xrightarrow{k_3} \overset{+}{F}cCOCH_3 + I^- + I^\bullet$,
4. $FcCOCH_3 \cdot I_2 \cdot H^+ \xrightarrow{k_4} \overset{+}{F}cCOCH_3 + I^- + H^+ + I^\bullet$,
5. $FcCOCH_3 + I^\bullet \xrightarrow{k_5} \overset{+}{F}cCOCH_3 + I^-$,
6. $FcCOCH_3 + H^+ \overset{K_6}{\rightleftarrows} Fc\overset{+}{C}(OH)CH_3$,
7. $Fc\overset{+}{C}(OH)CH_3 + I_2 \overset{K_7}{\rightleftarrows} Fc\overset{+}{C}(OH)CH_3 \cdot I_2$,
8. $I^- + I_2 \overset{K_8}{\rightleftarrows} I_3^-$.

Схема 2. Процессы, протекающие в реагирующей системе МК + I_2 + HX в ацетонитриле.

Принимается, что схема окисления I в ацетонитриле в целом аналогична схеме окисления ферроцена в этаноле и ацетонитриле, включающей образование трийодида ферроцения при избытке концентрации I_2 по сравнению с МК [7]. Йодистоводородная кислота, как и хлорная, в ацетонитриле диссоциирована нацело [10]. Стадии (2) и (4) учитывают каталитический эффект кислоты, установленный при окислении ферроцена йодом в этаноле [7] и в ацетонитриле (рис. 3).

В соответствии со схемой, скорость образования катиона ферроцения $W_{Fc^+.Ox}$ может быть представлена уравнением

$$\begin{aligned} W_{Fc^+.Ox} &= k_3(1-x)[KK_1] + k_4(1-x)[KK_2] + \\ &+ k_5(1-x)[FcCOCH_3][I^\bullet] = \\ &= k_3K_1(1-x)[FcCOCH_3][I_2] + \\ &+ k_4K_1K_2(1-x)[FcCOCH_3][I_2][H^+] + \\ &+ k_5(1-x)[FcCOCH_3][I^\bullet], \end{aligned} \quad (8)$$

здесь $(1-x)$ – доля координационных комплексов, в которые входит непротонированный ацетилферроцен, x – доля производных МК, включающая его протонированную форму.

В реакцию с йодом будет вступать не подвергшийся протонированию МК, текущую концентрацию которого найдем из выражения баланса по его концентрации, в условиях, когда $[H^+]_0 \gg [I_2]_0 > [FcCOCH_3]_0$:

$$\begin{aligned} [FcCOCH_3]_0 &= [FcCOCH_3] + (1-x)\times \\ &\times (K_1[FcCOCH_3][I_2] + \\ &+ K_1K_2[FcCOCH_3][I_2][H^+]) + \\ &+ x(K_6[FcCOCH_3][H^+] + \\ &+ K_6K_7[FcCOCH_3][I_2][H^+]). \end{aligned} \quad (9)$$

$$[FcCOCH_3] = \frac{[FcCOCH_3]_0}{1 + (1-x)(K_1[I_2]_0 + K_1K_2[I_2]_0[H^+]_0) + x(K_6[H^+]_0 + K_6K_7[I_2]_0[H^+]_0)}. \quad (10)$$

Из уравнения (10) следует, принимая во внимание наличие второго слагаемого после единицы в знаменателе уравнения, что текущая концентрация металлокомплекса существенно ниже начальной за счет его протонирования, которое характеризуется априори высокими значениями констант равновесия K_6 и K_7. Отметим, что связывание I_2 карбокатионом должно приводить к снижению текущей концентрации и окислителя в реакционной смеси. Это подтверждает высказанное выше предположение о причине ингибирующего влияния кислоты на скорость окисления МК йодом. С учетом выражения (10) для текущей концентрации I, уравнение для скорости реакции $W_{Fc^+.Ox}$ будет иметь вид:

$$W_{Fc^+.Ox} = \frac{2k_3K_1(1-x)[FcCOCH_3]_0[I_2]_0 + 2k_4K_1K_2(1-x)[FcCOCH_3]_0[I_2]_0[H^+]_0}{1+(1-x)(K_1[I_2]_0 + K_1K_2[I_2]_0[H^+]_0) + x(K_6[H^+]_0 + K_6K_7[I_2]_0[H^+]_0)}. \quad (11)$$

Коэффициент “2” в числителе уравнения (11) появляется в результате учета выражения для скорости окисления МК атомом йода при нахождении его концентрации, которая считается стационарной.

При $[H^+]_0 = 0$, $x = 0$ и уравнение (11) преобразуется в уравнение

$$W^1_{Fc^+.Ox} = \frac{2k_3K_1[FcCOCH_3]_0[I_2]_0}{1+K_1[I_2]_0}, \quad (12)$$

которое аналогично уравнению для скорости окисления ферроцена йодом в идентичных условиях.

При $[H^+] \to \infty$, $x \to 1$, $W^2_{Fc^+.Ox} \to 0$, что полностью соответствует экспериментальным данным об ингибирующем влиянии добавок кислоты на скорость окисления I йодом в ацетонитриле, которое тем выше, чем больше концентрация кислоты в реакционной смеси. Полученный результат однозначно свидетельствует в пользу предположения о причинах ингибирующего влияния кислоты на скорость окисления соединения I в указанном растворителе.

В заключение отметим, что результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что, варьируя природу растворителя можно регулировать скорость процессов протекающих в системе МК + *Ox* + HX независимо от природы МК, которая будет сказываться лишь на конкретных значениях $W_{Fc^+.H^+}$ и $W_{Fc^+.Ox}$. Природа *Ox* определяет возможность раздельного исследования процессов протонирования МК и их окисления.

Ацетилферроцен и 1,1'-диацителиферроцен были предоставлены ООО “СИНОР”, за что авторы выражают свою благодарность его научному руководителю Татарникову А.Н.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фомин В.М., Шуклина Н.Н., Климова М.Н.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 9. С. 1–7. https://doi.org/10.31857/S0044453720090071
2. *Фомин В.М., Маркин А.В., Шуклина Н.Н.* // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 6. С. 896. https://doi.org/10.31857/S0044460X20060091
3. *Фомин В.М., Шуклина Н.Н.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 5. С. 1. https://doi.org/10.31857/S0044453722050119
4. *Фомин В.М., Зайцева К.С., Шарова М.Н.* // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 5. С. 815. https://doi.org/10.1134/S1070363216050169
5. *Фомин В.М., Кочеткова Е.С., Ключевский К.В.* // Там же. 2018. Т. 88. Вып. 5. С. 805. https://doi.org/10.1134/S1070363218050183
6. *Фомин В.М., Шуклина Н.Н.* // Там же. 2021. Т. 91. № 7. С. 1078. https://doi.org/10.31857/S0044460X2107012X
7. *Фомин В.М., Маркин А.В., Шуклина Н.Н.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 1. С. 1. https://doi.org/10.31857/S0044453722010095
8. *Несмеянов А.Н., Кочетков К.А.* Методы элементоорганической химии. Железоорганические соединения. М.: Наука, 1983, с. 544
9. *Несмеянов А.Н., Шульпин Г.Б., Рыбинская М.И.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1975. С. 2824.
10. *Белл Р.* Протон в химии. М.: Мир, 1977. С. 61.