

О РОЛИ ПРОТОНИРОВАНИЯ ФЕРРОЦЕНИЛМЕТАНОЛА ПРИ ЕГО ОКИСЛЕНИИ *n*-БЕНЗОХИНОНОМ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г. В. М. Фомин*, 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 31 марта 2021 г.
После доработки 30 мая 2021 г.
Принято к печати 3 июня 2021 г.

В системе $\text{FcCH}_2\text{OH}-\text{HClO}_4$ -*n*-бензохинон (Fc – ферроценил) имеет место окисление металлокомплекса не только *n*-бензохиноном, но и ионом водорода в результате его протонирования. Необходимость участия кислоты в обоих процессах обуславливает влияние каждого из них на скорость протекания другого, что подтверждается характером установленных зависимостей скорости накопления катиона ферроцения при протонировании и окислении FcCH_2OH *n*-бензохиноном от концентрации реагентов и кинетическими уравнениями, описывающими эти процессы. Степень их влияния друг на друга зависит от сольватирующих свойств растворителей и соотношения начальных концентраций металлокомплекса и кислоты, влияющих на выход карбокатиона FcC^+H_2 и его способность к редокс-изомерии при протонировании металлокомплекса.

Ключевые слова: ферроценилметанол, *n*-бензохинон, редокс-изомерия, катион ферроцения, окисление, кинетические закономерности

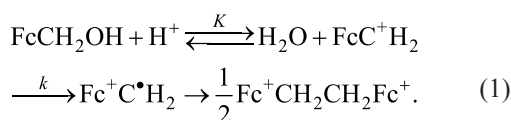
DOI: 10.31857/S0044460X2107012X

Известно, что окисление производных ферроцена с различными функциональными группами кислородом [1] или гидропероксидами [2] в присутствии сильных кислот осложняется процессом протонирования металлокомплексов, приводящим к образованию ферроценилкарбениевых ионов. Ранее нами было показано, что протонирование ферроценилметанола FcCH_2OH и ферроценилуксусной кислоты FcCH_2COOH хлорной кислотой приводит к ингибированию процессов их окисления кислородом по радикально-цепному механизму, которое имеет место в присутствии более слабых кислот или вообще в их отсутствие. Наблюдаемый эффект сильной кислоты объясняется образованием карбокатиона FcC^+H_2 при протонировании указанных соединений, который связывает пероксидные радикалы RO_2 , ведущие цепь,

в комплекс $\text{FcC}^+\text{H}_2\cdots\text{OOR}$ и тем самым дезактивирует их. Впоследствии карбокатион FcC^+H_2 был зафиксирован при протонировании FcCH_2OH по полосе поглощения с λ_{max} 600 нм в электронном спектре реакционной смеси [Фомин В.М. и др., ЖОХ, 2016, т. 86, вып. 5].

Влияние протонирования на кинетику окисления формил- и ацетилферроцена [2], а также ферроценилуксусной кислоты [Фомин В.М. и др., ЖОХ, 2008, т. 78, вып. 7] пероксидом водорода проявляется в виде экстремальной зависимости скорости реакции от концентрации HClO_4 или CF_3COOH , которая, по нашему мнению, обусловлена образованием карбокатионов, более устойчивых к окислению, чем нейтральные металлокомплексы.

Говоря о влиянии процесса протонирования металлокомплексов на процесс их окисления в присутствии сильных кислот, необходимо учитывать еще один и возможно самый важный фактор этого влияния, связанный со склонностью образующихся при протонировании металлокомплексов ферроценкарбениевых ионов к редокс-изомерии с образованием катионов ферроцена. Достоверно это установлено для ферроценметанола FcCH_2OH [3, 4], его метильного производного FcCHCH_3OH [5, 6] и винилферроцена $\text{FcCH}=\text{CH}_2$ [4]. Для FcCH_2OH процесс протонирования описывается уравнением (1).



Не вызывает сомнения, что его протекание будет сказываться на кинетике окисления металлокомплекса окислителем, который проявляет свои свойства или усиливает их в присутствии кислот. Поэтому в работах, посвященных окислению FcCH_2OH и FcCH_2COOH пероксидом водорода, для уменьшения влияния протонирования металлокомплекса изучение кинетики процесса проводилось в присутствии более слабой трифторуксусной кислоты [2].

Между тем несомненный интерес представляет изучение процесса окисления производных ферроцена в присутствии именно сильных кислот, если оно протекает не по радикально-цепному механизму, поскольку только в этом случае появляется возможность получить ответы на вопросы, проливающие свет на суть протекающих процессов. Среди этих вопросов наиболее очевидными, по нашему мнению, являются следующие:

– какое влияние оказывает природа растворителей на параллельно протекающие процессы протонирования и окисления металлокомплекса, поскольку оно может оказаться диаметрально противоположным, принимая во внимание, что окисление металлокомплекса протекает с разделением зарядов и ему способствуют растворители с высокой диэлектрической проницаемостью [7], а при редокс-изомерии ферроценкарбениевых ионов

такого разделения зарядов нет, причем сольватация карбокатионов стабилизирует их [8];

– как сказывается и насколько велико влияние процесса протонирования металлокомплекса на кинетические закономерности их окисления?

– можно ли разделить процессы протонирования и окисления металлокомплекса по результатам кинетических исследований, и каковы их относительные скорости?

Исходя из изложенного, целью настоящего исследования явилось изучение кинетики и механизма окисления ферроценметанола *n*-бензохиноном в присутствии хлорной кислоты (HX) и роли протонирования металлокомплекса в этом процессе. Выбор FcCH_2OH в качестве объекта исследования обусловлен, прежде всего, возможностью отдельной фиксации карбокатиона FcC^+H_2 (λ_{max} 600 нм) и катиона ферроцена в составе димера $(\text{FcC}^+\text{H}_2)_2$ (λ_{max} 628 нм), что позволяет проследить динамику появления и превращения первого во второй в различных условиях. Выбор *n*-бензохинона в качестве окислителя обусловлен его высоким стандартным редокс-потенциалом, равным 0.72 В в кислой среде [9], и молекулярным характером процессов с его участием [Фомин В.М. и др., ЖОХ, 2018, т. 88, вып. 10].

В начале настоящего исследования актуальным являлся вопрос о выборе растворителя, использование которого позволяло бы достичь поставленной цели. Для этого растворитель должен обладать свойствами, которые обеспечивали бы не только высокий выход карбокатиона FcC^+H_2 , но и не препятствовали его редокс-изомерии, которая априори должна зависеть от сольватирующих свойств растворителя.

Ранее нами было показано, что выход карбокатиона при протонировании FcCH_2OH существенно зависит от соотношения начальных концентраций металлокомплекса и кислоты и природы растворителя [Фомин В.М. и др., ЖОХ, 2016, т. 86, вып. 5]. При $[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 \gg [\text{HClO}_4]_0$ влияние последнего характеризуется рядом: $\text{Diox} \approx \text{MeCN} \gg \text{Diox-H}_2\text{O}(1:1) \geq \text{EtOH} \geq \text{ДМФА} \approx \text{ДМСО}$, причем ни в диоксане, ни в ацетонитриле, в которых выход FcC^+H_2 самый высокий в этих условиях, редокс-изомерия не наблюдается. По этой причине мы изучили влияние этих же растворителей на

редокс-изомерию карбокатиона FcC^+H_2 , но уже при $[\text{HClO}_4]_0 \gg [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0$. Полученные данные свидетельствуют о том, что в приведенном ряду растворителей, редокс-изомерия карбокатиона наблюдается только в диоксане, отличающегося от всех других членов ряда низкой диэлектрической проницаемостью.

Точно такой же ряд влияния природы растворителей на редокс-изомерию ферроценилкарбениевых ионов, образующихся при протонировании ферроценилкарбоновой и ферроценилуксусной кислот, был установлен ранее в работе [10].

Это говорит о существенном вкладе неспецифической сольватации в стабилизацию карбокатиона, которую можно оценить по уравнению (2) [8].

$$\Delta G_{\text{solv}} = -\frac{q^2}{2R} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right). \quad (2)$$

Здесь ΔG_{solv} – изменение свободной энергии при переносе иона из газовой фазы в среду с диэлектрической проницаемостью ε , R – радиус иона.

Отметим, что роль неспецифической сольватации в стабилизации карбокатиона особенно показательна при сравнении диоксана и MeCN, в которых, как было показано выше, выходы карбокатиона при протонировании FcCH_2OH близки между собой, а его редокс-изомерия наблюдается только в диоксане. Поэтому в дальнейшем кинетика процессов, протекающих в системе FcCH_2OH – HClO_4 –*n*-бензохинон, изучалась преимущественно в этом растворителе.

Влияние специфической сольватации на выход FcC^+H_2 особенно заметно в высокоосновных диполярных ДМФА и ДМСО, а также в гидроксилсодержащих растворителях, и связано оно с особенностями их взаимодействия с карбокатионом, приводящим к изменению его природы. Взаимодействие ДМФА и ДМСО с карбокатионом может приводить к миграции катионного центра на один из атомов молекулы растворителя S (3).



В пользу такого взаимодействия FcC^+H_2 с растворителем говорит значительное снижение в ~ 1.7 и ~ 2.2 раза интенсивности полосы поглощения карбокатиона с

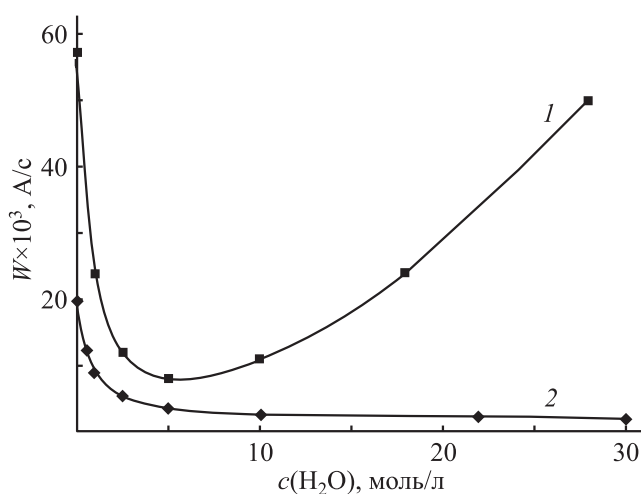


Рис. 1. Влияние концентрации воды в смешанном растворителе Диокс– H_2O на скорость редокс-изомерии FcC^+H_2 (1) и окисления FcCH_2OH *n*-бензохиноном (2) при 23°C. $c_{\text{FcCH}_2\text{OH}}^0$ 0.001 М., $c_{\text{HClO}_4}^0$ 0.1 М., $c_{\text{ПХ}}^0$ 0.005 М.

λ 600 нм в MeCN или диоксане соответственно, полученного при условии $[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 \gg [\text{HClO}_4]_0$ при внесении в раствор добавок ДМФА или ДМСО в количестве 3% от его объема. Этот результат объясняет ранее установленный факт, что в ДМФА и ДМСО фиксируемая концентрация FcC^+H_2 близка к нулю.

Добавки воды приводят к такому же, но более слабому эффекту. Этанол и вода (РОН) могут взаимодействовать с FcC^+H_2 по уравнению (4) [Фомин В.М. и др., ЖОХ, 2016, т. 86, вып. 5], известному и для карбокатионов иной природы [8].



Влияние воды в составе смешанного растворителя Диокс– H_2O на процессы редокс-изомерии FcC^+H_2 и окисления металлокомплекса *n*-бензохиноном следует отметить особо. В соответствии с уравнениями (1) и (4), наличие воды в реакционной смеси должно снижать выход карбокатиона, а следовательно, и скорость его редокс-изомерии. Это подтверждается данными, приведенными на рис. 1, из которого следует, что в отсутствие *n*-бензохинона увеличение концентрации воды в диоксане приводит к снижению скорости образования катиона ферроцена W_{Fc^+} до некоторого минимального значения.

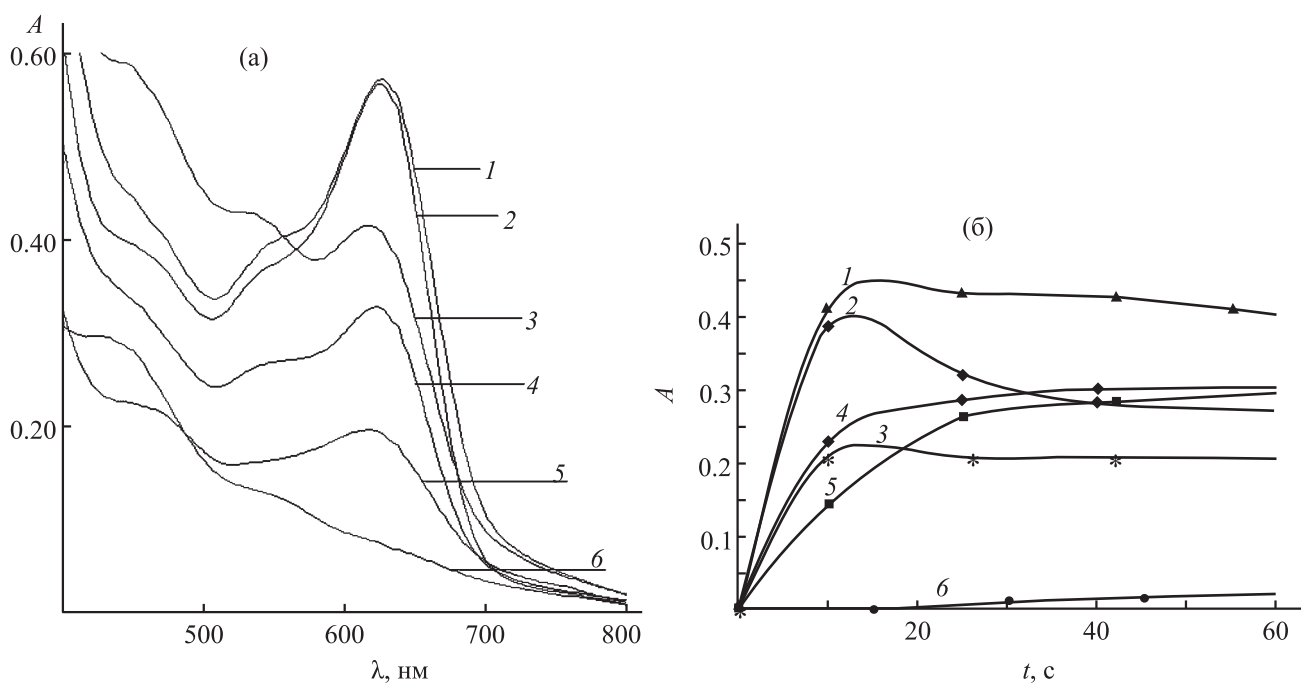


Рис. 2. Влияние природы растворителя на скорость образования катиона ферроцена при окислении FcCH_2OH *n*-бензохиноном при 23°C. (а) – электронные спектры реакционных смесей, (б) – кинетические кривые накопления катиона ферроцена. 1 – Diox, 2 – Diox–H₂O (1:1), 3 – MeCN, 4 – EtOH, 5 – Diox–H₂O (29:1), 6 – ДМФА, $c_{\text{FcCH}_2\text{OH}}^0$ 0.001 M., $c_{\text{HClO}_4}^0$ 0.1 M., c_{Diox}^0 0.005 M, t 10 с.

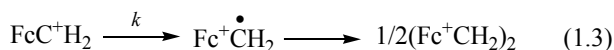
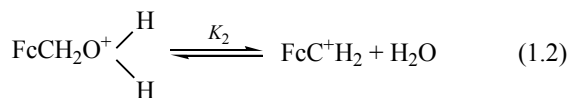
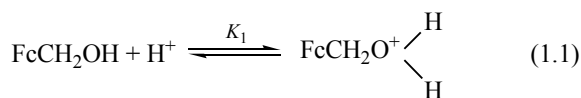
В присутствии *n*-бензохинона характер зависимости общей скорости накопления катиона ферроцена W_{Fc^+} от концентрации воды претерпевает существенные изменения. При увеличении концентрации воды наблюдается сначала быстрое уменьшение скорости накопления катиона ферроцена, а затем ее возрастание, хотя и более медленное. Аналогичная зависимость характеризует и влияние воды на скорость окисления 1,1'-диэтилферроцена *n*-бензохиноном в ацетонитриле [Фомин В.М. и др., ЖОХ, 2018, т. 88, вып. 10], т. е. в условиях, исключающих образование карбокатиона в реакционной смеси, что говорит об общности причин, обуславливающих характер этих зависимостей. Точка минимума на полученной экстремальной зависимости разделяет области преимущественного влияния специфической сольватации реагентов при низких концентрациях воды, затрудняющей протекание исследуемого процесса (речь идет об образовании водородных связей между водой и *n*-бензохиноном, блокирующих его взаимодействие с другими реагентами), и неспецифической сольватации при высоких кон-

центрациях воды, показателем которой является диэлектрическая проницаемость среды ϵ , ускоряющей его. В нашем случае ниспадающая ветвь зависимости 2 на рис. 1 обусловлена еще и снижением выхода FcC^+H_2 в присутствии воды, а следовательно, и скорости его редокс-изомерии.

Вышеизложенное находит свое подтверждение и в наблюдаемой зависимости скорости образования катиона ферроцена при окислении FcCH_2OH *n*-бензохиноном от природы растворителя (рис. 2а), которая представлена рядом: ДМФА (ϵ 36.71) < Diox–H₂O (29:1, ϵ 4.30) < EtOH (ϵ 24.30) < MeCN (ϵ 36.60) < Diox–H₂O (1:1, ϵ 49) \leq Diox (ϵ 2.4), и кажется, на первый взгляд, весьма необычной, если сравнивать диэлектрические проницаемости растворителей.

Если же учесть различие в способности растворителей к специфической сольватации реагентов, то их последовательность в приведенном ряду становится понятной. В диоксане, для которого специфическая сольватация *n*-бензохинона нехарактерна, скорость окисления металлокомплекса

Схема 1.



оказывается самой высокой, несмотря на низкое значение ϵ , что свидетельствует о преобладающем вкладе редокс-изомерии FcC^+H_2 в этот процесс. В пользу этого говорит и более высокая скорость окисления ферроцена *n*-бензохиноном в ацетонитриле по сравнению с диоксаном [Фомин В.М. и др., ЖОХ, 2018, т. 88, вып. 10]. В смешанном растворителе $\text{Diox-H}_2\text{O}$ (29:1) с небольшим содержанием воды специфическая сольватация преобладает, что вкупе с малым значением ϵ приводит к низкой скорости реакции. При переходе от него к EtOH , MeCN и далее к смешанному растворителю $\text{Diox-H}_2\text{O}$ с высоким содержанием воды, т. е. по мере увеличения ϵ начинает сказываться влияние неспецифической сольватации, что проявляется в увеличении скорости окисления симбатно увеличению диэлектрической проницаемости растворителя. ДМФА не входит в этот ряд растворителей, несмотря на высокое значение этого параметра, поскольку скорость реакции в нем даже ниже, чем в смешанном растворителе $\text{Diox-H}_2\text{O}$ со значением ϵ 4.30. Для объяснения этого факта необходимо учитывать специфическое взаимодействие ДМФА не с исходными реагентами, а с карбокатионом FcC^+H_2 , что приводит к связыванию последнего [уравнение (3)] и влечет за собой снижение текущей концентрации FcCH_2OH в растворе, а следовательно, и скорости его окисления *n*-бензохиноном.

Данные, приведенные на рис. 2, иллюстрируют еще один важный результат: хотя катионы ферроцена (FcC^+H_2)₂ и $\text{Fc}^+\text{CH}_2\text{OH}$, образующиеся в результате протонирования FcCH_2OH и его окисления *n*-бензохиноном в диоксане, и отличаются по своему составу друг от друга, их электронные спектры в видимой области практически неразличимы, и потому фиксируются в виде одной полосы поглощения с λ_{max} 628±1 нм. Это позволяет фиксиро-

вать их суммарное количество в процессе реакций, протекающих в системе $\text{FcCH}_2\text{OH-HClO}_4$ -*n*-бензохинон, а общую скорость накопления катионов ферроцена W_{Fc^+} можно представить в виде кинетического уравнения (5), в котором первое слагаемое характеризует скорость образования катиона ферроцена в результате редокс-изомерии Fc^+CH_2 , а второе – в результате окисления FcCH_2OH *n*-бензохиноном.

$$W_{\text{Fc}^+} = W_{\text{Fc}^+1} + W_{\text{Fc}^+2} = k[\text{FcC}^+\text{H}_2] + k_{\text{эфф}}[\text{FcCH}_2\text{OH}][n\text{-хинон}][\text{HClO}_4]. \quad (5)$$

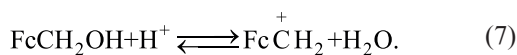
Выражение для скорости окисления FcCH_2OH *n*-бензохиноном в общем виде принимается аналогичным выражению для скорости окисления ферроцена тем же окислителем [Фомин В.М. и др., ЖОХ, 2018, т. 88, вып. 10]. Если концентрацию Fc^+CH_2 , выразить через константу равновесия K первичной стадии в уравнении (1), то уравнение (5) трансформируется в уравнение (6), характеризующее зависимость W_{Fc^+} от концентрации исходных реагентов.

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{kK[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{HClO}_4]}{[\text{H}_2\text{O}]} + k_{\text{эфф}}[\text{FcCH}_2\text{OH}][n\text{-хинон}][\text{HClO}_4]. \quad (6)$$

Оно позволяет рассматривать исследуемый процесс, как окисление ферроценилметанола по двум параллельным маршрутам, поскольку протонирование металлокомплекса по своему конечному результату можно рассматривать, как его окисление ионом водорода по нетривиальному механизму. Особенность этого механизма заключается в том, что ион водорода выступает не в роли одноэлектронного окислителя и не восстанавливается до молекулярного, что по определению невозможно, поскольку его стандартный редокс-потенциал существенно ниже, чем потенциал FcCH_2OH (который близок к потенциалу ферроцена, 0.59 В [11]), а является акцептором электронной пары гидроксильной группы в металлокомплексе и входит в дальнейшем в состав одного из продуктов реакции, а именно воды. Это отражено на приведенной ниже схеме протонирования FcCH_2OH , включающей в качестве его первичной стадии образование оксониевого иона $\text{FcCH}_2\text{O}^+\text{H}_2$, существование

которого показано в работах ранее, и что вообще характерно для протонирования спиртов [11].

Следуя логике схемы, становится понятным, что именно стадия (1.1) определяет возможность протекания стадии (1.2), а, следовательно, и конечный результат всего процесса, поскольку образование оксониевого иона протекает с выделением значительного количества энергии вследствие высокого сродства к протону спиртовых гидроксильных групп [12] (которое даже выше, чем сродство воды, равное 170 ккал/моль [13]). Эта избыточная энергия компенсирует в дальнейшем затраты энергии на разрыв связи C–O в оксониевом ионе (~80–90 ккал/моль), в результате которого образуются вода и карбокатион FcC^+H_2 . Потери энтропии на стадии (1.1) компенсируются ее возрастанием на стадии (1.2). Это позволяет говорить о том, что суммарный процесс (7), включающий стадии (1.1) и (1.2), характеризуется суммарным значением $\Delta G^\circ < 0$, т. е. является самопроизвольным.

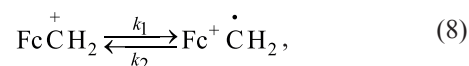


Протеканию реакции способствуют сольватация карбокатиона, увеличивающая его стабильность, и протонирование H_2O . Необходимо подчеркнуть, что высокое сродство к протону характерно и для других функциональных групп – карбонильной и карбоксильной [12], и потому не случайно, что протонирование производных ферроцена с этими функциональными группами также приводит к образованию соответствующих катионов ферроцена [10, 14].

В приведенной схеме 1 и во всех обсуждаемых ниже, стадия редокс-изомерии FcC^+H_2 , являющаяся заключительной в процессе окисления FcCH_2OH ионом водорода, рассматривается как необратимый процесс. Основанием для этого послужила высокая скорость самопроизвольного протекания этой элементарной реакции при комнатной температуре, что возможно при низком значении энергии активации и $\Delta_r G < 0$. Отметим, что вопрос об обратимости реакции, имеющий принципиальное значение для установления свойств ферроценилкарбениевых ионов в химии ферроцена, поднимался в работах [15, 16], однако эта тема не получила своего продолжения, что связано, скорее всего, с высокой скоростью реком-

бинации катион радикала $\text{Fc}^+\text{C}^+\text{H}_2$, затрудняющей не только изучение его свойств, но и фиксацию методом ЭПР с помощью спиновой ловушки [17, 18].

Приближенно оценить обратимость стадии редокс-изомерии FcC^+H_2 (8) можно, если в качестве меры обратимости процесса рассматривать величину отношения констант скоростей прямой k_1 и обратной k_2 реакций, которая, в свою очередь, связана со значением $\Delta_r G^\circ$ процесса в соответствии с уравнением изотермы (9).



$$\frac{k_1}{k_2} = e^{-\Delta_r G^\circ / RT}. \quad (9)$$

Если принять, что для обратимого процесса переноса электрона $\Delta_r S^\circ \approx 0$, то получим, что $\Delta_r G^\circ \approx \Delta_r H^\circ < 0$ и уравнение (9) преобразуется в уравнение (10), где E_1 и E_2 – энергии активации прямой и обратной реакций, из которого следует, что энергия активации обратной реакции больше энергии активации прямой на величину энтальпии реакции, которая таким образом и определяет ее обратимость.

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{-\Delta_r H^\circ / RT} = e^{(E_2 - E_1) / RT}. \quad (10)$$

Если теперь априори задать приемлемые значения $\Delta_r H^\circ$, то на основании полученных величин отношения k_1/k_2 можно сделать интересующий нас вывод, справедливый для конкретной температуры реакции (296 K).

$-\Delta_r H^\circ$, ккал/моль	k_1/k_2
5.0	5.01×10^3
10.0	2.51×10^7
15.0	1.26×10^{11}

Из приведенных данных видно, что при $|\Delta_r H^\circ| \geq 10$ ккал/моль скоростью обратного превращения FcC^+H_2 можно фактически пренебречь и считать стадию редокс-изомерии практически необратимой. При понижении температуры реакции необратимость становится еще более выраженной, при увеличении – наоборот.

В принципе, значение $\Delta_r H^\circ$ можно рассчитать по значениям потенциалов ионизации атома железа и углеродцентрированного радикала в молекуле ферроценилметильного радикала FcC^+H_2 , при условии, что удастся определить эти потенциалы.

$$\Delta_r H^\circ = I_{\text{Fe}} - I_{\text{C}^\bullet} \quad (11)$$

Однако можно не сомневаться в том, что второй потенциал ионизации должен быть заметно выше первого. При их разнице всего в 0.5 эВ $\Delta_r H^\circ = -11/5$ ккал/моль. Для подтверждения сказанного можно сравнить потенциалы ионизации FcC_2H_5 и $\text{CH}_3\text{C}^+\text{H}_2$, равные 155.4 и 202.5 ккал/моль соответственно [12].

Для полноты картины отметим, что протон все-таки может выступать в роли одноэлектронного окислителя ферроценовой системы, как это имеет место при протонировании 1,1-ферроцефана, приводящем к образованию двух металлородидных положительно заряженных фрагментов $\text{Fc}-\text{H}$, пространственная сближенность которых обеспечивает их взаимодействие, заканчивающееся образованием молекулы водорода и двух катионов ферроцена в составе одной молекулы [19].

Для оценки вклада процесса протонирования FcCH_2OH в брутто-процесс его окисления необходимо учитывать не только влияние природы растворителя на выход карбокатиона FcC^+H_2 и его способность к редокс-изомерии, но и влияние на эти же процессы соотношения начальных концентраций металлокомплекса и кислоты, которое ранее было установлено [Фомин В.М. и др., ЖОХ, 2016, т. 86, вып. 5]. Согласно этим данным выход FcC^+H_2 при $[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 > [\text{HClO}_4]_0$ в десятки раз выше, чем при $[\text{HClO}_4]_0 > [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0$. Это объясняется тем, что при избытке FcCH_2OH относительно HClO_4 образующийся карбокатион стабилизируется путем координации с материнским соединением, причем координационный комплекс может существовать в виде вырожденного равновесия двух структур, что вносит дополнительный вклад в стабилизацию карбокатиона.

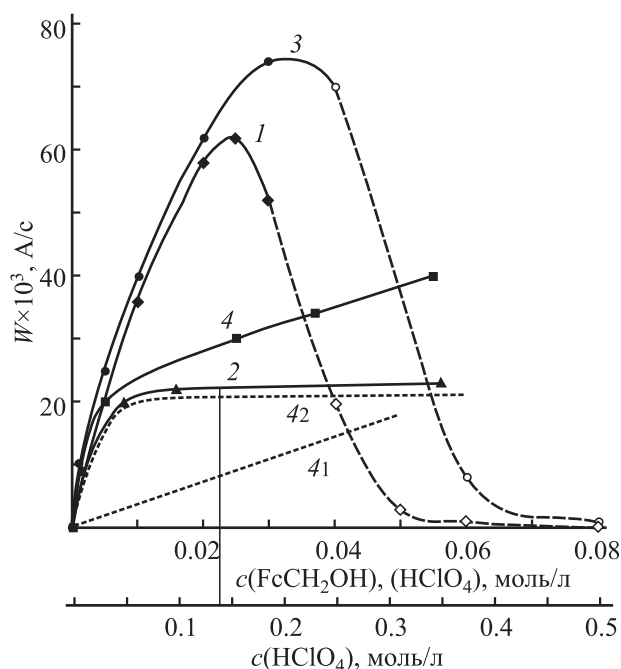
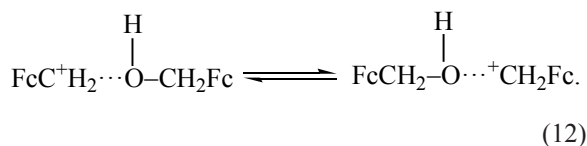


Рис. 3. Зависимости скорости накопления катиона ферроцена от концентрации FcCH_2OH (1, 3) и HX (2, 4) при редокс-изомерии FcC^+H_2 (1, 2) и окислении FcCH_2OH *n*-бензохиноном (3, 4) при 23°C. Отношение кривых 41 и 42 см. в тексте. $c_{\text{FcCH}_2\text{OH}}^0$ 0.001 М. (2, 4), $c_{\text{HClO}_4}^0$ 0.001 М. (1, 3), c_{HX}^0 0.005 М.

Не менее важно и то, что стабилизированный таким образом карбокатион не склонен к редокс-изомерии ни в диоксане, ни в ацетонитриле, и может существовать без каких-либо изменений в течение достаточно длительного времени.

Результаты изучения кинетики редокс-изомерии карбокатиона в диоксане, приведенные на рис. 3 свидетельствуют о том, что зависимости скорости накопления катиона ферроцена от концентраций металлокомплекса и кислоты существенно отличаются друг от друга. При небольших концентрациях реагентов начальная скорость реакции W_{Fc^+1} линейно увеличивается с их ростом, что соответствует первому порядку процесса по концентрации каждого из них.

$$W_{\text{Fc}^+1} = k_{\text{эфф}}[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{HClO}_4] \quad (13)$$

При более высоких концентрациях кислоты скорость реакции стремится к предельному значению $W_{\text{Fc}^+1, \text{max}}$ (рис. 3, кривая 1), в то время как при увеличении концентрации FcCH_2OH она растет до некоторого максимального значения, после

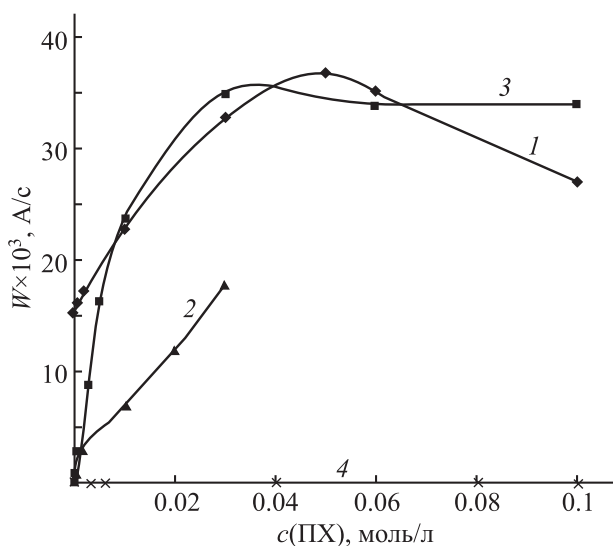


Рис. 4. Зависимость скорости накопления катиона ферроценция при окислении FcCH_2OH *n*-бензохиноном в различных растворителях от концентрации окислителя. 1, 4 – Diox, 2 – Diox– H_2O (1:1), 3 – MeCN, $c_{\text{FcCH}_2\text{OH}}^0$ 0.001 (1–3), 0.1 М. (4), c_{HClO_4} 0.1 (1–3), 0.001 М. (4).

чего начинает уменьшаться практически до нуля (кривая 2). Принимая во внимание данные работы [Фомин В.М. и др., ЖОХ, 2016, т. 86, вып. 5], можно считать, что ингибирование процесса редокс-изомерии FcC^+H_2 при больших концентрациях FcCH_2OH относительно кислоты является следствием дезактивации образующегося карбокатиона за счет координации с металлокомплексом.

Получение зависимости 2, рис. 3 и ее вид требуют пояснения. Анализ спектров реакционных смесей свидетельствует о том, что фиксация катиона ферроценция по полосе поглощения с λ_{max} 628 нм и определение скорости его накопления по кинетическим кривым возможны при концентрациях металлокомплекса не выше 0.035 моль/л. При более высоких концентрациях наблюдается сме-

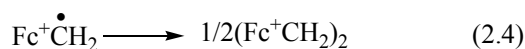
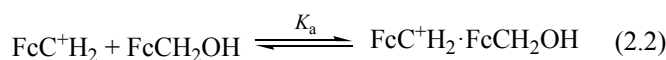
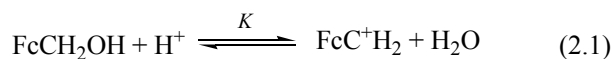
щение полосы поглощения реакционных смесей в коротковолновую область, это говорит о наличии в них наряду с катионом ферроценция карбокатиона FcC^+H_2 (λ_{max} 600 нм). При $c_{\text{FcCH}_2\text{OH}}^0$ 0.04 моль/л $\Delta\lambda_{\text{max}} \approx 10$ нм, при $c_{\text{FcCH}_2\text{OH}}^0$ 0.05 моль/л $\Delta\lambda_{\text{max}} \approx 21$ нм. Все это затрудняет определение реальной скорости редокс-изомерии при этих концентрациях металлокомплекса. При концентрациях последнего, равных 0.08 и 0.1 моль/л, электронный спектр содержит в видимой области только полосу поглощения карбокатиона высокой интенсивности, что позволяет принять скорость редокс-изомерии FcC^+H_2 в этих условиях равной нулю. С учетом изложенного скорости W_{Fc^+1} , определенные по кинетическим кривым, обозначены на зависимости 2 (рис. 3) заштрихованными кружками, вероятные – незаштрихованными, а кривая, соединяющая их, – пунктирной линией. В пользу стабилизации карбокатиона путем координации с металлокомплексом, определяющей характер полученной зависимости 2, свидетельствуют результаты кинетического анализа схемы протонирования FcCH_2OH , включающей равновесную стадию образования комплекса $\text{FcC}^+\text{H}_2 \cdot \text{FcCH}_2\text{OH}$, которые приведены ниже. В анализируемой схеме 2 стадия (2.1) суммирует стадии (1.1) и (1.2) в схеме 1. Соответственно, $K = K_1 \cdot K_2$.

$$W_{\text{Fc}^+1} = k[\text{FcC}^+\text{H}_2]. \quad (14)$$

При $[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 \gg [\text{HClO}_4]_0$ для получения зависимости W_{Fc^+1} от начальной концентрации кислоты необходимо учитывать баланс по ее концентрации, который определяется соотношением (15).

$$\begin{aligned} [\text{H}^+]_0 &= [\text{H}^+] + [\text{FcC}^+\text{H}_2 \cdot \text{FcCH}_2\text{OH}] \\ &= [\text{H}^+] + [\text{FcC}^+\text{H}_2] + K_a[\text{FcC}^+\text{H}_2][\text{FcCH}_2\text{OH}]. \end{aligned} \quad (15)$$

Схема 2.



Равновесную концентрацию FcC^+H_2 найдем из выражения для константы равновесия K , подставляя в него выражение для текущей концентрации кислоты из соотношения (15)

$$[\text{FcC}^+\text{H}_2] = \frac{K[\text{H}_2]_0[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0}{[\text{H}_2\text{O}] + K[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 + KK_a[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0^2}. \quad (16)$$

Тогда скорость накопления катиона ферроцена в результате редокс-изомерии FcC^+H_2 будет равна:

$$W_{\text{Fc}^+1} = \frac{kK[\text{H}_2]_0[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0}{[\text{H}_2\text{O}] + K[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 + KK_a[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0^2}. \quad (17)$$

Следует отметить, что поскольку не только здесь, но и далее речь идет о начальных скоростях реакции, то в уравнениях (16) и (17) и во всех последующих можно пользоваться начальными концентрациями металлокомплекса и других реагентов.

При небольших концентрациях металлокомплекса уравнение (17) принимает вид, соответствующий восходящей ветви, приведенной на рис. 4 зависимости $W_{\text{Fc}^+1} = f([\text{FcCH}_2\text{OH}]_0)$, уравнение (18).

$$W_{\text{Fc}^+1} = \frac{kK[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]_0}{[\text{H}_2\text{O}]}. \quad (18)$$

При больших концентрациях металлокомплекса уравнение (17) преобразуется в уравнение (19), описывающее ниспадающую ветвь этой же зависимости.

$$W_{\text{Fc}^+1} = \frac{k[\text{H}^+]_0}{1 + K_a[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0}. \quad (19)$$

Таким образом, именно учет стадии (2.2) при анализе схемы процесса приводит к уравнению (17), адекватно описывающему зависимость $W_{\text{Fc}^+1} = f([\text{FcCH}_2\text{OH}]_0)$ во всем диапазоне изменения концентрации металлокомплекса.

Зависимость W_{Fc^+1} от концентрации кислоты предполагает избыток кислоты относительно металлокомплекса, когда стадия (2.2) в схеме его протонирования не играет существенной роли. Учет

материального баланса по концентрации металлокомплекса в виде соотношения (20) приводит к выражениям для концентрации FcC^+H_2 и скорости его редокс-изомерии (21), (22).

$$[\text{FcC}^+\text{H}_2]_0 = \frac{K[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]_0}{[\text{H}_2\text{O}] + K[\text{H}^+]_0}, \quad (21)$$

$$W_{\text{Fc}^+1} = \frac{kK[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]_0}{[\text{H}_2\text{O}] + K[\text{H}^+]_0}. \quad (22)$$

При низких концентрациях кислоты уравнение (22) преобразуется в уравнение, идентичное уравнению (18), при больших концентрациях – в уравнение (23), соответствующее достижению максимальной скорости реакции W_{Fc^+1} .

$$W_{\text{Fc}^+1\text{max}} = k[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0. \quad (23)$$

При введении *n*-бензохинона в реакционную смесь, содержащую FcCH_2OH и HClO_4 , на процесс редокс-изомерии FcC^+H_2 накладывается процесс образования катионов ферроцена в результате окисления металлокомплекса введенным окислителем. Тем не менее, зависимости общей скорости накопления катионов ферроцена W_{Fc^+1} от концентрации FcCH_2OH и HClO_4 , приведенные на рис. 3, имеют много общего с зависимостями W_{Fc^+1} от концентрации этих же реагентов в отсутствие *n*-бензохинона.

Из рис. 3 видно, что зависимость 3 $W_{\text{Fc}^+1} = f([\text{FcCH}_2\text{OH}]_0)$ имеет такой же экстремальный характер и необычный вид, как и зависимость 2 $W_{\text{Fc}^+1} = f([\text{FcCH}_2\text{OH}]_0)$. Причина экстремального характера одна и та же – полное расходование кислоты на протонирование ферроценилметанола по мере роста его концентрации, при отсутствии которой (кислоты) *n*-бензохинон теряет свои окислительные свойства. Одни и те же причины, рассмотренные выше, обуславливают и необычный вид этих зависимостей. Из этого же рисунка видно, что зависимость $W_{\text{Fc}^+1} = f([\text{HClO}_4]_0)$ (кривая 4) на начальном участке имеет вид, аналогичный зависимости 1, полученной при отсутствии *n*-бензохинона в реакционной смеси. Далее скорость процесса практически линейно растет с возрастанием концентрации кислоты в выбранном интервале ее

значений. Совершенно очевидно, что начальный участок этой зависимости описывается уравнением (22), поскольку в первом приближении скоростью накопления катиона ферроцена в результате окисления FcCH_2OH бензохиноном на этом участке можно пренебречь.

Характерный вид зависимости 4 на рис. 3 позволяет легко выделить из нее предполагаемые составляющие суммарного процесса окисления металлокомплекса, относящиеся к его протонированию и окислению n -бензохиноном, в виде кривых 4₁ и 4₂ соответственно, из сравнения которых можно прийти к однозначному выводу о том, что при $[\text{HClO}_4]_0 > [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0$ начальная скорость образования катиона ферроцена в результате протонирования металлокомплекса существенно выше скорости образования катиона ферроцена за счет его окисления n -бензохиноном. Из этих же зависимостей следует, что в диоксане вклад процесса протонирования металлокомплекса в общий процесс его окисления не является постоянным, а меняется с изменением соотношения начальных концентраций ферроценилметанола и хлорной кислоты, а также концентрации n -бензохинона.

Картина исследуемого процесса была бы неполной без результатов изучения зависимости скорости окисления FcCH_2OH от концентрации n -бензохинона и влияния на нее природы растворителей и соотношения концентраций ферроценилметанола и хлорной кислоты, которые приведены на рис. 4. Зависимость 1, которая при небольших концентрациях n -бензохинона является линейной, получена в диоксане в условиях стократного избытка концентрации кислоты по сравнению с концентрацией металлокомплекса. Начальный участок этой зависимости в общем виде можно описать кинетическим уравнением (24), в котором отрезок a на оси ординат характеризует скорость образования катиона ферроцена при протонировании металлокомплекса и ее вклад в общую скорость его окисления, который, как это видно из рисунка, снижается по мере увеличения концентрации n -бензохинона.

$$W_{\text{Fc}^+} = a + b[\text{ПХ}]_0. \quad (24)$$

Значение коэффициента b в уравнении (24), равное тангенсу угла наклона анализируемой за-

висимости к оси абсцисс, зависит, как нетрудно видеть, от значений начальных концентраций металлокомплекса и кислоты, эффективной константы скорости реакции металлокомплекса с n -бензохиноном, которые, в свою очередь, зависят от природы используемого растворителя.

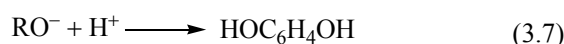
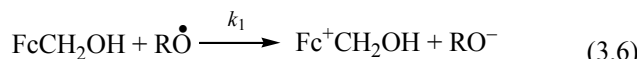
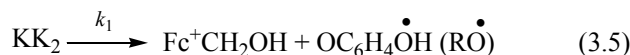
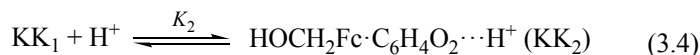
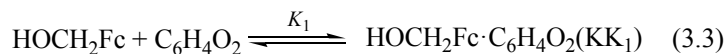
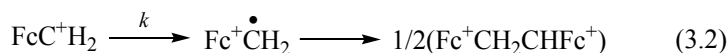
Зависимость 1 не сохраняет свою линейность при изменении концентрации n -бензохинона в широком диапазоне ее значений и скорость реакции, достигнув своего максимального значения, начинает уменьшаться с ростом концентрации окислителя.

Если выход FcC^+H_2 при карбонилировании FcCH_2OH свести до минимума, равно как и скорость его редокс-изомерии, путем разбавления диоксана водой или замены его ацетонитрилом, в котором хотя и наблюдается образование FcC^+H_2 , однако последний не склонен к редокс-изомерии, то слагаемое a в уравнении (24) можно, либо уменьшить, либо свести практически к нулю. В этом случае зависимости $W_{\text{Fc}^+} = f([n\text{-бензохинон}]_0)$ выходят из более низкой точки на оси ординат или из начала координат (зависимости 2 и 3 соответственно).

Характерно, что в ацетонитриле и в этаноле, где выход FcC^+H_2 близок к нулю, скорость окисления FcCH_2OH стремится к предельному значению при высоких концентрациях окислителя, что можно рассматривать как косвенное доказательство образования координационного комплекса $\text{HOCH}_2\text{Fc}\cdot\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$ в процессе реакции.

Если соотношение начальных концентраций кислоты и металлокомплекса, используемое при получении зависимости 1 на рис. 4, поменять на обратное ($[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0/[\text{HClO}_4]_0 = 100$), то окисления FcCH_2OH и образования катиона ферроцена в реакционной смеси, содержащей те же реагенты, вообще не происходит (зависимость 4), а в электронном спектре реагирующей системы в видимой области фиксируется только полоса поглощения карбокатиона FcC^+H_2 с $\lambda_{\text{max}} 600$ нм при любой концентрации n -бензохинона. Причина наблюдаемой инертности n -бензохинона в качестве окислителя вполне очевидна: при избытке металлокомплекса по сравнению с кислотой, последняя полностью расходуется на его протонирование, приводящее к образованию стабильного комплек-

Схема 3.



$$[\text{H}^+] = [\text{HClO}_4]$$

са $\text{FcC}^+\text{H}_2 \cdot \text{FcCH}_2\text{OH}$, в результате чего *n*-бензохинон остается незадействованным.

Исходя из вышеизложенного, можно вполне обоснованно утверждать, что в реагирующей системе $\text{FcCH}_2\text{OH} - \text{HClO}_4 - n$ -бензохинон в зависимости от условий проведения процесса, т. е. природы используемого растворителя и соотношения начальных концентраций металлокомплекса и кислоты, реально возможно протекание многочисленных реакций, описать которые в рамках единой схемы не представляется возможным. В диоксане при $[\text{HClO}_4]_0 \gg [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0$ общую схему можно упростить, включив в нее только параллельно протекающие процессы протонирования FcCH_2OH и его окисления *n*-бензохиноном, не осложненные вторичными реакциями (схема 3).

Приведенная схема в части, касающейся механизма окисления FcCH_2OH *n*-бензохиноном, и включающая образование тройного комплекса KK_2 как необходимого условия реализации этого процесса, не отличается от схемы окисления ферроцена этим же окислителем [Фомин В.М. и др., ЖОХ, 2018, т. 88, вып. 10]. Координация *n*-бензохинона с металлокомплексом, как и при окислении ферроцена, происходит в результате взаимодействия высшей занятой молекулярной орбитали FcCH_2OH , локализованной на атоме железа ($d_{x^2-y^2}, d_{xy}$), с вакантной разрыхляющей π^* -орбиталью $\text{C}=\text{O}$ связи.

В соответствии со схемой, общая скорость образования катионов ферроцена будет соответствовать выражению (25).

$$\begin{aligned} W_{\text{Fc}^+} &= k[\text{FcC}^+\text{H}_2] + k_1[\text{KK}_2] + k_2[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{RO}^\bullet] \\ &= \frac{kK[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} + k_1K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}][n\text{-хинон}][\text{H}^+] \\ &\quad + k_2[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{RO}^\bullet] = W_{\text{Fc}^+1} + W_{\text{Fc}^+2}. \end{aligned} \quad (25)$$

Текущую концентрацию FcCH_2OH найдем из выражения материального баланса по концентрации металлокомплекса, концентрацию радикала RO^\bullet – из условия его стационарности.

$$\begin{aligned} [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 &= [\text{FcCH}_2\text{OH}] + [\text{FcC}^+\text{H}_2] + [\text{KK}_1] + [\text{KK}_2] \\ &= [\text{FcCH}_2\text{OH}] + \frac{K[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} + K_1[\text{FcCH}_2\text{OH}][n\text{-хинон}] \\ &\quad + K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}][n\text{-хинон}][\text{H}^+], \end{aligned} \quad (26)$$

$$[\text{FcCH}_2\text{OH}] = \frac{[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0}{1 + \frac{K[\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} + K_1[n\text{-хинон}][\text{H}^+] + K_1K_2[n\text{-хинон}][\text{H}^+]}, \quad (27)$$

$$\frac{d[\text{RO}^\bullet]}{dt} = k_1[K_1K_2] - k_2[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{RO}^\bullet] = 0. \quad (28)$$

$$\begin{aligned} [\text{RO}^\bullet] &= \frac{k_1K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}][n\text{-хинон}][\text{H}^+]}{k_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]} \\ &= \frac{k_1K_1K_2[n\text{-хинон}][\text{H}^+]}{k_2}. \end{aligned} \quad (29)$$

Комбинируя уравнения (25), (27) и (29), получим выражения для $W_{\text{Fc}^{+1}}$ и $W_{\text{Fc}^{+2}}$.

$$W_{\text{Fc}^{+1}} = \frac{kK[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]\left(1 + \frac{K[\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]}\right) + K_1[n\text{-хинон}] + K_1K_2[n\text{-хинон}][\text{H}^+]}, \quad (30)$$

$$W_{\text{Fc}^{+2}} = \frac{2k_1K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[n\text{-хинон}][\text{H}^+]}{1 + \frac{K[\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} + K_1[n\text{-хинон}] + K_1K_2[n\text{-хинон}][\text{H}^+]}. \quad (31)$$

Полученные выражения свидетельствуют о том, что процессы протонирования и окисления FcCH_2OH оказывают взаимное влияние друг на друга, и это влияние обусловлено участием кислоты в образовании FcC^+H_2 и комплекса KK_2 , концентрации которых определяют скорость каждого процесса в отдельности.

О влиянии второго процесса на первый говорит наличие в знаменателе уравнения для $W_{\text{Fc}^{+1}}$ слагаемого $K_1K_2[n\text{-бензохинон}][\text{H}^+] = [KK_2]/[\text{FcCH}_2\text{OH}]$, характеризующего выход комплекса KK_2 в результате реакций (3.3) и (3.4) в схеме 3. Об обратном влиянии говорит наличие в знаменателе уравнения для $W_{\text{Fc}^{+2}}$ слагаемого $K[\text{H}^+]/[\text{H}_2\text{O}]$, равного отношению $[\text{FcC}^+\text{H}_2]/[\text{FcCH}_2\text{OH}]$ и характеризующего, таким образом, степень протонирования металлокомплекса.

При малых концентрациях n -бензохинона уравнения (30) и (31) преобразуются в уравнения (32) и (33) соответственно.

$$W_{\text{Fc}^{+1}} = \frac{kK[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}] + K[\text{H}^+]}, \quad (32)$$

$$W_{\text{Fc}^{+2}} = \frac{2k_1K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[n\text{-хинон}][\text{H}^+]}{1 + \frac{K[\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]}}. \quad (33)$$

Причем уравнение (32) аналогично уравнению (22), полученному при анализе схемы 2 протонирования FcCH_2OH , что говорит об основном вкладе этого процесса в общий процесс окисления металлокомплекса. Этот вывод полностью соответствует данным, приведенным на рис. 3. Если анализируемый процесс проводить при малых концентрациях кислоты, то его суммарная скорость реакции будет описываться уравнением

(34), свидетельствующим о линейной зависимости $W_{\text{Fc}^{+}}$ от концентрации реагентов.

$$W_{\text{Fc}^{+}} = \frac{kK[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} + 2k_1K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[n\text{-хинон}][\text{H}^+]. \quad (34)$$

Если сравнить это уравнение с уравнением (6), то получим, что $k_{\text{эфф}}$ в нем равно $2k_1K_1K_2$.

При постоянстве концентраций металлокомплекса и кислоты уравнение (34) можно представить в виде уравнения (35), которое полностью идентично уравнению (24), описывающему начальный участок зависимости I на рис. 4.

$$W_{\text{Fc}^{+}} = a' + b'[n\text{-хинон}]_0, \quad (35)$$

$$a' = \frac{kK[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]}, \quad (36)$$

$$b' = 2k_1K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[n\text{-хинон}]_0. \quad (37)$$

Выражения (36) и (37) раскрывают физический смысл коэффициентов a и b в уравнении (24) и их зависимость от концентраций металлокомплекса и кислоты.

При больших концентрациях n -бензохинона уравнение (30) переходит в уравнение (38), а уравнение (31) в уравнение (39).

$$W_{\text{Fc}^{+1}} = \frac{kK[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]}{K_1[\text{H}_2\text{O}][n\text{-хинон}](1 + K_2[\text{H}^+])}, \quad (38)$$

$$W_{\text{Fc}^{+2}} = \frac{2k_1K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]}{1 + K_2[\text{H}^+]}. \quad (39)$$

Уравнение (38) свидетельствует об усилении влияния процесса окисления FcCH_2OH n -бензо-

хиноном на скорость редокс-изомерии FcC^+H_2 , которое проявляется в виде обратно пропорциональной зависимости W_{Fc^+} от концентрации *n*-бензохинона, сохраняющейся как при малых, так и при больших концентрациях кислоты, уравнения (40) и (41) соответственно.

$$W_{\text{Fc}^+1} = \frac{kK[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]}{K_1[\text{H}_2\text{O}][n\text{-хинон}]}, \quad (40)$$

$$W_{\text{Fc}^+1} = \frac{kK[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0}{K_1K_2[\text{H}_2\text{O}][\text{ПХ}]}. \quad (41)$$

Уравнение (39) является уравнением нулевого порядка по концентрации *n*-бензохинона и характеризует, таким образом, максимальную скорость этой реакции, зависящую, в то же время, от концентрации кислоты, увеличение которой приводит к ее предельному значению $W_{\text{Fc}^+2,\text{max}}$, зависящему только от концентрации металлокомплекса.

$$W_{\text{Fc}^+2,\text{max}} = 2k_1[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0. \quad (42)$$

Комбинация уравнений (38) и (39) приводит к уравнению (43) для суммарной скорости процесса при больших концентрациях *n*-бензохинона, которое, в принципе, объясняет появление ниспадающей ветви зависимости *I* на рис. 4 в этих условиях.

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{kK[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]}{K_1[\text{H}_2\text{O}][n\text{-хинон}](1 + K_2[\text{H}^+])} + \frac{2k_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]}{1 + K_2[\text{H}^+]}. \quad (43)$$

Из уравнения (43) видно, что увеличение концентрации *n*-бензохинона уже не влияет на скорость его реакции с металлокомплексом, которая в этом случае является предельной при постоянстве концентраций HClO_4 и FcCH_2OH , но приводит к снижению скорости редокс-изомерии FcC^+H_2 , а значит и скорости суммарного процесса в целом.

Для сравнения отметим, что в этаноле и ацетонитриле, в которых скоростью редокс-изомерии можно пренебречь, а концентрацию FcC^+H_2 исключить из выражения для баланса по концентрации FcCH_2OH , уравнение для скорости окисления металлокомплекса *n*-бензохиноном, будет иметь вид (44).

$$W_{\text{Fc}^+} = W_{\text{Fc}^+2} = \frac{2k_1K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[n\text{-хинон}][\text{H}^+]}{1 + K_1[n\text{-хинон}] + K_1K_2[n\text{-хинон}][\text{H}^+]}. \quad (44)$$

При малых и больших концентрациях *n*-бензохинона оно преобразуется в уравнения (45) и (46) соответственно.

$$W_{\text{Fc}^+} = 2k_1K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[n\text{-хинон}][\text{H}^+], \quad (45)$$

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{2k_1K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]}{1 + K_2[\text{H}^+]}. \quad (46)$$

Уравнение (45) свидетельствует о первом порядке процесса по концентрации окислителя, уравнение (46) – о нулевом, что соответствует достижению максимальной скорости процесса при заданных значениях кислоты и металлокомплекса. Уравнение (46) аналогично уравнению (39), полученному при окислении FcCH_2OH *n*-бензохиноном в диоксане при больших концентрациях окислителя.

Таким образом, взаимное влияние процессов протонирования и окисления FcCH_2OH *n*-бензохиноном друг на друга, имеющие место в системе FcCH_2OH – HClO_4 –*n*-бензохинон приводит к многообразию режимов и кинетических закономерностей протекающих в ней реакций, которые можно регулировать путем изменения концентраций реагентов, их соотношений и природы растворителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения реакционных смесей снимали в области 200–1100 нм в атмосфере аргона на спектрометре Shimadzu UV-1280 с использованием кварцевых кювет 10 мм. Работа проводилась в спектральном режиме, который предполагает сканирование по длине волны с последующей обработкой спектра (определение положения максимумов и минимумов, расчет интенсивности полосы поглощения, арифметические операции). Использованные растворители имели квалификацию ХЧ и ЧДА и дополнительной очистке не подвергались. Содержание основного вещества в образцах ферроценметанола составляло не менее 99%. *n*-Бензохинон имел квалификацию ХЧ.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Фомин Владимир Михайлович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6915-7776>

Шуклина Наталья Николаевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4297-989X>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность ООО «Синор» за предоставленный образец ферроценметанола.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фомин В.М., Широков А.Е. // ЖОХ. 2009. Т. 89. Вып. 5. С. 1782; Fomin V.M., Shirokov A. E. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. Vol. 89. N 5. P. 928. doi 10.1134/S1070363209050119
2. 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
3. Rinehart K.L., Jr., Michejda C.J., Kittle P.A. // J. Am. Chem. Soc. 1959. Vol. 81. P. 3162. doi 10.1021/ja01521a082
4. Фомин В.М., Кочеткова Е.С., Ключевский К.В. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 5. С. 805. Fomin V.M., Kochetkova E.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. Несмеянов А.Н., Сазонова В.А., Дрозд В.Н., Родионова Н.А. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 160. Вып. 2. С. 355.
7. Матье Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии. М.: Мир, 1975. С. 530.
8. Бетел Д., Голд В. Карбениевые ионы. М.: Мир, 1970. 344 с.
9. Clark W.M. Oxidation-Reduction Potentials in Organic Systems. Baltimore: Williams and Wilkins, 1960.
10. Castagnola M., Floris B., Illuminati G. // J. Organomet. Chem. 1973. Vol. 60. N 1. P. 17. doi 10.1016/S0022-328X(00)85420-0
11. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. С. 333.
12. Белл Р. Протон в химии. М.: Мир, 1977. С. 33.
13. Фомин В.М., Маркин А.В., Шуклина Н.Н. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 6. С. 896. Fomin V.M., Markin A.V., Shuklina N.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 6. P. 994. doi 10.31857/S0044460X20060091
14. Фомин В.М., Шуклина Н.Н., Климова М.Н. // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 9. С. 1; Fomin V.M., Shuklina N.N., Klimova M.N. // Russ. J. Phys. Chem. 2020. Vol. 94. N 9. P. 1791. doi 10.31857/S0044453720090071
15. Kondo T., Yamamoto K., Kumada M. // J. Organomet. Chem. 1972. Vol. 35. N 1. P. 30. doi 10.1016/S0022-328X(00)86870-9
16. Kondo T., Yamamoto K., Kumada M. // J. Organomet. Chem. 1973. Vol. 61. N 16. P. 1245. doi 10.1016/S0022-328X(00)86565-1
17. Ashkenazi P., Catz M. // Angew. Chem. 1972. Bd 84. P. 1106. doi 10.1002/ange.19720842210
18. Catz M., Ashkenazi P., Dani S., Gottlieb Y. // J. Organomet. Chem. 1977. Vol. 124. N 1. P. 49. doi 10.1016/S0022-328X(00)90048-2
19. Bitterwolf T.E., Ling A.C. // J. Organomet. Chem. 1971. Vol. 40. N 1. P. 29. doi 10.1016/S0022-328X(00)86974-0

Effect of Protonation in Ferrocenylmethanol Oxidation with *p*-Benzoquinone in the Presence of Perchloric Acid

V. M. Fomin* and N. N. Shuklina

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

*e-mail: niih325@bk.ru

Received March 31, 2021; revised May 30, 2021.; accepted June 3, 2021

In the system $\text{FcCH}_2\text{OH-HX-}p\text{-benzoquinone}$, there is oxidation of metal complexes not only with *p*-benzoquinone, but also with a hydrogen ion as a result of its protonation. The need for acid to participate in both processes determines the effect of each of them on the rate of the other. This is confirmed by the characteristics of ferrocenium cations during protonation and the use of FcCH_2OH with *p*-benzoquinone from the action of reagents and by the kinetic equations describing these processes. The degree of their effect on each other depends on the solvating properties of the solvents and the ratio of the initial concentrations of metal complexes and acid, which affect the yield of the carbocation FcC^+H_2 upon protonation of metal complexes and its ability to redox isomerism.

Keywords: ferrocenylmethanol, *p*-benzoquinone, redox isomerism, ferrocenium cation, oxidation, kinetic regularities