

ПРОТОНИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА СИЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕДОКС-ИЗОМЕРИИ ФЕРРОЦЕНИЛКАРБЕНИЕВЫХ ИОНОВ

© 2020 г. В. М. Фомин*, А. В. Маркин, Н. Н. Шуклина

Нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского,
пр. Гагарина 23, Нижний Новгород, 603950 Россия
*e-mail: niih325@bk.ru

Поступило в Редакцию 10 января 2020 г.

После доработки 10 января 2020 г.

Принято к печати 16 января 2020 г.

Методом электронной спектроскопии по накоплению катионов ферроцена изучена кинетика редокс-изомерии ферроценилкарбениевых ионов, полученных протонированием производных ферроцена хлорной кислотой в диоксане. Показано, что характер зависимостей скорости накопления катиона ферроцена от концентрации реагентов, имеющих в ряде случаев экстремальный вид, определяется природой металлокомплексов и соотношением начальных концентраций металлокомплекса и кислоты. Стабилизация карбокатионов за счет их сольватации такими растворителями как ацетонитрил, ДМФА и ДМСО, а также путем координации с исходным соединением приводит к частичной или полной потере ими способности к редокс-изомерии. Приведены схемы протонирования металлокомплексов и результаты их кинетического анализа, подтверждающие полученные концентрационные зависимости.

Ключевые слова: производные ферроцена, протонирование, ферроценилкарбениевый ион, редокс-изомерия, катион ферроцена, сольватация

DOI: 10.31857/S0044460X20060091

Редокс-изомерия является уникальным явлением в химии карбокатионов [1], свойственным только производным ферроцена, в которых окислительный и восстановительный реакционные центры входят в состав одной и той же молекулы. До последнего времени внимание исследователей было в основном обращено на изучение свойств карбокатионов, полученных при протонировании ферроценилметанола [1–4], ферроценилметилметанола [5] и винилферроцена [4]. При изучении протонирования ферроценилметанола и винилферроцена хлорной и трифторуксусной кислотами (НХ) в диоксане методом электронной спектроскопии авторам [3, 4] удалось зафиксировать образование карбокатиона по полосе поглощения с $\lambda_{\max} = 600$ нм и изучить некоторые свойства карбокатионов FcC^+H_2 и $\text{FcC}^+\text{H}_2\text{CH}_3$, а также наблюдать

непосредственно саму стадию редокс-изомерии, приводящую к образованию соответствующих катионов ферроцена. В этих же работах было показано, что в избытке ферроценилметанола карбокатион FcC^+H_2 обладает повышенной стабильностью к редокс-изомерии, что было объяснено образованием донорно-акцепторного комплекса. Исходя из этого, становится понятным и влияние соотношений концентраций металлокомплекса и кислоты в реакционной смеси на выход FcC^+H_2 : при $[\text{FcCH}_2\text{OH}]/[\text{HClO}_4] > 50\text{--}100$ он в десятки раз выше, чем при $[\text{HClO}_4]/[\text{FcCH}_2\text{OH}] > 50\text{--}100$.

Не менее важным для изучения свойств ферроценилкарбениевых ионов является установленное в работе [3] влияние природы растворителя на выход карбокатионов FcC^+H_2 , который снижается в ряду $\text{Diox} \approx \text{MeCN} \gg \text{Diox-H}_2\text{O} (1:1) \approx \text{EtOH} \approx$

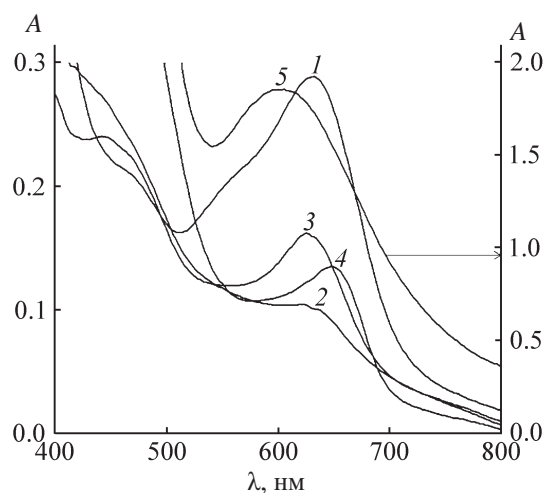


Рис. 1. Электронные спектры реакционных смесей, содержащих HClO_4 и соединения **1** (1, 5), **2** (2), **3** (3), **4** (4), в диоксане. $c_{1-4}^0 = 0.001 \text{ M}$, $c_{\text{HX}}^0 = 0.1 \text{ M}$. (1–4), $c_1^0 = 0.05 \text{ M}$, $c_{\text{HX}}^0 = 0.001 \text{ M}$. (5), $\tau = 15 \text{ c}$.

ДМФА \approx ДМСО. Изучение процессов протонирования производных ферроцена с различными функциональными группами представляет несомненный интерес также в связи с влиянием этих процессов на кинетику и механизм окисления металлокомплексов различными окислителями в присутствии сильных кислот, поскольку в их отсутствие оно или не идет, или идет очень медленно. Примеров такого влияния достаточно много [6–9]. Особенно показательными в этом смысле являются результаты работы [6], свидетельствующие о том, что радикально-цепное окисление ферроценилуксусной кислоты кислородом, достаточно легко протекающее в отсутствие кислот НХ вообще, в присутствии HClO_4 не происходит, что, по мнению авторов, связано с образованием карбокатиона при протонировании окисляемого соединения, ингибирующего его окисление путем связывания пероксидных радикалов, ведущих цепь, за счет донорно-акцепторного взаимодействия.

Приведенные данные, представляющие несомненный интерес для химии ферроцена, носят фрагментарный характер, если учесть, что число производных ферроцена, способных образовывать ферроценилкарбениевые ионы при их протонировании, весьма значительно [1], а свойства карбокатионов могут существенно отличаться.

В свете изложенного представляло интерес изучить особенности протонирования производных

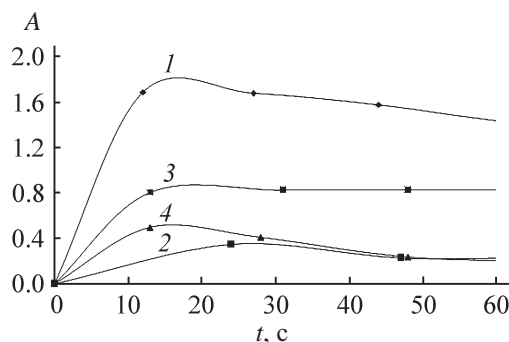


Рис. 2. Кинетические кривые накопления катиона ферроцена при протонировании соединений **1–4** хлорной кислотой в диоксане.

ферроцена с гидроксильными, карбонильными и карбоксильными функциональными группами сильными кислотами (НХ) и кинетику редокс-изомерии образующихся при этом карбокатионов в зависимости от природы металлокомплекса и растворителя.

Исследование кинетики проводили спектрофотометрически по изменению интенсивности полос поглощения карбокатионов с $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$ и катиона ферроцена с $\lambda_{\text{max}} = 628 \text{ nm}$ со временем в электронном спектре реакционной смеси. Последовательность операций при снятии спектров была следующей: сначала готовили растворы исследуемого производного ферроцена в используемом растворителе, вносили их в кювету, после чего барботировали через раствор с помощью стеклянного капилляра аргон в течение 3 мин. Далее снимали поглощение фона, вводили кислоту, убирали капилляр и закрывали кювету. Исследовали динамику изменения спектра в течение 3 мин, первые четыре точки обычно снимали в течение первой минуты.

Одна из особенностей протонирования ферроценилметанола **1** хлорной кислотой в диоксане заключается в том, что при варьировании отношения начальных концентраций $[\mathbf{1}]_0/[\text{HX}]_0$ можно зафиксировать либо образование карбокатиона FcC^+H_2 по полосе поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$, если $[\mathbf{1}]_0 > [\text{HX}]_0$, либо катиона ферроцена $\text{Fc}^+\text{C}\cdot\text{H}_2$ (скорее

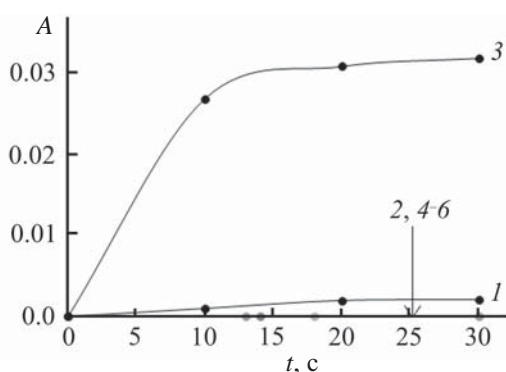


Рис. 3. Кинетические кривые накопления катиона ферроцена при протонировании соединения **2** хлорной кислотой в диоксане (**1**), этаноле (**2**), смеси диоксан– H_2O (1:1) (**3**), ацетонитриле (**4**), ДМФА (**5**) и ДМСО (**6**). $c_3^0 = 0.001 \text{ M}$, $c_{\text{HCl}}^0 = 0.1 \text{ M}$.

всего, в димерной форме) по полосе поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 628 \text{ nm}$, если процесс проводить в избытке кислоты (рис. 1).

При протонировании FcCOOH (**2**), FcCOCH_3 (**3**) и $1,1'\text{Fc}(\text{COCH}_3)_2$ (**4**) в тех же условиях зафиксировать образование соответствующего ферроцен-карбониевого иона по электронным спектрам реакционной смеси в видимой области при широком варьировании начальных концентраций металлокомплексов и кислоты не удается. Электронные спектры реакционных смесей, содержащих соединения **2–4** и кислоту, имеют только полосы поглощения катионов ферроцена, отличающиеся положением λ_{max} и интенсивностью (рис. 1).

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что скорость накопления соответствующих катионов ферроцена зависит от природы металлокомплекса, увеличиваясь в ряду: **1** > **3** > **2** > **4** (рис. 2). Последовательность расположения металлокомплекса в приведенном ряду можно объяснить различием, с одной стороны, в способности к протонированию различных функциональных групп, обуславливающей выход карбокатиона, а с другой – способности образующихся карбокатионов к редокс-изомерии. По данным работы [10], реакционная способность карбокатионов в отношении той или иной реакции определяется, прежде всего, их термодинамической стабильностью, и чем она выше, тем ниже реакционная способность. В качестве факторов стабилизации карбокатионов отмечаются делокализация положительного заряда за счет сопряжения

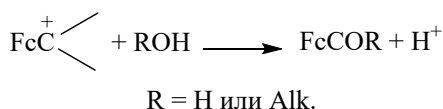
с электронодонорными центрами и индуктивного эффекта, а также сольватирующий эффект растворителей.

Из общих соображений можно предположить, что вышеупомянутые карбокатионы более стабильны, чем карбокатион FcC^+H_2 из-за возможности взаимодействия вакантной *p*-орбитали атома углерода, участвующей в редокс-изомерии, не только с π -системой электронов Ср-лиганда, но и с орбиталью неподеленной пары электронов соседнего атома кислорода. Высокая стабильность карбокатиона $\text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_2\text{COCH}_3$, образующегося при протонировании соединения **4**, объясняется также сильным электроноакцепторным влиянием второй ацетильной группы, приводящим к повышению потенциала ионизации атома железа.

Результаты изучения влияния природы растворителей на накопление катионов ферроцена при протонировании соединений **1–4** в избытке кислоты приведены на рис. 3 на примере соединения **2**. Начальная скорость накопления катиона ферроцена снижается в ряду растворителей $\text{Diox} \gg \text{Diox-H}_2\text{O} (1:1) > \text{MeCN} \geq \text{EtOH} \geq \text{DMF} = \text{DMSO}$, который практически полностью совпадает с приведенным выше рядом растворителей, характеризующим их влияние на выход карбокатиона FcC^+H_2 при протонировании соединения **1** в условиях, когда его концентрация намного больше концентрации кислоты. Это позволяет зафиксировать карбокатион, но исключить при этом его редокс-изомерию. Логично предположить, что этот же ряд растворителей характеризует их влияние на выход карбокатионов, образующихся при протонировании соединений **2–4**, и именно этот фактор обуславливает наблюдаемое влияние природы растворителей на скорость редокс-изомерии карбокатионов.

Это влияние можно рассматривать как результат специфической сольватации карбокатиона указанными растворителями или прямого взаимодействия с ними. Действительно, координация карбокатиона с молекулой растворителя, обладающей высокой электронодонорной способностью, такой как у ДМФА или ДМСО, может приводить к перемещению катионного центра на один из атомов растворителя. Именно в этих растворителях редокс-изомерия карбокатионов или незначительна, или не наблюдается. В пользу такого объясне-

Схема 1.



ния говорит и тот факт, что при добавлении к 3 мл раствора карбокатиона в ацетонитриле, полученного протонированием соединения **1** в условиях его избытка по отношению к кислоте ($A = 2.8$ при $\lambda_{\text{max}} = 600$ нм) добавок ДМФА и ДМСО объемом 0.1 мл наблюдается мгновенное уменьшение интенсивности полосы поглощения карбокатиона в 1.7 и 2.2 раза соответственно. Этанол, как и вода, может вступать в прямое взаимодействие с карбокатионом, сопровождаемое выделением протона и нейтрального соединения (схема 1), что вообще характерно для реакции этих реагентов с любыми карбокатионами [10].

Рассмотренная картина была бы неполной, если бы не была отмечена еще одна очевидная закономерность влияния природы растворителя на скорость редокс-изомерии карбокатионов, а именно ее снижение в приведенном ряду растворителей симбатно увеличению их диэлектрической проницаемости, что эквивалентно увеличению в этом же ряду свободной энергии неспецифической сольватации, стабилизирующей карбокатион, которую можно оценить по уравнению (1) [10].

$$\Delta G_{\text{solv}} = \frac{q^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right), \quad (1)$$

где r – радиус иона.

Наблюдаемую симбатность проявления эффектов специфической и неспецифической сольватации карбокатионов в процессе их редокс-изомерии в одном ряду растворителей следует, видимо, рассматривать не как случайное совпадение, а как закономерность, свойственную процессу протонирования производных ферроцена с различными функциональными группами в целом.

Если предположить, что процесс редокс-изомерии ферроценилкарбениевых ионов протекает по механизму внешнесферного переноса электрона, то с общих позиций при оценке их реакционной способности необходимо учитывать факторы, влияющие на свободную энергию активации этой стадии, т. е. значения $\Delta_r G^\ddagger$. Согласно работе [11], величина $\Delta_r G^\ddagger$ включает следующие составляю-

щие: $\Delta_r G_{\text{IS}}^\ddagger$ – энергию внутрисферной перестройки, $\Delta_r G_{\text{OS}}^\ddagger$ – энергию реорганизации сольватной оболочки, $\Delta_r G_{\text{ES}}^\ddagger$ – энергию электростатического взаимодействия. Первая составляющая должна учитывать изменение конфигурации и длин связей в карбокатионе при его превращении в активированный комплекс, вклад второй составляющей вытекает из существенного различия в энергиях сольватации карбокатиона, которая должна быть значительной величиной, и катиона ферроцена, который, как известно [1], мало склонен к сольватации. Третья имеет основной смысл для переходного состояния, в котором положительный заряд, предположительно, должен быть поделен между атомами углерода и железа.

Для сравнения можно отметить, что, по данным работ [6, 8, 9, 11, 12], окислению соединений **1–4** пероксидом водорода в присутствии CF_3COOH способствуют апротонные растворители с высоким значением диэлектрической проницаемости. Характер влияния протонсодержащих растворителей EtOH , $\text{Diox-H}_2\text{O}$, способных образовывать водородные связи и с окисляемым веществом и с окислителем, на скорость процесса более сложный. Все это подчеркивает принципиальное отличие между закономерностями окисления металлокомплексных соединений, протекающего с разделением зарядов, и редокс-изомерии карбокатионов, сопровождаемой сменой носителя положительного заряда, хотя и приводящих в обоих случаях к образованию одного и того же продукта реакции – катиона ферроцена.

Как уже отмечалось выше, связанный в комплекс с исходным соединением ферроценилкарбениевый ион теряет свою способность к редокс-изомерии. Это позволяет предположить, что по мере увеличения концентрации металлокомплекса и вероятности его координации с карбокатионом в условиях, когда задаваемая концентрация НХ мала и постоянна, следует ожидать сначала увеличения скорости накопления катиона ферроцена, в соответствии с основным постулатом химической кинетики, а затем, после достижения некоторого максимума, ее снижения вследствие дезактивации карбокатиона. Данное предположение, действительно, было подтверждено при протонировании не только соединения **1**, но и соединений **2** и **3**, отличающихся свойствами протонируемых функ-

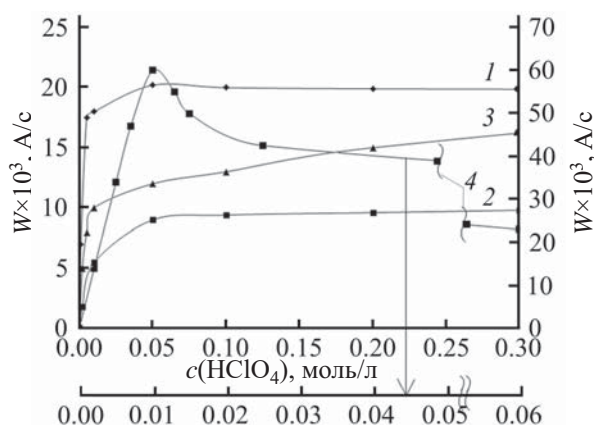


Рис. 4. Зависимость скорости накопления катиона ферроцена от концентрации кислоты при протонировании соединений 1–4 (1–4) в диоксане. $c_{1-4}^0 = 0.001$ М.

циональных групп и составом образующихся карбокатионов (рис. 4). Из приведенного рисунка видно, что установленные экстремальные зависимости для указанных соединений отличаются друг от друга своей симметричностью. Для соединения 1 восходящая и нисходящая ветви кривой практически симметричны, для соединений 2 и 3 ниспадающая ветвь является более полой, чем восходящая.

Стабилизацию карбокатионов за счет их координации с исходным соединением и ее кинетическое проявление в виде приведенных экстремальных зависимостей можно уподобить явлению субстратного ингибирования ферментативных реакций при увеличении концентрации субстрата S, обусловленному образованием менее активного фермент-субстратного комплекса ES_2 из более активного ES (схема 2) [13].

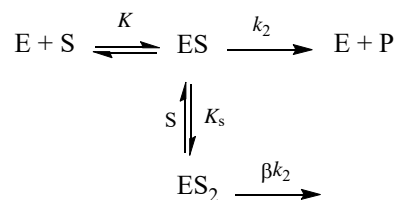
Результатом субстратного ингибирования также является экстремальная зависимость начальной скорости реакции от концентрации $[S]_0$, описываемая уравнением (2).

$$W = \frac{(k_2 + \frac{\beta k_2 [S]_0}{K_S}) [E]_0 [S]_0}{K + [S]_0 + \frac{[S]_0^2}{K_S}}, \quad (2)$$

где K и K_S – константы равновесия стадий диссоциации фермент-субстратных комплексов ES и ES_2 соответственно.

Коэффициент β , который может изменяться в пределах $0 \leq \beta < 1$ характеризует способность комплекса ES_2 превращаться в продукты реакции,

Схема 2.



влияя тем самым на форму экстремальной зависимости, которая может быть симметричной ($\beta = 0$) и асимметричной ($\beta > 0$).

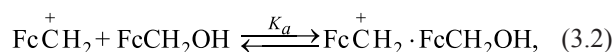
В соответствии с работой [13], различие в симметрии полученных зависимостей $W_{Fc^+} = f([\text{complex}]_0)$ для соединений 1–3 свидетельствует о разной степени стабилизации карбокатионов в координационных комплексах, $FcC^+O \cdot FcCOOH$, $FcC^+(OH)CH_3 \cdot FcCOCH_3$, по причине различий в донорных и акцепторных свойствах взаимодействующих партнеров и их стерической расположенности к взаимодействию, а также возможности их существования в виде вырожденного равновесия двух структур, как это предполагается для комплекса $FcC^+H_2 \cdot FcCH_2OH$ [4], и, как следствие этого, их разной реакционной способности. Это говорит о необходимости учета коэффициента β в константе скорости изомерного превращения координационных комплексов при анализе схем протонирования соединений 2 и 3.

Результаты изучения кинетики накопления катиона ферроцена при протонировании соединений 1–4 в зависимости от концентрации кислоты говорят о том, что для соединений 1–3 при увеличении концентрации кислоты скорость редокс-изомерии увеличивается, стремясь к предельному значению $W_{Fc^+_{max}}$, в то время как для соединения 4 эта зависимость является экстремальной и асимметричной по форме (рис. 3). Причина такой аномалии заключается, по всей видимости, в том, что при увеличении концентрации кислоты в соединении 4 последовательно протонируются сначала одна, потом другая ацетильные группы [14], а образующийся при этом дикарбокатион уже не склонен к редокс-изомерии. В пользу этого говорит тот факт, что в электронном спектре реакционной смеси фиксируется полоса поглощения только одного катиона ферроцена с $\lambda_{max} = 648$ нм при любой концентрации кислоты.

На основании полученных результатов рассмотрим схемы протонирования соединений **1–4** при различном соотношении начальных концентраций металлокомплексов и кислоты с целью их последующего кинетического анализа и получения кинетических уравнений, которые бы адекватно описывали экспериментально установленные зависимости скорости редокс-изомерии от концентрации реагентов.

Анализ схем протонирования целесообразно начать с протонирования соединения **1** (схема 3), для которого однозначно установлено образование карбокатиона FcC^+H_2 и возможность его стабилизации путем координации с исходным соединением. В схеме, как и во всех последующих, не рассматривается стадия образования в качестве промежуточных продуктов оксониевых ионов при первичном взаимодействии металлокомплекса с протоном, константа равновесия которой автоматически входит в значение K стадии (3.1)

Схема 3.



$$W_{\text{Fc}^+} = k_3[\text{FcC}^+\text{H}_2], \quad (3.4)$$

$[\text{H}^+] \gg [\text{FcCH}_2\text{OH}]$, стадия (3.2) не учитывается;

$$[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 = [\text{FcCH}_2\text{OH}] + [\text{FcC}^+\text{H}_2]$$

Концентрацию FcC^+H_2 можно найти из выражения для константы равновесия стадии (3.1)

$$[\text{FcC}^+\text{H}_2] = \frac{K[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}] + K[\text{H}^+]}. \quad (4)$$

Тогда выражение для скорости накопления катиона ферроцена принимает следующий вид:

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{k_3 K [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}] + K[\text{H}^+]}. \quad (5)$$

При малых концентрациях кислоты уравнение (5) преобразуется в уравнение (6), отвечающее первому порядку процесса по концентрации каждого из реагентов и отрицательному первому по концентрации воды.

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{k_3 K [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]}. \quad (6)$$

При больших концентрациях HX оно переходит в уравнение (7), которое соответствует достиже-

нию максимальной скорости реакции $W_{\text{Fc}^+ \text{max}}$, что и наблюдается в действительности.

$$W_{\text{Fc}^+} = k_3 [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 = W_{\text{Fc}^+ \text{max}}. \quad (7)$$

В схему 3 можно ввести реакцию (3.3'), основное отличие которой от реакции (3.4) заключается в том, что редокс-изомерия карбокатиона и образование связи С–С могут происходить синхронно и энергия, выделяющаяся при образовании димерного продукта, может быть использована для компенсации затрат энергии, необходимой для редокс-превращения карбокатиона, в то время как в реакции (3.4) такая компенсация исключена. Кинетический анализ схемы 3 с учетом реакции (3.3') не приводит к принципиальному изменению кинетического уравнения (5), кроме появления в его числителе множителя 2. Вопрос о возможности протекания реакции (3.3') остается открытым.



Уравнения, аналогичные уравнениям (5), (6) и (7), справедливы для описания процессов протонирования соединений **2** и **3** в идентичных условиях. Применительно к соединению **3** концентрация воды в знаменателе уравнений должна быть замена на единицу: $[\text{FcCH}_2\text{OH}] \gg [\text{H}^+]_0$, в материальном балансе по кислоте учитывается концентрация комплекса $\text{FcC}^+\text{H}_2 \cdot \text{FcCH}_2\text{OH}$, образующегося на стадии (3.2):

$$[\text{H}^+]_0 = [\text{H}^+] + [\text{FcC}^+\text{H}_2] + [\text{FcC}^+\text{H}_2 \cdot \text{FcCH}_2\text{OH}] \\ = [\text{H}^+] + [\text{FcC}^+\text{H}_2] + K_a [\text{FcC}^+\text{H}_2 \cdot \text{FcCH}_2\text{OH}]$$

Как и в первом случае, равновесную концентрацию FcC^+H_2 найдем из выражения для константы равновесия K (8).

$$[\text{FcC}^+\text{H}_2] = \frac{K[\text{H}^+]_0[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0}{[\text{H}_2\text{O}] + K[\text{FcCH}_2\text{OH}] + K K_a [\text{FcCH}_2\text{OH}]^2}, \quad (8)$$

При небольших концентрациях соединения **1** уравнение (9) принимает вид, симметричный уравнению (10).

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

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

При больших концентрациях соединения **1** оно переходит в уравнение минус первого порядка по металлокомплексу, характеризуя ниспадающую ветвь наблюдаемой экстремальной зависимости $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{FcCH}_2\text{OH}]_0)$.

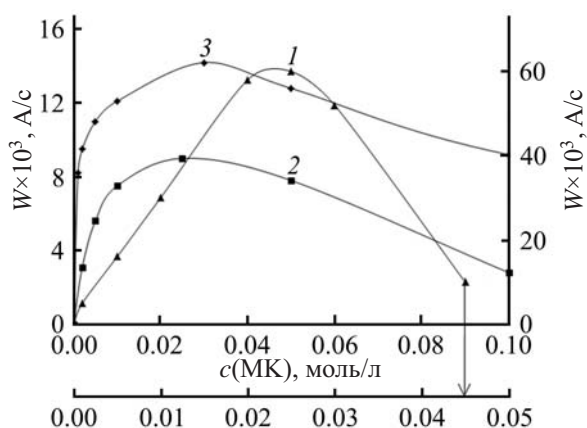
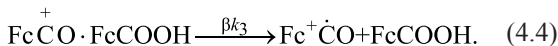
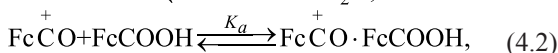


Рис. 5. Зависимость скорости накопления катиона ферроцена от концентрации металлокомплекса при протонировании соединений 1–4 (1–4) в диоксане. $c_{\text{HX}}^0 = 0.001 \text{ M}$.

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{k_3[\text{H}^+]_0}{K_a[\text{FcCH}_2\text{OH}]} \quad (11)$$

В противоположность соединению **1** асимметричный характер экстремальных зависимостей $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{FcCOOH}]_0)$ и $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{FcCOCH}_3]_0)$ при невысоком фиксированном значении концентрации кислоты ($c_{\text{HX}}^0 = 0.001 \text{ M}$) (рис. 4) говорит о необходимости учета стадий редокс-изомерии координированных карбокатионов $\text{FcC}^+\text{O} \cdot \text{FcCOOH}$ и $\text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3 \cdot \text{FcCOCH}_3$ с константами скоростей $\beta k_3 < k_3$ и $\beta k'_3 < k'_3$ в схемах протонирования указанных соединений и их анализе, что и было сделано на примере соединения **2** (схема 4).

Схема 4.



Наличие стадии (4.4) в схеме 4 и отсутствие аналогичной стадии в схеме 3 говорит о том, что реакционная способность координационных комплексов может существенно отличаться. В соответствии со схемой 4, выражение для скорости накопления катиона ферроцена будет иметь следующий вид (12).

$$\begin{aligned} W_{\text{Fc}^+} &= k_3[\text{FcCO}^+] + \beta k_3[\text{FcCO}^+ \cdot \text{FcCOOH}] \\ &= k_3[\text{FcCO}^+] + \beta k_3 K_a[\text{FcCO}^+ \cdot \text{FcCOOH}] \\ &= [\text{FcCO}^+](k_3 + \beta k_3 K_a[\text{FcCOOH}]). \end{aligned} \quad (12)$$

Выражения для материального баланса по кислоте и концентрации FcC^+O будут аналогичны выражениям, которые были использованы при выводе уравнения (9). В результате получим выражение (13).

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{(k_3 + \beta k_3 K_a[\text{FcCOOH}])K[\text{H}^+]_0[\text{FcCOOH}]}{[\text{H}_2\text{O}] + K[\text{FcCOOH}] + KK_a[\text{FcCOOH}]^2}.$$

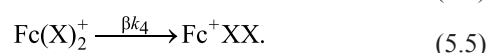
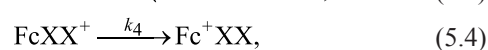
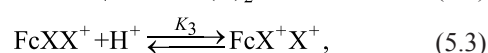
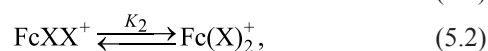
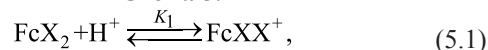
Полученное уравнение (13) аналогично уравнению (2), описывающему асимметричную зависимость $W = f[S]_0$ для случая субстратного ингибирования ферментативных реакций, когда $\beta > 0$ [14].

При больших концентрациях FcCOOH уравнение (13) трансформируется в уравнение (14), которое отличается от уравнения (11) и описывает другой вид ниспадающей ветви зависимости $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{FcCOOH}]_0)$.

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{(k_3 + \beta k_3 K_a[\text{FcCOOH}])K[\text{H}^+]_0}{K_a[\text{FcCOOH}]} \quad (14)$$

Как уже было отмечено выше, появление экстремальной зависимости $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{H}^+]_0)$ для соединения **4** обусловлено другой причиной, нежели для рассмотренных выше экстремальных зависимостей $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{MK}]_0)$. Это отражено в схеме 5, включающей стадии последовательного протонирования обеих ацетильных групп, которое приводит к образованию дикарбокатиона, неспособного к редокс-изомерии вследствие значительного возрастания потенциала ионизации и, соответственно стандартного редокс-потенциала атома железа. Для удобства написания и описания схемы введем обозначение $4 \equiv \text{FcX}_2$.

Схема 5.



Стадия (5.2) учитывает возможность взаимодействия образовавшегося карбокатиона с атомом кислорода второй ацетильной группы, приводящего к его стабилизации, что, тем не менее, не лишает его способности к редокс-изомерии. При этом следует иметь в виду, что протонирование второй ацетильной группы должно протекать значительно

труднее ($K_1 > K_3$), и, соответственно, медленнее, чем первой, и осуществляться при достаточно высоких концентрациях кислоты, что и обуславливает, по-видимому, большую протяженность ниспадающей ветви зависимости $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{H}^+]_0)$ (рис. 5).

$$W_{\text{Fc}^+} = k_4[\text{FcX}\overset{+}{\text{X}}] + \beta k_4[\text{Fc}(\text{X})_2^+]$$

$$= k_4[\text{FcX}\overset{+}{\text{X}}] + \beta k_4 K_2[\text{FcX}\overset{+}{\text{X}}] = [\text{FcX}\overset{+}{\text{X}}](k_4 + \beta k_4 K_2). \quad (15)$$

Выражение для материального баланса по концентрации соединения HX может быть представлено соотношением (16).

$$[\text{FcX}_2]_0 = [\text{FcX}_2] + [\text{FcX}\overset{+}{\text{X}}] + [\text{Fc}(\text{X})_2^+] + [\text{Fc}\overset{+}{\text{X}}\overset{+}{\text{X}}]$$

$$= [\text{FcX}_2] + [\text{FcX}\overset{+}{\text{X}}] + K_2[\text{FcX}\overset{+}{\text{X}}] + K_3[\text{H}^+][\text{FcX}\overset{+}{\text{X}}]. \quad (16)$$

Используя это соотношение, найдем выражение для равновесной концентрации карбокатиона $\text{Fc}\overset{+}{\text{X}}\overset{+}{\text{X}}$.

$$[\text{Fc}\overset{+}{\text{X}}\overset{+}{\text{X}}] = \frac{K_1[\text{FcX}_2]_0[\text{H}^+]}{1 + K_1[\text{H}^+] + K_1 K_2[\text{H}^+] + K_1 K_3[\text{H}^+]^2}. \quad (17)$$

Подставляя его в уравнение (15), получим уравнение (18) зависимости скорости накопления катиона ферроцена $\text{Fc}^+\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3(\text{COCH}_3)$ при изменении концентрации кислоты в широком диапазоне.

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{(k_4 + \beta k_4 K_2) K_1 [\text{H}^+] [\text{Fc}(\text{COCH}_3)_2]_0}{1 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2 [\text{H}^+] + K_1 K_3 [\text{H}^+]^2}. \quad (18)$$

Из уравнения (18) следует, что при низких концентрациях кислоты скорость реакции будет линейно увеличиваться с ростом последней, при высоких – закономерно уменьшаться после достижения максимума.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что редокс-изомерия карбокатионов, образующихся при протонировании производных ферроцена с различными функциональными группами, является одним из фундаментальных свойств ферроцена, подчиняющимся определенным кинетическим закономерностям. С высокой степенью вероятности можно ожидать, что эти закономерности в том или ином виде будут проявляться при окислении производных ферроцена окислительными системами, содержащими кислоту.

Если же рассматривать процесс протонирования производных ферроцена по своему конечно-

му результату, то, по своей сути, он представляет собой весьма необычный способ их окисления до катионов ферроцена кислотами, парадоксальность которого заключается в том, что стандартные редокс-потенциалы окисляемых соединений являются существенно более высокими (≥ 0.6 В), чем окислителя-протона, для которого этот потенциал равен нулю. Можно отметить, по крайней мере, две причины, способствующие в конечном счете окислению производных ферроцена с различными функциональными группами при их протонировании кислотами: (1) протон выступает в роли не одноэлектронного окислителя, а акцептора электронной пары, локализованной на атоме кислорода функциональной группы, и потому после образования донорно-акцепторной связи входит в состав конечных продуктов реакции – воды или гидроксидных групп; (2) многостадийность механизма окисления, в котором затраты энергии, необходимые для протекания одних реакций, компенсируются энергией выделяющихся на других. Наиболее выигрышной стадией, протекающей с выделением энергии, является образование оксониевых соединений вследствие высокого сродства к протону гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп, которое даже выше, чем сродство воды к протону, которое составляет -170 ккал/моль [15, 16], и именно эта стадия определяет конечный результат процесса.

Следует отметить, что протон все-таки может выступать в роли одноэлектронного окислителя ферроценовой системы. Это было установлено на примере протонирования 1,1-ферроцефана, протекающего по атому металла и сопровождающегося выделением водорода. Основной причиной легкого окисления этого соединения является пространственная сближенность двух присоединившихся протонов и возможность их отщепления в виде H_2 [17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения снимали на спектрометре ShimadzuUV-1800 в области 200–1100 нм в атмосфере аргона с использованием кварцевых кювет ($l = 10$ мм). Работу проводили в спектральном режиме, который предполагает сканирование по длине волны с последующей обработкой спектра (определение положения максимумов и минимумов, расчет интенсивности полосы

поглощения, арифметические операции). Используемые растворители имели квалификацию ХЧ и ЧДА и дополнительной очистке не подвергались.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность ООО «Синор» за предоставленные образцы исследуемых соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методы элементоорганической химии. Железоорганические соединения / Под ред. А.Н. Несмеянова, К.А. Кочеткова. М.: Наука, 1983. 544 с.
2. Rinehart K.L., Jr., Michejda C.J., Kittle P.A. // J. Am. Chem. Soc. 1959. Vol. 81. P. 3162. doi 10.1021/ja01521a082
3. Фомин В.М., Зайцева К.С., Шарова М.Н. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 5. С. 815; Fomin V.M., Zaitseva K.S., Sharova M.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 5. P.1077. doi 10.1134/S1070363216050169
4. Фомин В.М., Кочеткова К.С., Ключевский К.В. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 5. С. 805; Fomin V.M., Kochetkova K.S., Klyuchevskii K.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 5. P. 948. doi 10.1134/S1070363218050183
5. Weinmayr V. // J. Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77. P. 3009. doi 10.1021/ja01616a026
6. Фомин В.М., Широков А.Е. // ЖОХ. 2009. Т. 89. Вып. 5. С. 756; Fomin V.M., Shirokov A.E. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. Vol. 79. N 5. P. 928. doi 10.1134/S1070363209050119
7. Фомин В.М., Широков А.Е. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 7. С. 1125; Fomin V.M., Shirokov A.E. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. Vol. 78. N 7. P. 1361. doi 10.1134/S107036320807013X
8. Фомин В.М., Широков А.Е. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 6. С. 921; Fomin V.M., Shirokov A.E. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82. N 6. P. 1080. doi 10.1134/S1070363212060072
9. Фомин В.М., Орлова Е.А., Зайцева К.С. // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 4. С. 645; Fomin V.M., Orlova E.A., Zaitseva K.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 4. P. 722. doi 10.1134/S1070363214040215
10. Бетел Д., Голд В. Карбониевые ионы. М.: Мир, 1970. 344 с.
11. Шрейвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. М.: Мир, 2004. Т. 2. С. 78.
12. Фомин В.М., Волкова А.Н. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 5. С. 813; Fomin V.M., Volkova A.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 5. P. 949. doi 10.1134/S1070363213050125
13. Фомин В.М., Кочеткова К.С., Галкина М.С. // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 7. С. 1186; Fomin V.M., Kochetkova K.S., Galkina M.S. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2017. Vol. 91. P. 1285. doi 10.1134/S0036024417070111
14. Березин И.В., Мартинек К. Основы физической химии ферментативного катализа. М.: ВШ, 1977. 235 с.
15. Белл Р. Протон в химии. М.: Мир, 1977. С. 27.
16. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В.Н. Кондрагьева. М.: Наука, 1974. С. 333.
17. Bitterwolf T.E., Ling A.C. // J. Organometal. Chem. 1972. Vol. 40. P. 29. doi 10.1016/S0022-328X(00)86974-0

Protonation of Ferrocene Derivatives with Strong Acids. Kinetic Relationships of the Redox Isomerism of Ferrocenyl Carbenium Ions

V. M. Fomin*, A. V. Markin, and N. N. Shuklina

N.I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

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

Received January 10, 2020; revised January 10, 2020; accepted January 16, 2020

The kinetics of redox isomerisation of ferrocenylcarbenium ions obtained by protonation of ferrocene derivatives with chloric acid in dioxane was studied by the electron spectroscopy method for accumulation of ferrocenium cations. It is shown that the nature of the dependences of the rate of accumulation of ferrocenium cation on the concentration of reagents having in some cases an extreme form is determined by the nature of metal complexes and the ratio of initial concentrations of metal complex and acid. Stabilization of carbocations through their solvation with solvents such as acetonitrile, DMF and DMSO, as well as through coordination with the parent compound, leads to a partial or complete loss of their ability to redox isomerisation. Protonation schemes of metal complexes and results of their kinetic analysis confirming the obtained concentration dependencies are given.

Keywords: ferrocene derivatives, protonation, ferrocenylcarbenium ion, redox isomerism, ferrocenium cation, solvation