

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО»**

На правах рукописи

Шуклина Наталья Николаевна

**КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ ФЕРРОЦЕНИЛКАРБЕНИЕВЫХ
ИОНОВ НА ПРИМЕРЕ ПРОЦЕССОВ ПРОТОНИРОВАНИЯ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА**

Специальность 1.4.4 - Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Фомин Владимир Михайлович

Нижний Новгород – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
Часть 1. Получение и свойства органических карбокатионов	12
1.1. Методы получения карбокатионов	14
1.2. Свойства карбокатионов	19
1.2.1. Стабильность карбокатионов	19
1.2.2. Реакции карбокатионов.....	23
1.2.3. Методы исследования карбокатионов	25
Часть 2. Ферроценилкарбениевые ионы в химии ферроцена.....	27
2.1. Протонирование функциональных производных ферроцена как способ получения ферроценилкарбениевых ионов.....	28
2.2. Стабильность и свойства ферроценилкарбениевых ионов.....	32
2.3. Основные области применения ферроцена и его производных.....	45
Заключение к главе 1	48
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	50
2.1. Исходные вещества.....	51
2.2. Методы изучения кинетики процессов окисления	51
2.3. Методы анализа основных продуктов реакции	52
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	53
3.1. Влияние природы растворителя, кислоты и металлокомплекса на выход α - ферроценилкарбениевых ионов и их редокс-изомерию при протонировании производных ферроцена	53

3.2. Кинетические закономерности редокс-изомерии ферроценилкарбениевых ионов	63
3.2.1. Протонирование ферроценилметанола	63
3.2.2. Протонирование ферроценилкарбоновых кислот	71
3.2.2.1. Протонирование ферроценилуксусной кислоты	72
3.2.3.2. Протонирование ферроценилкарбоновой кислоты	80
3.2.4. Протонирование ацетилферроцена и 1,1'-диацетилферроцена.....	84
3.2.4.1. Протонирование ацетилферроцена	85
3.2.4.2. Протонирование 1,1'-диацетилферроцена	88
3.3. Протонирование функциональных производных ферроцена как специфический механизм их окисления ионом водорода.....	92
3.4. Роль протонирования ферроценилметанола при его окислении п-бензохиноном и йодом в присутствии хлорной кислоты в протонных и апротонных растворителях	100
3.4.1. Окисление ферроценилметанола п-хиноном.....	100
3.4.2. Окисление ферроцена и ферроценилметанола йодом.....	117
3.4.2.1. Окисление ферроцена.....	117
3.4.2.2. Окисление ферроценилметанола.....	133
3.5. Влияние природы растворителя на конкуренцию процессов протонирования ацетил- и 1,1' – диацетилферроцена и их окисления йодом и п-хиноном.....	143
Заключение к главе 3	154
ВЫВОДЫ	156
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	158

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. С момента открытия Г. Меервейном в 1922 году первого карбокатиона, позволившего объяснить механизм перегруппировки камфенгидрохлорида в изоборнилхлорид и по настоящее время химия карбокатионов сложилась в обширную, самостоятельную область органической химии, представленную многочисленными публикациями и монографиями (Уинстейн, Робертс, Бартлет, Беттел и др.), позволяющую решать не только многие важные теоретические вопросы органической химии, связанные с механизмами многочисленных реакций, протекающих через стадию образования карбокатионов, но и практические задачи, примерами которых могут быть многотоннажное производство разветвленных органических соединений с высоким октановым числом из линейных углеводородов, кислотный катализ органических реакций, катионная полимеризация виниловых мономеров и гетероциклов и др. В основе решения всех задач лежит легкость получения, а, следовательно, и доступность карбокатионов и их высокая реакционная способность как в мономолекулярных превращениях – изомеризации, β – распаде, элиминировании протона и др., так и в реакциях с широким кругом соединений различных типов.

Внимание к ферроценилкарбениевым ионам после открытия ферроцена в 1951 году обусловлено возможностью объяснения механизмов протекания целого ряда реакций, в том числе синтеза новых производных ферроцена, через стадию образования карбокатионов, и изучением способов получения и свойств последних. Среди этих свойств в первую очередь следует отметить открытую Ринехартом способность ферроценилкарбениевых ионов FcC^+H_2 и FcC^+HCH_3 (Fc – ферроценил), превращаться в продукты сдвояивания в ферроцениевой форме, предположительно, путем редокс-изомерии указанных карбокатионов в катион-радикалы $\text{Fc}^+\text{C}\cdot\text{H}_2$ и $\text{Fc}^+\text{C}\cdot\text{HCH}_3$ соответственно. В дальнейшем концепция редокс-изомерии ферроценилкарбениевых ионов была удачно использована для объяснения

механизмов многих реакций, в которых имеет место или предполагается образование карбокатионов. Особенность этой мономолекулярной реакции, протекающей с высокой скоростью, по сравнению с бимолекулярным взаимодействием FcC^+H_2 с ферроценом, идущим крайне медленно, заключается в том, что ферроценильный фрагмент и карбокатион находятся в составе одной молекулы и могут взаимодействовать между собой, минуя стадии сближения и ориентации, что приводит к значительному снижению свободной энергии активации процесса. Не вызывает сомнения, что изучение кинетики и механизма протонирования различных функциональных производных ферроцена и факторов, влияющих на образование ферроценилкарбениевых ионов и их способность к редокс-изомерии, представляет несомненный интерес как для химии карбокатионов в целом, так и для химии ферроцена в частности, что и определяет актуальность настоящей работы.

Степень разработанности темы. К моменту начала настоящих исследований имелись лишь отрывочные данные о редокс-изомерии некоторых представителей ферроценилкарбениевых ионов. Сведения об их свойствах, относящихся в основном к взаимодействию с *p*-донорами электронов, электрофильному замещению в ароматическом ряду, присоединению к алкенам и др. представлены более полно. Достаточно широко представлены спектроскопические исследования строения ферроценилкарбениевого иона FcC^+H_2 . Отмечено влияние процессов протонирования функциональных производных ферроцена на их окисление кислородом и гидропероксидами в присутствии сильных кислот. Работы, в которых бы поднимались и обсуждались вопросы кинетики и детального механизма протонирования функциональных производных ферроцена и анализировались факторы, влияющие на выход ферроценилкарбениевых ионов и их способность к редокс-изомерии в литературе отсутствуют. Отсутствуют и кинетические исследования о влиянии процессов протонирования производных ферроцена на их реакции с различными окислителями (*Ox*) в системе металлокомплекс + кислота + *Ox* + растворитель.

Цель диссертационной работы: изучить кинетику и механизм протонирования функциональных производных ферроцена и взаимное влияние процессов протонирования и окисления металлокомплексов (МК) п-хиноном и йодом, отличающихся своими окислительными свойствами, на скорость каждого из них, в протонных и апротонных растворителях.

В рамках поставленной цели решались следующие **задачи:**

1. Изучить влияние природы растворителя на выход ферроценилкарбениевых или ацилиевых ионов при протонировании МК и их способность к редокс-изомерии с образованием катиона ферроценния.
2. Изучить влияние природы МК и кислоты (НХ) на кинетику образования катиона ферроценния в результате редокс-изомерии образующихся ферроценилкарбениевых и ацилиевых ионов.
3. Установить влияние соотношения начальных концентраций МК и НХ на кинетику образования ферроценилкарбениевых ионов и катиона ферроценния при протонировании МК и их окислении п-хиноном и йодом.
4. Установить взаимное влияние процессов протонирования и окисления МК йодом и п-хиноном на скорость каждого из них и роль растворителя в конкуренции этих процессов.
5. Провести кинетический анализ вероятных механизмов исследованных процессов с целью их подтверждения и соответствия полученным экспериментальным данным.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- Впервые изучены общие и специфические закономерности процессов протонирования функциональных производных ферроцена - FcCH_2OH , FcCH_2COOH ,

FcCOOH , FcCOCH_3 , $\text{Fc}(\text{COCH}_3)_2$ - сильными кислотами в протонных и апротонных растворителях.

- Впервые показано, что редокс-изомерия ферроценилкарбениевых и ацилиевых ионов, образовавшихся при протонировании функциональных производных ферроцена, является одним из фундаментальных свойств ферроцена, подчиняющееся определенным кинетическим закономерностям, зависящим от целого ряда факторов – сольватирующих свойств растворителя, природы металлокомплекса и кислоты и соотношения их начальных концентраций.

- Показано, что по своему конечному результату - образованию катиона ферроцена – процесс протонирования функциональных производных ферроцена формально можно рассматривать как специфический механизм их окисления ионом водорода, выступающим не в роли одноэлектронного окислителя, а акцептора электронной пары, локализованной на атоме кислорода заместителя. Ключевой стадией процесса является образование оксониевого иона, протекающее с выделением значительного количества энергии, которая компенсирует затраты энергии на его последующее превращение в карбокатион.

- Впервые показано, что при введении в систему $\text{МК} + \text{HClO}_4$ окислителя – п-хинона или йода, отличающихся своими окислительными свойствами, процессы протонирования и окисления МК оказывают взаимное влияние на скорость протекания каждого из них, что проявляется в установленных зависимостях скорости накопления катиона ферроцена от концентрации реагентов и отражено в кинетических уравнениях, полученных при анализе вероятных механизмов процессов. Степень этого влияния зависит от сольватирующей способности растворителя, природы МК и окислителя и соотношения начальных концентраций МК и НХ.

- На примере системы $\{FcCOCH_3 (1,1' - Fc(COCH_3)_2) + HClO_4 + I_2 + \text{растворитель}\}$ показано, что меняя природу растворителя и МК можно влиять на скорости редокс-изомерии образующихся карбокатионов и окисления МК за счет ингибирования первого процесса добавками йода в диоксане, а второго – добавками кислоты в ацетонитриле и, таким образом, влиять на конкуренцию этих процессов. Полученный результат можно распространить на другие растворители и металлокомплексы.
- Предложены вероятные механизмы исследованных процессов, получены кинетические уравнения, описывающие экспериментально установленные зависимости скорости образования катионов ферроцена при протонировании и окислении МК от начальных концентраций реагентов при их разных соотношениях.

Теоретическая и практическая значимость работы. Перспективы теоретического и практического применения связаны с возможностью объяснения механизмов реакций ферроценов, в которых имеет место или предполагается образование ферроценилкарбениевых ионов и с легкостью получения и высокой реакционной способностью карбокатионов, что позволяет рассматривать их в качестве эффективных прекурсоров *in situ* для синтеза новых производных ферроцена с заданными свойствами, биологически важных объектов, в том числе для целей медицины.

Кинетика окисления ферроцена йодом представляет интерес для разработки технологии получения трийодида ферроцена, который показал свою высокую эффективность при лечении онкологических заболеваний; данные по окислению ферроцена йодом легли в основу новой лабораторной работы в общем практикуме КФХ ННГУ «Изучение кинетики окисления ферроцена йодом методом электронном спектроскопии»; материал диссертации может быть включен в лекционные курсы по химии карбокатионов и металлорганической химии.

Объекты и методы исследования. Объектами исследования являлись следующие функциональные производные ферроцена: ферроценилметанол (FcCH_2OH или ФМ), ферроценилуксусная кислота (FcCH_2COOH или ФУК), ферроценилкарбоновая кислота (FcCOOH или ФКК), ацетилферроцен (FcCOCH_3 или АФ), 1,1'-диацетилферроцен (1,1' - $\text{Fc}(\text{COCH}_3)_2$ или ДАФ), а также ферроцен. Для протонирования металлокомплексов использовались хлорная, соляная и трифторуксусная кислоты. В качестве растворителей использовали диоксан (Diox), этанол (EtOH), ацетонитрил (MeCN), тетрагидрофуран (ТГФ), диметилформамид (DMFA), диметилсульфоксид (DMSO), а также смеси диоксана и ацетонитрила с водой и этанолом. В качестве окислителей использовали п-хинон и йод. Все реакции проводили в среде аргона, чтобы исключить влияние кислорода воздуха на скорость изучаемых процессов.

Основным методом исследования изучаемых процессов, протекающих с высокой скоростью, являлась электронная спектроскопия в УФ и видимой областях, позволяющая изучать по ходу реакции или отдельно кинетику образования и превращения соответствующих ферроценилкарбениевых ионов и катионов ферроцена, являющихся основными продуктами реакции в сложных, не всегда постоянных по составу реакционных смесях, в среде аргона. Ни один из известных физических методов исследований (ЯМР, ЭПР, масс-спектрометрия и др.) не позволял проводить подобные исследования.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Личный вклад автора и благодарности.

Диссертантом выполнена основная часть экспериментальных исследований, проведены необходимые расчеты, обработка результатов и их анализ. Постановка задач, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с

научным руководителем. Доклады на всех конференциях были сделаны лично соискателем.

Автор выражает благодарность научному руководителю ООО «Синор», к.х.н., Татарникову А.Н. и его сотрудникам за предоставленные образцы функциональных производных ферроцена, к.х.н. Арсеньеву Максиму Вячеславовичу за помощь в предоставлении хлорной кислоты и некоторых растворителей в критические моменты.

Степень достоверности. Обоснованность и достоверность результатов исследований подтверждается их воспроизводимостью и соответствием кинетических исследований результатам кинетического анализа предложенных механизмов исследованных реакций. Основное содержание работы опубликовано в 8 статьях входящих в базы данных Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК для публикаций результатов диссертационных исследований, и в 9 тезисах докладов, представленных на конференциях всероссийского и международного уровня.

Основные результаты настоящей работы были представлены и обсуждены на VI Международной научной конференции «Форум молодых ученых: мир без границ», приуроченная ко дню народного единства, 2020 г. Донецк; XXIV, XXV, XXVI Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием), г. Нижний Новгород, 2021, 2022, 2023 г.г.; Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», г. Москва; The XII International conference on chemistry for young scientists «MENDELEEV-2021», г. Санкт-Петербург; XXVIII Международной Чугаевской конференции по Координационной химии, г. Туапсе, 2021 г.; XIX Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений», Кубанский государственный университет, 2022 г.; X Молодежной конференции ИОХ РАН, г. Москва, 2023 г.

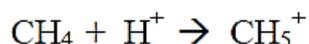
Результаты работы отмечены стипендиями им. Г.А. Разуваева за 2021-2024 г.г. грамотой за высокий научный уровень за устный доклад на XXIV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием), дипломом III степени на XVIII Международном конкурсе научно-исследовательских работ «Старт в науке – 2022» в номинации «Лучшая научная статья».

Структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 173 страницах машинописного текста, состоит из введения, трёх глав, выводов и списка цитируемой литературы. Содержит 21 схему, 39 рисунков и 4 таблицы. Список цитируемой литературы включает 132 наименования.

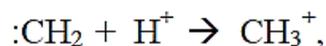
Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своей цели, решаемым задачам и полученным результатам соответствует п. 7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация», п. 8 «Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц», п. 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции» паспорта специальности 1.4.4 – физическая химия.

катионных частиц была использована Ингольдом и Хьюзом для построения теории S_N1 -реакций. В 1950 - 70-х годах выдающийся вклад в химию карбокатионов внес Г. Ола, использовавший суперкислотные (очень низкоосновные) растворители типа SO_2 , SO_2ClF , SO_2F_2 и др., благодаря чему стало возможным спектроскопическое исследование огромного числа карбокатионных структур [3].

После того как Г. Ола и другими учеными были получены доказательства существования пентакоординационных карбокатионов типа CH_5^+ , CR_5^+ и т.д. с C_5 симметрией, Г. Ола предложил называть пентакоординационные катионы карбониевыми ионами, а для трехкоординационных катионов использовать другое название — карбениевые ионы, подчеркивающее их генетическую связь с карбенами, поскольку карбениевые ионы образуются при протонировании карбенов [4].



метан ион метанония (метония) - карбониевый ион



карбен карбениевый ион

Карбокатион, или же карбениевый ион, состоит из положительно заряженного атома углерода и трех одно- или многоатомных фрагментов. Положительно заряженный атом углерода находится в sp^2 -гибридном состоянии. Он имеет вакантную p -орбиталь, а три его σ -связи располагаются в одной плоскости. Практическое значение карбокатионов в химии и жизни колоссально: от тонких биохимических процессов до многотоннажных промышленных процессов переработки нефти. В последнем случае именно способность карбокатионов изменять свою структуру путем перестройки системы связей (претерпевать *перегруппировки*) обеспечивает превращение углеводородов с прямой углеродной цепью, не пригодных к применению в качестве моторного топлива из-за низкого октанового числа, в углеводороды с разветвленной структурой, имеющие высокое октановое число [5].

1.1. Методы получения карбокатионов

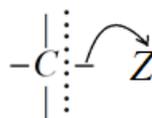
Карбокатионы можно генерировать как в газовой фазе, так и в растворе; известны также твердые соли карбокатионов [6]. Всё множество реакций, приводящих к образованию карбониевых ионов, можно подразделить на следующие типы:

- а) гетеролитическое расщепление молекул,
- б) присоединение катиона к ненасыщенной системе,
- в) удаление электрона от нейтральной молекулы,
- г) реакция изомеризации карбониевого иона с образованием нового иона карбония.

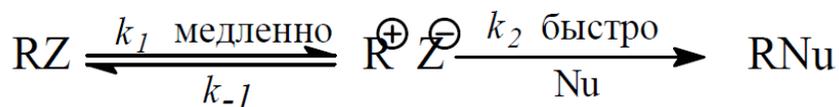
Рассмотрим некоторые частные примеры образования карбокатионов.

А) Гетеролитическое расщепление молекул.

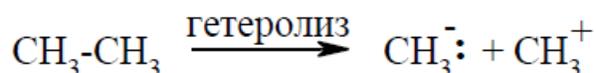
Гетеролитический (ионный) разрыв связи или гетеролиз, при котором атом углерода теряет оба связывающих электрона, является наиболее широко изученным способом образования карбониевых ионов.



Исходная молекула может быть электрически нейтральной или положительно заряженной, хотя можно представить образование карбониевых ионов даже гетеролизом анионов с одновременным образованием более заряженного аниона [7].



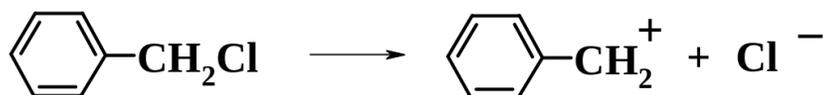
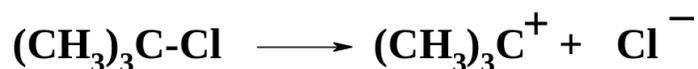
Примером гетеролиза может служить реакция разрыва σ -связи C – C в молекуле этана:



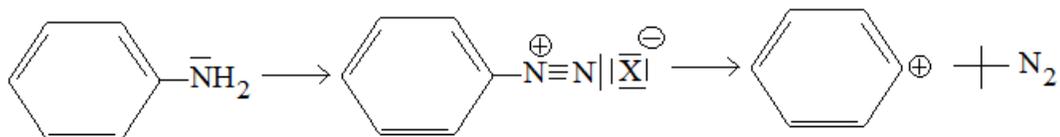
Механизм простого распада в газовой фазе в общем случае маловероятен. В растворах стабилизирующее действие при столкновении ионов с молекулами

растворителя приводит к тому, что процесс гетеролитического распада становится более предпочтительным.

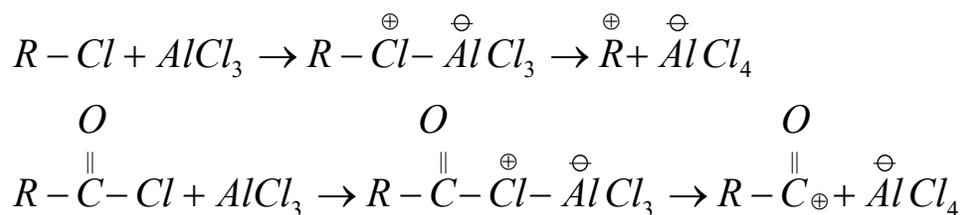
Образование карбокатионов возможно в результате спонтанной диссоциации полярных связей, протекающей в среде полярных (т.е. ионизирующих) растворителей, например, воды, этанола или уксусной кислоты – процессе сольволиза. Карбокатионы, будучи электроно-дефицитными частицами, стабилизируются за счет положительного индукционного (передаваемого по простым сигма-связям) или мезомерного (передаваемого по системе сопряженных кратных связей) эффектов электронодонорных групп.



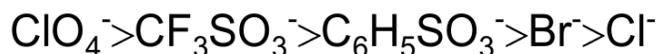
Один из лучших методов получения карбокатионов с помощью анионного отрыва – это разложение солей диазония с отрывом молекулы азота и образованием соответствующих сольватированных карбокатионов [8].



Для того, чтобы получить карбокатион из органического галогенпроизводного путем анионного отрыва предпочитают использовать кислоты Льюиса, в частности, галогены металлов. Подобного рода реакции проводят с хлористыми алкилами или ацилами.

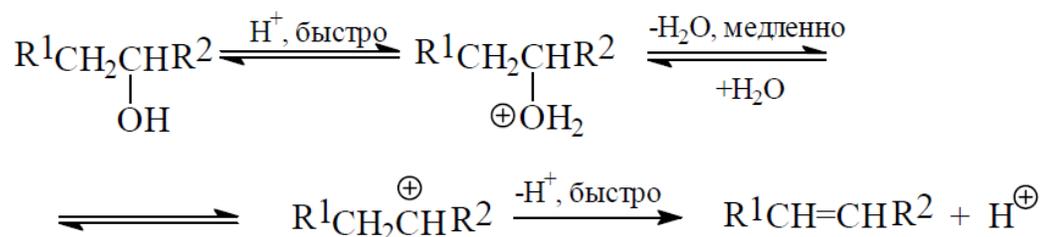


Успех процесса зависит от обеспечения условий стабилизации уходящего аниона. Наиболее «лучшие» уходящие группы:

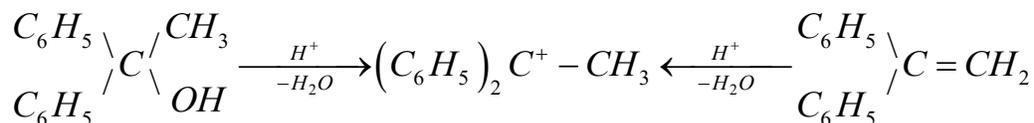


Б) Присоединение катионов к нейтральным молекулам.

Протонирование функциональных групп в соединениях типа ROH, RCOOH, RCOR' является одним из самых эффективным методом получения карбокатионов. Например, протонирование спиртов в ненуклеофильной среде, приводящая в конечном итоге к дегидратации, происходит при нагревании в концентрированной серной кислоте, фосфорной кислоте или в суперкислой среде - смеси пентафтористой сурьмы и фторсульфоновой кислоты. Катион алкоксония в результате отщепления воды образует карбокатион в качестве нестабильного интермедиата. В ненуклеофильной среде карбокатион теряет протон с образованием алкенов. Наиболее медленной стадией всего процесса оказывается превращение катиона алкоксония в карбокатион [4]:



Присоединение протона ненасыщенной молекулой может приводить к тому же самому карбониевому иону, что и отщепление воды от насыщенной молекулы:



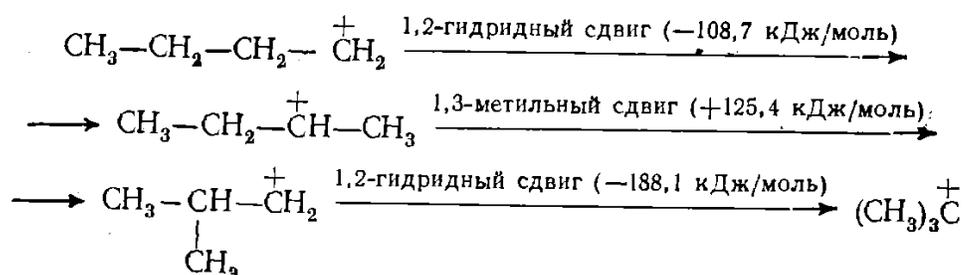
Катализаторы кислотного типа, отщепляя гидрид-ион (H⁻), генерируют карбокатионы по уравнениям:

аналогичные окислительные агенты не подходят, так как они реагируют с радикалами с образованием перекисных продуктов.

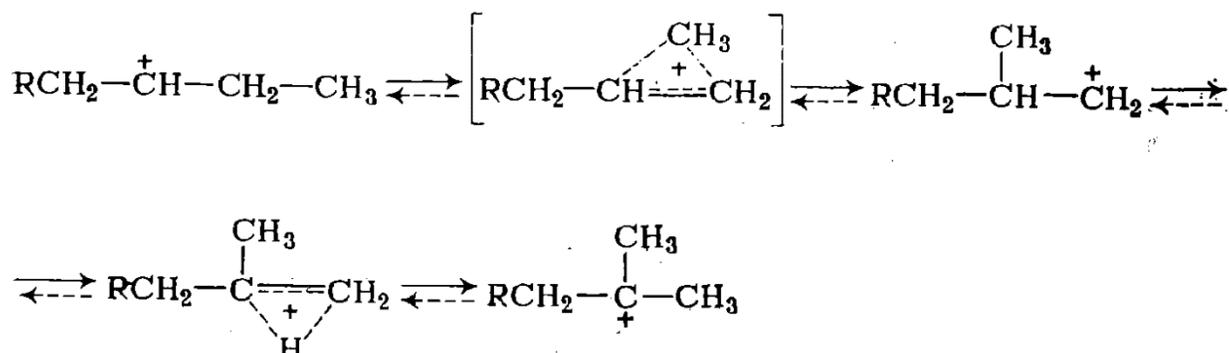
Г) Реакция изомеризации карбониевого иона с образованием нового иона карбония.

Карбокатионы представляют весьма лабильные структуры, которые легко перестраиваются в наиболее энергетически стабильное состояние. Изомеризация первичного карбониевого иона протекает через три стадии достаточно легко [10].

Например, для первичного бутилкатиона.



Механизм изомеризации описывается через образование переходных структур с трехцентрковой двухэлектронной связью.



В некоторых случаях образование карбоний-иона сопровождается возникновением более чем одной частицы, и в таких случаях говорят о «фрагментации» исходной молекулы. Если одна из отщепляемых частиц может удаляться из сферы реакции в виде газа, то состояние системы не будет более определяться равновесными факторами. Хотя выделение газа исключает обратную реакцию образования исходного вещества, возникающий ион может, конечно, реагировать с другими имеющимися нуклеофилами, давая различные молекулы.

Однако реакция становится обратимой, если выделяющиеся окись углерода остаётся в тесном контакте с раствором.

1.2. Свойства карбокатионов

1.2.1. Стабильность карбокатионов

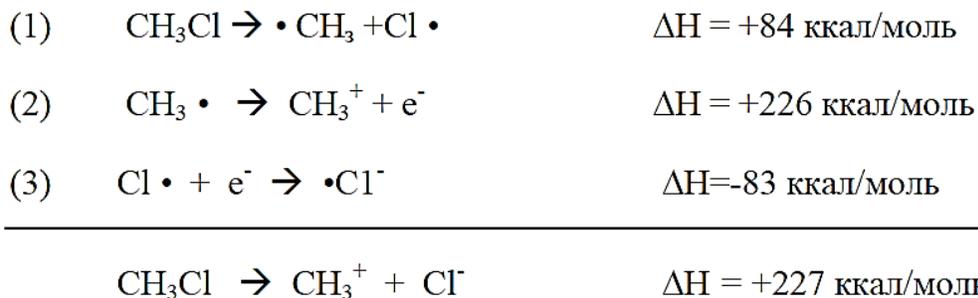
Лабильность карбокатионов, по мнению Фрэнка С. Уитмора, объясняет многие особенности органических реакций.

Стабильность карбониевого иона может быть определена лишь как относительная величина, то есть по отношению к другой частице, из которой образуется или в которую превращается ион карбония. Системы, содержащие карбоний ион, могут стабилизироваться как за счёт внутренних, так и за счет внешних факторов, практически не связанных с самим карбониевым ионом.

Рассмотрим «внутренние» и «внешние» факторы, относящиеся к стабилизации карбониевого иона.

Внутренние факторы – это индуктивный и мезомерный эффекты, приводящие к делокализации положительного заряда на всей молекуле.

Образование карбокатионов в газовой фазе в результате ионизации RX на ионы R^+ и X^- представляет собой эндотермический процесс, который характеризуется очень высокой положительной энтальпией. Например, энтальпия ионизации CH_3Cl в газовой фазе определяется как показано в схеме:



Из приведенной схемы видно, что энтальпия образования $\Delta_f H_{R^+}$ складывается из следующих величин:

$$\Delta_f H_{R^+} = D_{R-X} + I(R^\bullet) - EA(X^\bullet)$$

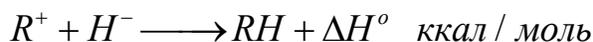
где D_{R-X} - энергия разрыва связи, I - потенциалом ионизации радикала R^\bullet и EA – сродство к электрону радикала X^\bullet .

Величины потенциалов ионизации $I(R^\bullet)$ можно определить непосредственно; зная потенциалы ионизации радикалов $I(R^\bullet)$ и теплоту образования радикала R^\bullet , можно рассчитать теплоту образования карбокатионов R^+ . В табл. 1 приведены эти величины для некоторых карбокатионов.

Таблица 1

R	$I(R^\bullet)$, ккал/моль	$\Delta H_{обр} R^+$, ккал/моль	R	$I(R^\bullet)$, ккал/моль	$\Delta H_{обр} R^+$, ккал/моль
CH ₃	227	262	(CH ₃) ₂ C	157	174
CH ₃ CH ₂	192	221	CH ₂ =CH	218	-
CH ₃ CH ₂ CH ₂	187	209	CH ₂ =CH- CH ₂	188	226
(CH ₃) ₂ CH	173	192	C ₆ H ₅ CH ₂	179	215

В другом методе карбокатионы генерируют в результате протонирования алкенов, на основании этих данных можно определить сродство карбокатионов к гидрид-иону (табл. 2).



где ΔH^0 – сродство R^+ к гидрид-иону H^- .

Таблица 2

R^+	$-\Delta H^0$, ккал/моль	R^+	$-\Delta H^0$, ккал/моль
CH ₃ ⁺	314	CH ₂ =CH -CH ⁺ - CH ₃	237
CH ₃ CH ₂ ⁺	274	CH ₂ =CH -C ⁺ (CH ₃) ₂	225
(CH ₃) ₂ CH ⁺	247	CH ₃ CH=CH ⁺ - CH- CH ₃	225

Продолжение таблицы 2

R^+	$-\Delta H^{\circ}$, ккал/моль	R^+	$-\Delta H^{\circ}$, ккал/моль
$(CH_3)_3C^+$	230	$CH_2=CH^+$	287
$C_6H_5CH_2^+$	233	$C_6H_5^+$	298

Из данных, представленных в табл. 2, следует, что относительная стабильность простых алкильных карбокатионов уменьшается в ряду третичный > вторичный > первичный > метил. В этом же ряду уменьшается скорость S_N1 -реакции в растворе. Среди структурноподобных карбокатионов ионы с более высокой молярной массой более стабильны. Более высокая стабильность больших ионов в газовой фазе отражает их способность к делокализации положительного заряда по всей молекуле [4].

Стабильность карбокатионов в растворе гораздо выше, чем в газовой фазе, поскольку величина ΔH° ионизации резко уменьшается вследствие сольватации как карбокатиона R^+ , так и противоиона Z^- в полярной среде. Следствием этого является легкость образования карбокатиона в растворе, что свидетельствует о том, что $\Delta_r H_{R^+}^{\ddagger} < 0$, а энергия активации стадий (1) и (2) в схеме 1 меньше, чем в газовой фазе. В растворах карбокатион может быть или «свободным», или находиться в виде ионной пары, где он связан с ионом Z^- . Ионные пары образуются в растворителях умеренной полярности и ионизирующей способности. «Свободный» карбокатион, образующийся в сильно ионизирующей среде с очень высокой диэлектрической проницаемостью, на самом деле не свободен, а сольватирован молекулами растворителя.

Для оценки стабильности карбокатиона с точки зрения «внешних» факторов используется достаточно простая модель «сферы в континууме». Свободная энергия, связанная с неоднородным электрическим полем, окружающим сферический ион радиуса R и заряда q , составляет $q^2/2R$ для газовой фазы и $q^2/2R\epsilon$ для бесструктурной среды с диэлектрической проницаемостью ϵ соответственно. Тогда свободная энергия переноса иона из газовой фазы в диэлектрическую среду равна [7]

$$\Delta G = -\frac{q^2}{2R} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) \quad (*)$$

В уравнении (*), часто называемым уравнением Борна, ΔG может быть приравнена к свободной энергии сольватации иона ΔG_{solv} . Среди других факторов, которые проигнорированы в этом типе расчета, нужно отметить: а) диэлектрическое насыщение вокруг иона и б) изменения свободной энергии из-за нарушения структуры растворителя ионом ΔG_c . Нарушение структуры растворителя является важным фактором, но для ряда ионов сходного размера эффект должен быть примерно постоянным.

$\Delta G_{сoлв}$ и $\Delta S_{сoлв}$ относится к взаимодействию иона со всем окружением, но легко можно показать (сравнивая величину ΔG для сфер с радиусом R и $2R$), что половина от электростатической компоненты каждой из этих величин относится к взаимодействию между ионом и растворителем внутри непосредственной сферической оболочки с толщиной слоя R вокруг иона.

Чем сильнее сольватация, тем более она благоприятствует процессу ионизации. Поэтому вполне логично, что наилучшей мерой способности растворителя уменьшать эффект зарядов является его диэлектрическая проницаемость.

Во всех этих рассуждениях не учитывались специфическая сольватация R^+ и X^- , которая вносит не меньший, а в определенных случаях возможно и больший вклад в стабилизацию карбокатиона, чем неспецифическая сольватация.

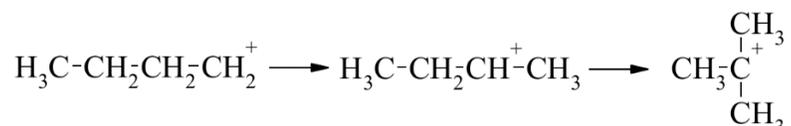
Присутствие посторонних ионов в растворе влияет на скорость образования ионов карбония и это интерпретируют как указание на его дополнительную стабилизацию за счёт образования ионной атмосферы [11]. Подход аналогичен теории Дебая-Хюккеля, модифицированной для описания распределения ионов вокруг дипольной частицы.

1.2.2. Реакции карбокатионов

Рассмотрим основные типы реакций, в которые вступают карбокатионы. Их можно разделить на внутриионные реакции и реакции с другими частицами.

Внутриионные реакции карбокатионов (перегруппировки и реакции расщепления)

а) Изомеризация карбениевых ионов

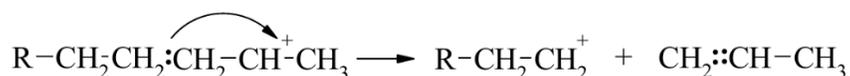


По данным [4], энтальпия изомеризации вторичного карбокатиона в третичный составляет -14,5 ккал/моль.

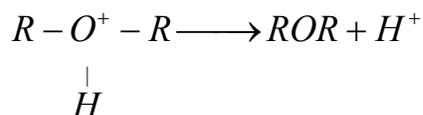
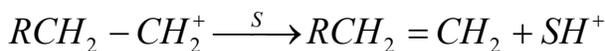
б) Перегруппировки (1,2-сдвиги)



с) Реакция «β-распада»



д) Депротонирование карбокатиона (регенерация протона)

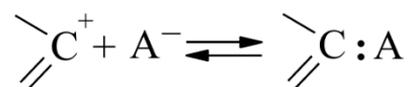


Эта реакция и её различные аналоги позволяет проводить многие процессы с участием кислоты как кислотнo-каталитические, что чрезвычайно важно в практических целях. Среди последних следует выделить каталитический многотоннажный крекинг нефти для получения высокооктановых разветвленных

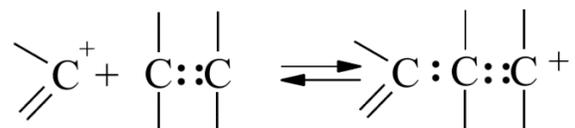
углеводородов, который реализуется путем комбинации стадии (а), (b) и (d), этерификацию кислот, гидролиз сложных эфиров, замещение карбонильных и гидроксильных производных и др. [8]

Реакции с другими частицами

а) Присоединение к анионам:

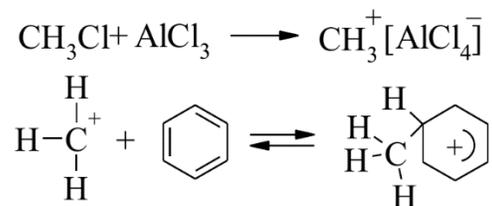


б) Присоединение к молекулам, имеющим π-электроны кратных связей:

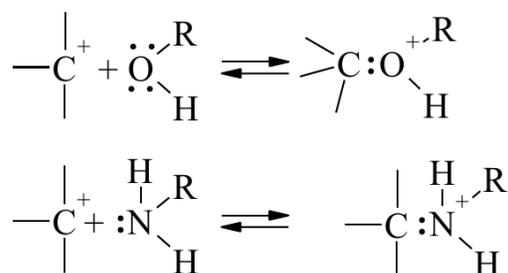


Эта реакция, вкупе со стадией протонирования алкенов, лежит в основе катионной полимеризации (виниловых мономеров), соединений со связями C=C, C=O и гетероциклы. Среди виниловых мономеров следует выделить те, которые имеют электронодонорные заместители, стабилизирующие карбокатион – CH₂=CH-OR, (CH₃)₂C=CH₂, стирол и его производные и др. [12].

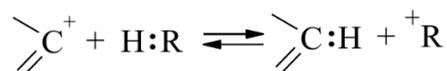
с) Присоединение к ароматическим системам (реакция Фриделя-Крафтса):



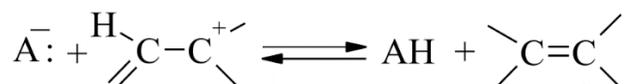
d) Присоединение к неподеленным электронным парам гетероатомов:



е) Реакции с электронными парами σ -связей



ф) Реакции стабилизации с образованием олефинов



Во всех рассмотренных выше мономолекулярных реакциях продукты превращения карбокатионов имеют более низкую энергию, чем исходный реагент, что и является движущей силой этих процессов.

1.2.3. Методы исследования карбокатионов

Задача обнаружения карбониевых ионов решается по-разному в зависимости от того, образуются ли они в большой или малой концентрации. В первом случае методы обнаружения только в деталях отличаются от обычных методов аналитической, физической или органической химии. Во втором случае прямое физическое обнаружение может быть и не осуществимо, особенно если речь идёт о микроскопических концентрациях лабильных частиц. Обычно наряду с катионами присутствуют противоионы, что часто изменяет поведение карбокатиона [7].

Расчет карбокатионов с целью установления их стабильности проводился многими квантово-механическими методами. Среди многочисленных квантово-химических методов, которые были использованы для расчетов карбокатионов, наиболее часто применялся метод молекулярных орбиталей Хюккеля (МОХ) для

сопряженных систем, *ab initio*, и возмущения МО. Эти методы применялись только для расчета карбокатионов в газовой фазе [13], [14], [15]

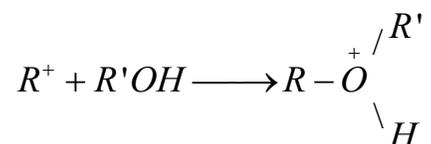
В последнее время активно используется теория функционала плотности DFT. Примером такого расчета является работа [16], в которой проводится сравнение стабильности карбокатионов CH_3^+ , C_2H_5^+ в газовой и жидкой фазах [16].

Карбокатионы можно анализировать в газовой фазе (масс-спектрометрия) [17], [18], в виде твердых солей (РСА), ИК-методы и колебательная спектроскопия [19], в растворах (ЯМР, ИК и УФ – спектроскопии) [20].

Спектроскопия растворов.

Растворы, содержащие карбониевые ионы, изучают методами ЯМР-, УФ-, и ИК-спектроскопии. Использование спектроскопии комбинационного рассеяния также возможно, но до сих пор этот метод не внес существенного вклада в изучение химии карбониевых ионов. Из вышеперечисленных трёх методов наибольшую информацию о структуре органической молекулы даёт метод ЯМР, а УФ-спектроскопия является наиболее точным методом для определения концентрации карбониевых ионов в растворах и поэтому широко используются при изучении равновесий. ИК-спектроскопия в обоих этих отношениях менее ценна, но, так же, как и к спектроскопия твёрдых солей, может дать информацию о внутримолекулярных колебаниях, конечно, при условии, что спектр можно проанализировать и отнести частоты.

Интерпретируя результаты спектральных измерений, особенно в растворах с низкой диэлектрической проницаемостью, следует иметь в виду, что ассоциация ионов (образование ионных пар, тройников, сольватов и др.) оказывает лишь слабое влияние на спектр в противоположность сильному влиянию этого фактора на электропроводность. По этой причине трудно делать надёжные выводы относительно диссоциации и ассоциации из рассмотренного спектра. Поэтому не всегда ясно, как различить ковалентное связывание карбоний-ионов с молекулами растворителя (как образование оксоний-ионов)

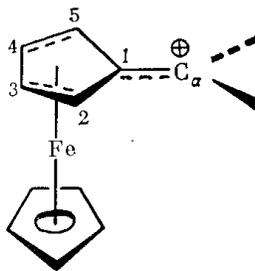


и менее специфичное сольватирование карбониевых ионов [6].

Часть 2. Ферроценилкарбениевые ионы в химии ферроцена

Внимание к ферроценилкарбениевым ионам после открытия ферроцена в 1951 году обусловлено, как уже отмечалось выше, возможностью объяснения механизмов протекания целого ряда реакций, в том числе синтеза новых производных ферроцена, через стадию образования карбокатионов, и изучением способов получения и свойств последних.

α -ферроценилкарбокатионы отличаются высокой устойчивостью, что было отмечено в работе [21]. В объяснении устойчивости этих ионов можно выделить две основные концепции, различающиеся по той роли, которую играет атом переходного металла в стабилизации.



Согласно одной из них, высокая устойчивость карбокатионов достигается перекрыванием d-орбиталей атома металла с вакантной p-орбиталью α -углеродного атома. С другой стороны, утверждалось, что делокализация положительного заряда ферроценильной группой осуществляется через систему углерод-углеродных связей, без прямого участия атома железа в стабилизации карбокатионного центра.

Химия ферроценилкарбениевых ионов является системно разработанной областью химии ферроцена: их свойства в целом повторяют свойства органических

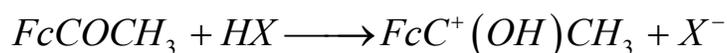
карбокатионов, рассмотренные выше, чему будет посвящен один из разделов обзора. Многие закономерности в поведении органических карбокатионов, характерны и для производных ферроцена. Исключением из этого, является способность ферроценилкарбениевых ионов к редокс-изомерии, что свойственно только для производных ферроцена, о чем более подробно будет сказано ниже.

2.1. Протонирование функциональных производных ферроцена как способ получения ферроценилкарбениевых ионов

Многие закономерности, справедливые для процессов образования карбениевых ионов и их превращений могут быть распространены на процессы образования и превращений ферроценилкарбениевых ионов.

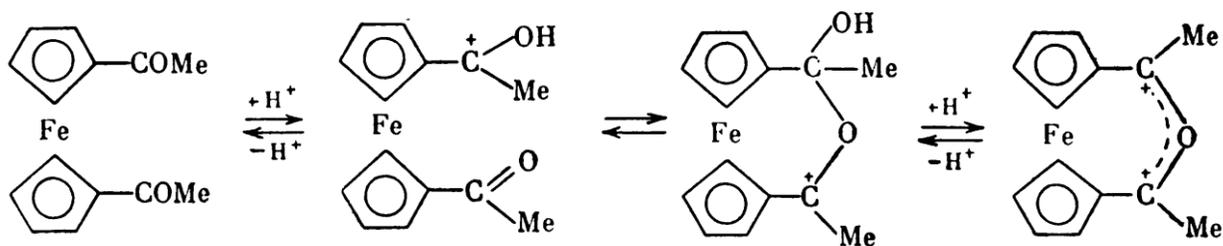
Источниками α -ферроценилкарбениевых ионов в растворе являются функциональные производные ферроцена, включающие ферроценилкарбинолы, ферроценкарбоновые кислоты, ацетил- и формилферроцены, α -алкенилферроцены, аллильные производные ферроцена и α -оксиалкил(арил)-ферроцены [22]. Наиболее общим методом генерирования α -ферроценилкарбениевых ионов в растворе является действие сильных минеральных и карбоновых кислот или солей триалкил- или (триарил)карбения на указанные выше соединения. При этом желтая окраска карбинолов изменяется на ярко-красную (цвет ферроценилкарбениевого иона FcC^+H_2 и алкилзамещенных ионов) или зеленую, синюю и даже черную (в случае арилзамещенных карбениевых ионов).

В качестве примера рассмотрим следующие реакции. Протонирование ацетилферроцена происходит в соответствии с уравнением [22]:

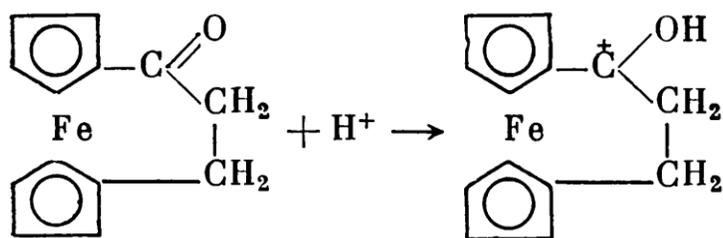


При переходе от моно- к диацетилферроценам на основании данных об изменении величин химических сдвигов углеродов в спектрах ЯМР ^{13}C

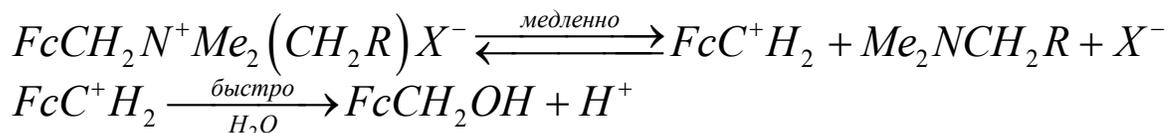
протонированных форм, предполагается образование мостикового дикатиона [23], [24].



В случае α -кето-1,1'-(триметилен)ферроцена возникают стерические препятствия для образования внутримолекулярной водородной связи, что снижает стабильность сопряженной кислоты; протонирование протекает в незначительной степени и соответственно основность образовавшегося мостикового кетона ниже, чем других ацилферроценов [21].

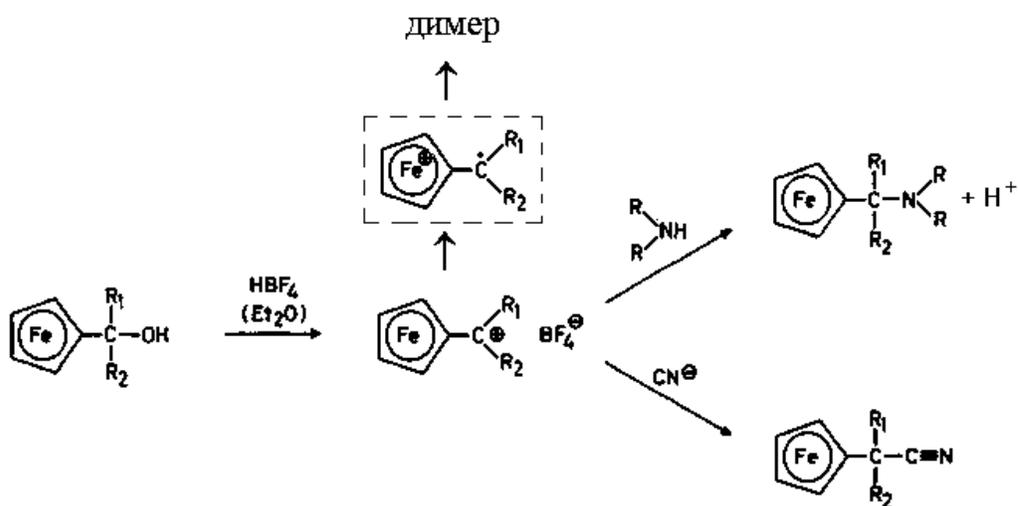


К образованию ферроценилкарбениевых ионов могут приводить и другие реакции в том числе приводящие к образованию различных производных ферроцена. Примеры таких реакций приведены ниже. Изучение гидролитического расщепления солей $FcCH_2N^+Me_2(CH_2R)X^-$ до ферроценилкарбинола в нейтральных и кислых водных растворах показало, что гидролиз протекает по механизму S_N1 с промежуточным образованием ферроценилметильного катиона на стадии, определяющей скорость реакции [25]:



Легкость протекания реакции и направление расщепления (по связи $\text{FcCH}_2 - \text{N}$, а не по связи $\text{PhCH}_2 - \text{N}$ при $\text{R}=\text{Ph}$) свидетельствуют о том, что ферроценильное ядро стабилизирует соседний катионный центр в гораздо большей степени, чем бензольное. На основании изучения кинетики гидролиза сделан вывод о том, что в переходном состоянии α -углеродный (карбониевый) атом связан как с одним атомом углерода пятичленного кольца ферроцена, так и с атомом железа; переходное состояние фульвенового типа при этом не реализуется [26].

При взаимодействии ферроценилкарбинолов с HBF_4 в присутствии аминов в эфире карбинолы превращаются в соли α -ферроценилкарбония, которые с аминами образуют замещенные (ферроценилметил)амины типа $\text{FcCH}(\text{R})\text{NR}'_2$ [27]:



Таким способом получают α -(ферроценилметил)амины с различными заместителями у α -углеродного атома (главным образом ароматическими) и у атома азота. Кажется странным, что продукты редокс-изомерии не были зафиксированы. Это говорит о том, что или редокс-изомерия протекает медленнее реакции $\text{FcC}^+\text{R}_1\text{R}_2$ с амином и CN^- , или её продукты не были зафиксированы.

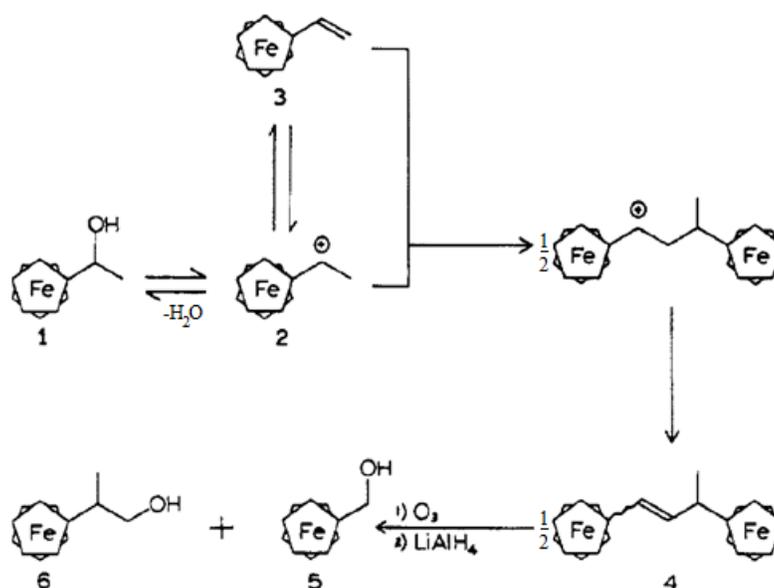
Нагревание ферроценилкарбинолов с соответствующим спиртом в присутствии небольших количеств уксусной кислоты является препаративным методом синтеза эфиров ферроценилкарбинола [28].



Таким способом были получены метиловый, этиловый и бензиловый эфиры ферроценилкарбинола с выходом 73, 80 и 72% соответственно.

Аналогично можно представить адсорбирование карбинолов в присутствии небольших количеств кислых катализаторов, которое приводит к бис-ферроценилметиловым эфирам. Например, бис-ферроценилметиловый эфир был получен с высоким выходом при встряхивании эфирного раствора ферроценилкарбинола с разбавленной соляной кислотой [29]. Столь необычайная легкость превращения спиртов, содержащих α -ферроценилалкильные группы, в простые эфиры еще раз свидетельствует о большой легкости образования и высокой устойчивости промежуточно образующихся α -ферроценилалкильных карбониевых ионов.

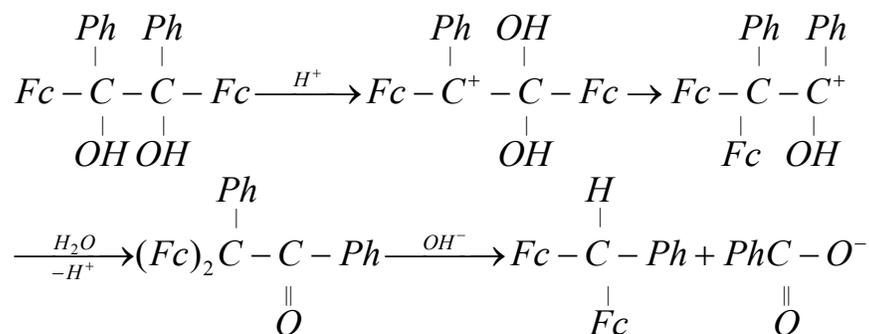
Дегидратация α -оксиалкилферроценов с образованием непредельных углеводородов ферроценового ряда, протекает в очень мягких условиях и не имеет аналогий в бензольном ряду



. При хранении на силикагеле или на окиси алюминия (иногда при встряхивании с окисью алюминия) наблюдается превращение α -оксиалкилферроценов в α -винилферроцены. Метилферроценилкарбинол образует при этом в зависимости от условий либо винилферроцен (при комнатной температуре со щелочной окисью алюминия), либо 1,3-диферроценил-1-бутен (кипячение в бензоле с кислой окисью алюминия) [30].

Реакция соединения (4) с озоном используется для получения других карбинолов [31].

Пинаколиновая перегруппировка симметричного дифенилдиферроценилпинакона протекает в мягких условиях под действием газообразного хлористого водорода при комнатной температуре и приводит к образованию карбокатиона и далее к конечному продукту реакции [32], [33]. Дополненная нами схема процесса приведена ниже.

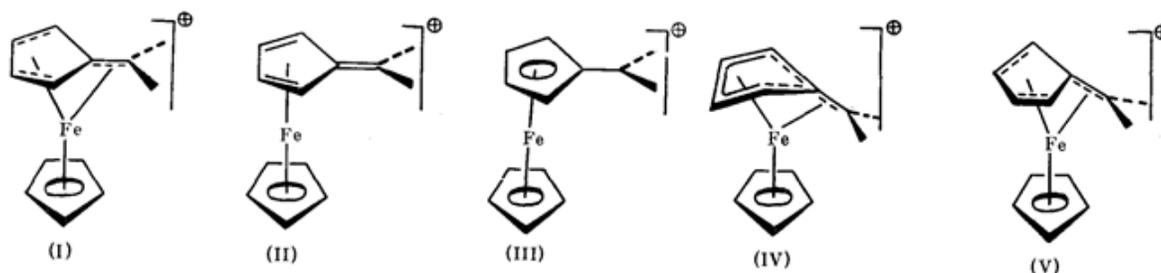


На основании легкости дегидратации α -оксиалкилферроценов были разработаны препаративные методы синтеза олефинов, недоступные другими методами [34], [35].

2.2. Стабильность и свойства ферроценилкарбениевых ионов

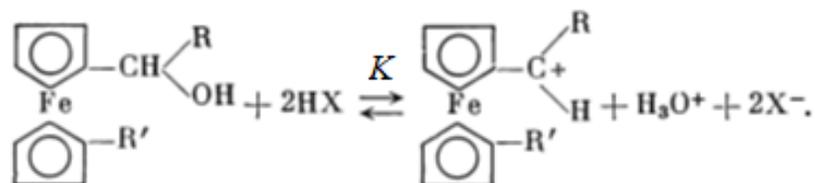
Стабильность. Известна необычайно высокая способность ферроценильной группы стабилизировать соседний карбокатионный центр. По разным данным взаимодействие карбокатиона с ферроценильной группой, изученное различными

спектральными и расчетными методами [36], [37], [38] приводит к различным структурам ферроценилкарбениевого иона, объясняющим его высокую стабильность и реакционную способность:



Модель (V) предложена на основании расчета FcC^+H_2 расширенным методом Хюккеля и находится в согласии со многими экспериментальными данными [39], [40].

Термодинамическая стабильность ряда α -ферроценилкарбониевых ионов была определена путем количественного изучения равновесия ионизации ферроценилкарбинолов в водных растворах минеральных кислот [41]:



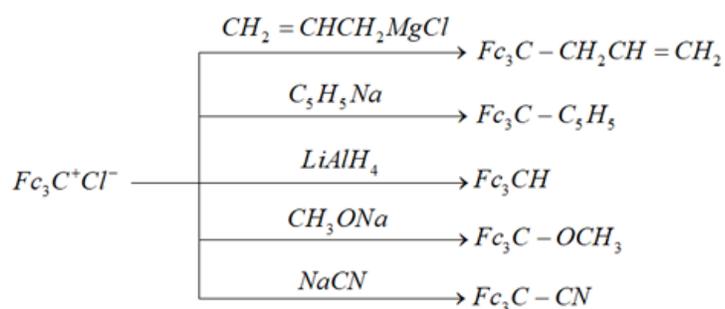
Устойчивость ферроценилкарбениевого иона, не имеющих гетероаннулярных заместителей в кольце, на 4-5 порядков выше, чем это следовало из изучения реакций сольволиза α -ферроценилалкильных производных, показавших близкую устойчивость ферроценилметильного и трифенилметильного катионов, т. е. термодинамическая стабильность ферроценилкарбониевых ионов в несколько раз выше кинетической.

Высокая стабильность многих карбениевого ионов позволяет выделять их в твердом состоянии в виде солей с комплексными анионами. По данным ЭПР-спектров все выделенные соли диамагнитны [42], [43].

Свойства ферроценилкарбениевых ионов. Системный анализ свойств ферроценилкарбениевых ионов был сделан в известной монографии А.Н. Несмеянова с сотрудниками [44] на основе большого массива данных, дающих полное представление о всем спектре этих свойств. Автор счел возможным воспользоваться этими данными, существенно сократив их, но при этом рассмотреть некоторые из них более детально, обратившись к конкретным источникам. В отдельных случаях приведенные в них схемы процессов дополнены автором с целью доведения до логического конца.

Отметим, что свойства ферроценилкарбениевых ионов во многом повторяют свойства органических карбокатионов, например, арилкарбениевых ионов, проявляя при этом определенную специфику, обусловленную присутствием ферроценильного фрагмента, а в ряде случаев – нескольких. Исключением из этого правила являются свойства, характерные только для ферроценилкарбениевых ионов, которые обусловлены их структурными особенностями и наличием атома металла в молекуле. Такими свойствами являются распад α -ферроценилкарбениевых ионов до фульвенов и их редокс-изомерия с образованием катион-радикала, которое будет подробнее рассмотрено ниже.

Реакции с нуклеофилами. Соли триферроценилкарбония реагируют с нуклеофильными реагентами аналогично трифенилхлорметану [45], [46]:

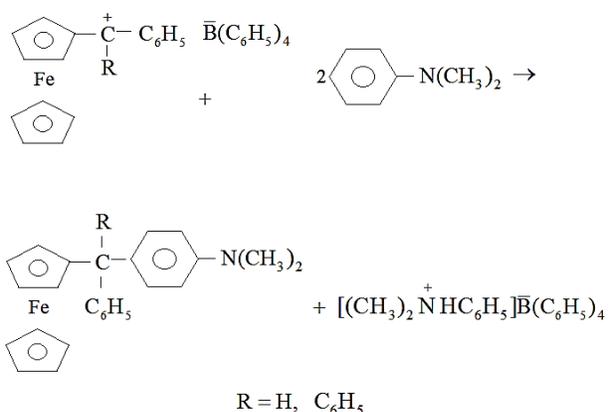


Кинетика присоединения нуклеофилов к ферроценилкарбениевым ионам FcC^+HR ($\text{R}=\text{Fc}$ и $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$) рассмотрена в работах [47], [48] (одни из редких

кинетических работ). Показано, что реакционная способность карбокатионов по отношению к нуклеофильным реагентам характеризуется параметром $N_+ = \log(k/k_0)$, где k и k_0 константы скорости реакций катиона с данным нуклеофилом и с водой соответственно, причем N_+ является параметром, зависящим от природы нуклеофила и не зависящим от катиона.

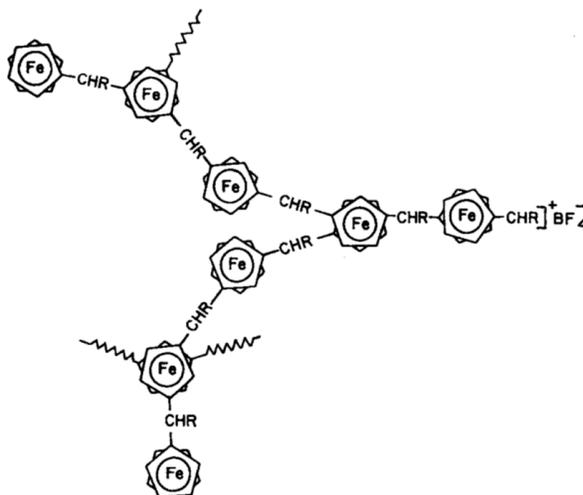
Реакции электрофильного замещения водорода в ароматическом ряду. В целом ряде работ оисаны многочисленные реакции электрофильного замещения ферроценилкарбениевыми ионами атома водорода в ароматических соединениях.

Например, соли фенил- и дифенилферроценилкарбония в очень мягких условиях алкилируют диметиланилин в пара-положение [49],



однако тетрафторборат п-диметиламинодифенилферроценилкарбения при нагревании с диметиланилином восстанавливается с выходом 60% до п-диметиламинодифенилферроценилметана [50].

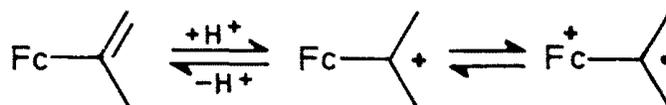
Поликонденсация иона α -этилферроценилкарбения, образующегося при диссоциации α -этилферроценил тетрафторбората в нитроэтане, приводит к ферроценил метиленовым полимерам с сильно разветвленной структурой [51].

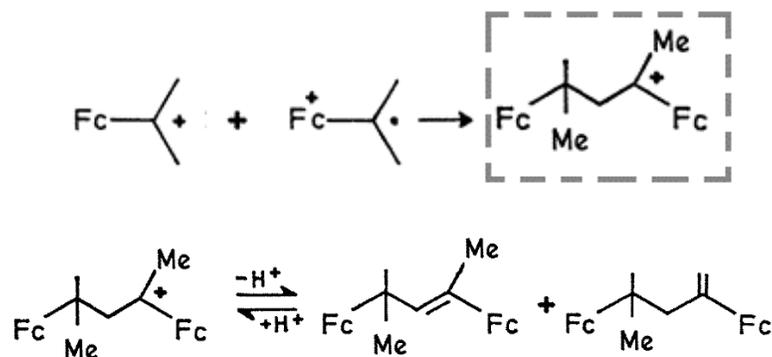


Полимеры получают в результате алкилирования ионами карбения соседних молекул.

Примеры подобных реакций, приводящих к образованию разных продуктов, можно привести множество [44].

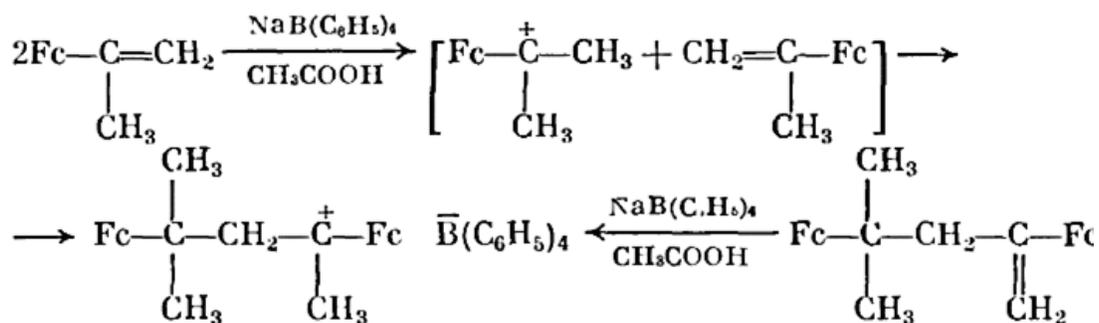
Присоединение к алкенам. Двойная связь винилферроценов легко алкилируется α -ферроценилкарбониевыми ионами. Например, при разложении водой раствора изопропенилферроцена [52], или диметилферроценилкарбинола, в серной кислоте было выделено соединение, которое сначала рассматривали как продукт восстановительной димеризации промежуточного диметилферроценилкарбенилевого иона - 2,3-диферроценил-2,3-диметилбутаном. Дальнейшее изучение этой реакции показало, что продуктами превращения диметилферроценилкарбенилевого иона в кислой среде являются два изомерных олефина, которые образуются в результате алкилирования исходного олефина катионом карбения [53], [54].





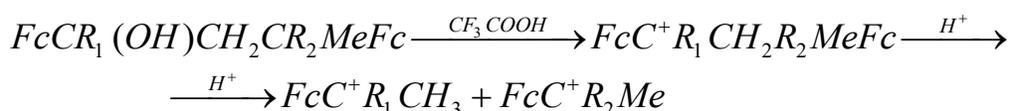
Соотношение изомеров зависит от условий разложения реакционной массы.

В приведенном авторами [53] [54], механизме катион $\text{FcCMe}_2\text{CH}_2\text{C}^+(\text{Me})\text{Fc}$ (выделенный пунктирными линиями) был выделен в виде соли с тетрафенилборат-анионом при растворении изопропенилферроцена или 2,4-диферроценил-4-метилпентена, $\text{FcCMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Fc})=\text{CH}_2$, в уксуснокислом растворе NaBPh_4 [55]. Если в качестве растворителя использовать ацетон, тетрагидрофуран, пиридин или диметиланилин, образование димерных олефинов протекает почти количественно [55].



Аналогичные диферроценовые олефины получены в разных средах, в большинстве кислых, из FcCMe_2OH [53], изопропенилферроцена с $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ [56], метил(циклопропил)ферроценилкарбениевого иона в избытке водного раствора карбоната натрия [57], а также при взаимодействии ферроценилалкильных ионов с циклопентадиеном [58].

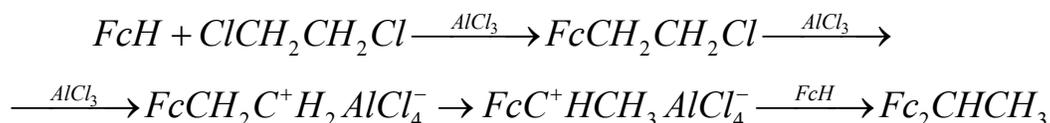
Реакции фрагментации. Для ферроценилкарбениевых ионов характерны реакции фрагментации так же, как и для органических карбокатионов, но с определенной спецификой. При растворении карбинола $FcCR_1(OH)CH_2CR_2MeFc$ в трифторуксусной кислоте продукт протонирования не найден, что объясняется промежуточным образованием димерных катионов которые быстро и количественно диссоциируют до моноядерных FcC^+R_1Me и FcC^+R_2Me [56].



Другие примеры фрагментации ферроценилкарбениевых ионов можно найти в [44]. Фрагментация γ -ферроценилкарбениевых ионов в растворах сильных кислот с элиминированием олефинов и образованием устойчивых α -ферроценилметильных катионов описана в работе [59].

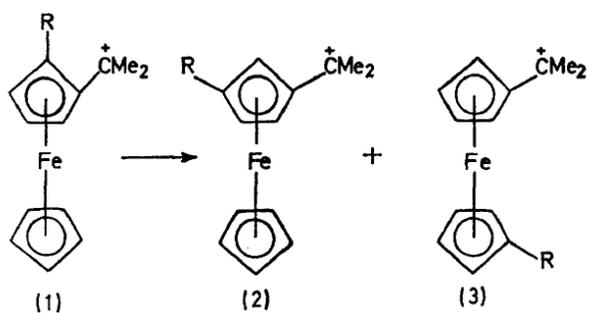
Перегруппировки α -ферроценилкарбениевых ионов в более термодинамически стабильные катионы. Реакциями перегруппировки можно получить множество ферроценсодержащих продуктов, т.е. использовать перегруппировки как способ синтеза различных функциональных производных ферроцена.

Алкилирование ферроцена дихлорэтаном в присутствии хлористого алюминия приводит к смеси двух изомеров: 1,1- и 1,2-диферроценил-этана [60]. Аномальный продукт реакции - 1,2-изомер - образуется в результате перегруппировки промежуточного β -карбениевого иона в более устойчивый изомерный:

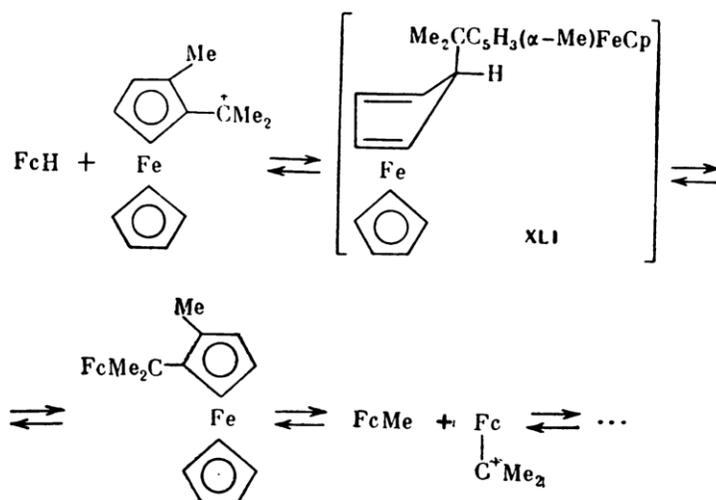


Перегруппировка β -ферроценилкарбениевых ионов в α -катионы в кислой среде в ряде случаев может быть зафиксирована с помощью спектров ПМР [61], [62].

Интересные межкатионные обменные перегруппировки α -ферроценилаллильных катионов протекают в производных ферроцена, замещенных в положении 2 циклопентадиенильного кольца, с образованием группы продуктов [63]. 2-Метил замещенный катион перегруппировывается в смесь 3- и 1'-метилзамещенных изомерных катионов:

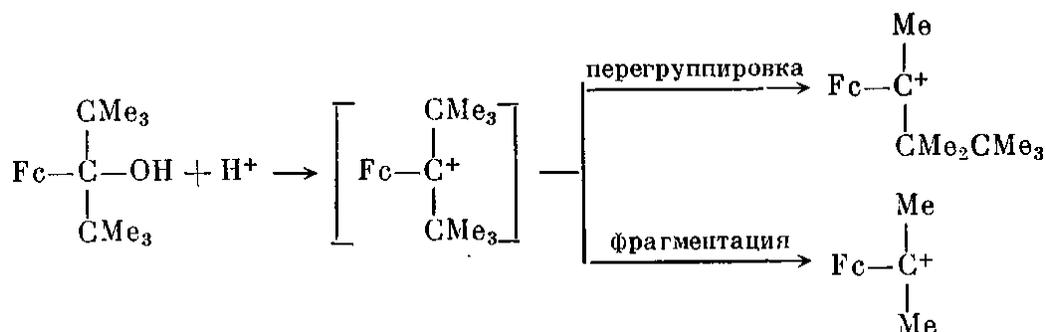


Другой тип перегруппировок был установлен в работе [64]



По мнению авторов, процесс, протекающий слева направо, представляет собой ряд последовательных реакций электрофильного замещения ферроцена и алкилферроценовнов α -ферроценилпропильным катионом по механизму рикошетного замещения.

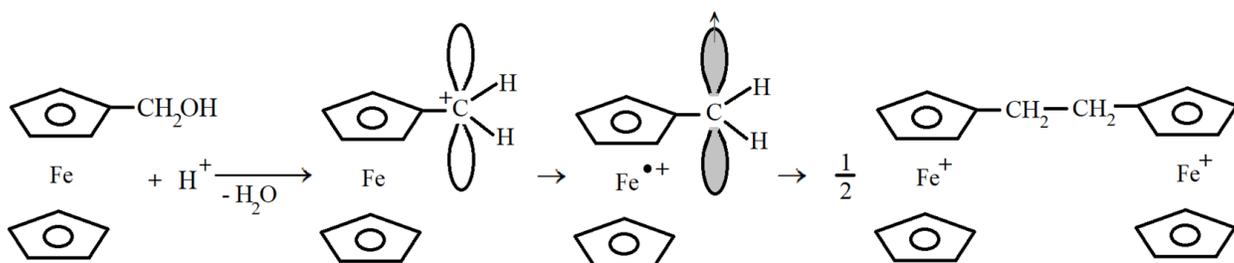
Известны процессы, когда перегруппировка карбокатиона протекает параллельно фрагментации [65]:



Многочисленные примеры других перегруппировок можно найти, как уже понятно, в монографии [44].

Изомеризация α -ферроценилкарбониевых ионов в катион-радикалы.

Предположение о редокс-изомерии ферроценилкарбониевых ионов, т.е. их превращении в катион радикал в результате внутримолекулярного окислительно-восстановительного процесса, было сделано Ринехартом в 1959 году [66], [67], чтобы объяснить превращение ферроценилкарбониевого иона в продукт сдвигания в ферроцениевой форме:

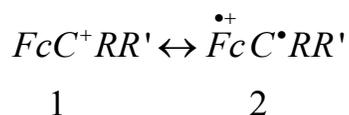


Данный процесс является уникальным явлением в химии карбокатионов, свойственным только производным ферроцена, в которых окисляемый центр – атом железа и восстанавливаемый – карбокатион входят в состав одной и той же молекулы, что априори должно приводить к существенному снижению энергии активации процесса переноса электрона вследствие проявления эффекта сближения и ориентации [68].

В пользу предположения о возможности редокс-изомерии ферроценилкарбениевого иона говорит то, что образование продуктов сдвигания было обнаружено в процессах протонирования ацетилферроцена [23], при конденсации ферроцена с альдегидами в присутствии H_2SO_4 или HF [69], при кислотном-каталитическом разрушении фенилферроценилкарбенилазидов ароматического ряда [70] и ряде других реакций [44].

В 1972 году катион-радикальную форму ферроценилкарбениевого иона удалось зафиксировать методом ЭПР в присутствии нитрозобензола и алюмогидрида лития [71]. В спектре ЭПР раствора, полученного после добавления нитрозобензола в дегазированный раствор ферроценилкарбинолов в хлористом метиле при $-20^\circ C$, обнаружен хорошо разрешенный триплет, обусловленный нитроксидными радикалами $Fc^+CHRN(O^\bullet)Ph$.

К другим доказательствам существования катион-радикала относятся данные работы [23], в которой были изучены ЯМР-спектры протонирования ацетилферроценов трифторуксусной и концентрированной серной кислотами. Катион-радикал рассматривался как резонансная структура, в виде которой может существовать ферроценилкарбениевый ион, при этом отмечается, что вес структуры 2 выше структуры 1.

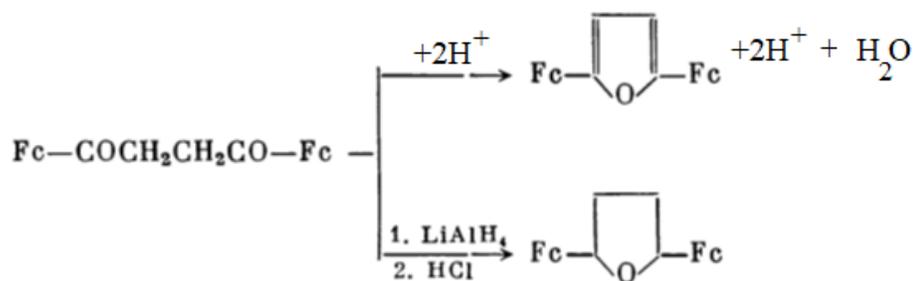


Как считают авторы, причиной этого является более низкий потенциал ионизации атома железа, по сравнению с потенциалом ионизации атома углерода.

Сама концепция редокс-изомерии оказалась плодотворной для объяснения механизмов многих реакций производных ферроцена, в которых имеет место или предполагается образование ферроценилкарбениевых ионов, включая реакции,

которые приводят к образованию новых производных ферроцена. Рассмотрим некоторые из них.

Из 1,2-диферроценоилэтана в кислой среде получены диферроценилфуран и диферрофенил тетрагидрофуран [45]. В реакции образуется диол, вместе с небольшим количеством, вероятно, его стереоизомера. Диол может существовать в виде стереоизомеров рацемической и мезо формах.



Из ферроценилкетокислот в кислой среде получены лактоны [72].

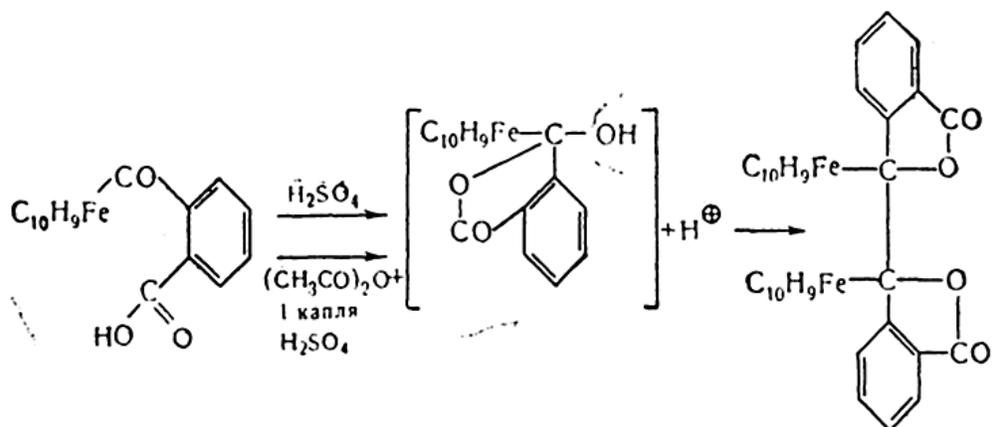
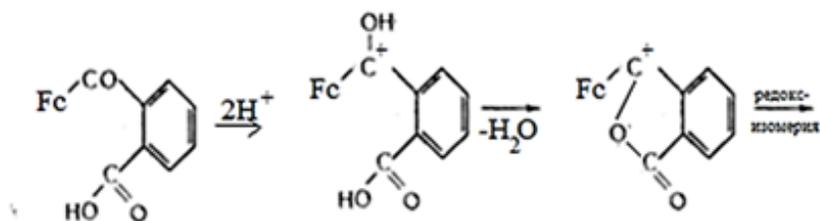
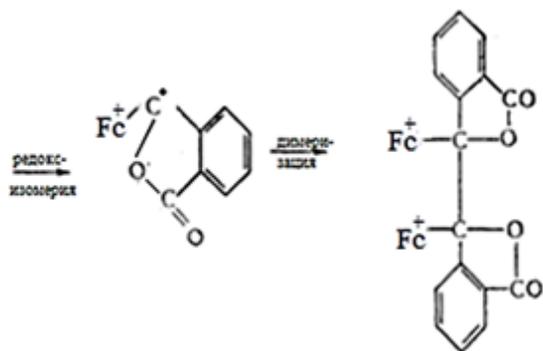
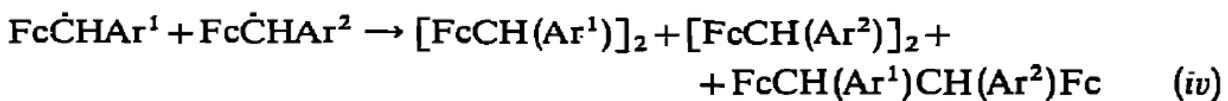
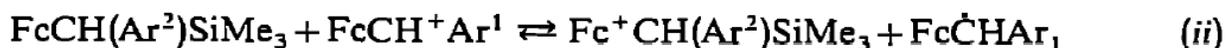
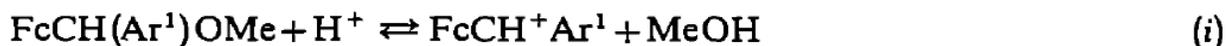


Схема процесса, приведенная авторами, нуждается в уточнении, которое включает стадии образования карбокатионов и их последующее превращение в нейтральный продукт по схеме:





В работе [73] рассматривается механизм реакции, осуществленный у α -углеродного атома, в котором предполагается наличие обратного процесса - превращения катион-радикала в ион карбения (хлорное железо играет в этом процессе роль окислителя исходного радикала в катион-радикал). По аналогии с одноэлектронным окислением ферроцена ионом трифенилкарбония, в результате которого образуются ион ферриция и трифенилметильный радикал, авторы делают вывод, что образующийся α -ферроценилбензильный катион окисляет [α -(триметилсилил)-бензил] ферроцен до замещенного иона ферриция и α -ферроценилбензильного радикала [этап (ii) на схеме ниже].



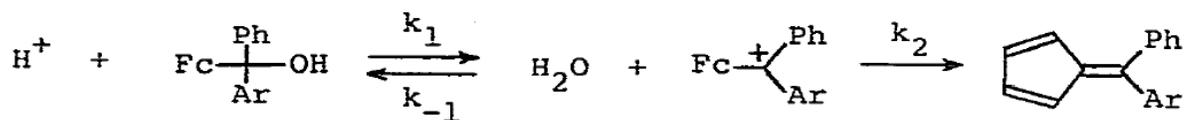
На наш взгляд, приведенную схему нельзя рассматривать как доказательство обратимости процесса редокс-изомерии карбокатиона в катион-радикал, поскольку образование радикала $\text{Fc}\dot{\text{C}}\text{HAr}_1$ происходит в бимолекулярном процессе, а не внутримолекулярно, как при редокс-изомерии карбокатиона. Кроме того, образующиеся продукты сдвояивания находятся в нейтральной форме, а не в ферроцениевой, как это имеет место в реальности.

Процесс образования ион-радикала можно предотвратить, если проводить восстановление ферроценилметильного катиона цинковой пылью. Продуктом реакции в этом случае также будут димерные соединения, получающиеся в результате сдвигания радикалов, но уже в восстановленной форме [74]. «Восстановительная димеризация» является методом получения симметричных дифероценилэтанов из α -оксиалкил(арил)ферроценов [75].

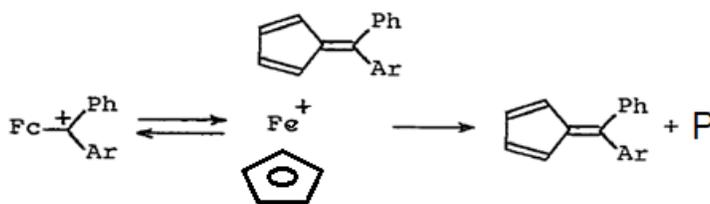
«Восстановительная димеризация» так же является общим методом получения α -алкенилферроценов [76].

Отметим, что возникающие при полярографическом восстановлении ферроценилкарбениевых ионов радикалы также димеризуются с образованием производных дифероценилэтанового ряда [77].

Распад α -ферроценилкарбениевых ионов до фульвенов. Одной из характерных реакций ферроценилкарбениевых ионов является их способность сравнительно легко разрушаться с разрывом железоуглеродных связей и образованием фульвенов. Так, карбокатионы, образующиеся из фенилферроценилкарбинолов в уксусной кислоте в присутствии соляной кислоты или в подкисленном водном растворе ацетонитрила [78], разрушаются в течение нескольких минут с образованием фульвенов.



Механизм этой реакции можно объяснить возможностью изомеризации карбокатиона в фульвеновый комплекс, о чем говорится в работе [79], который далее и подвергается разрушению.

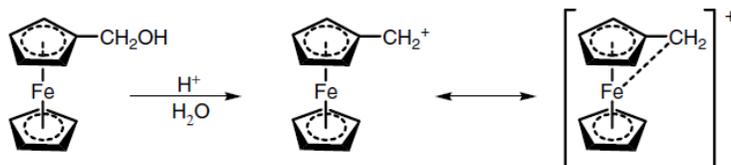


где P – побочный продукт.

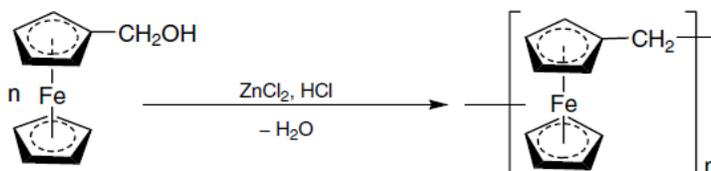
2.3. Основные области применения ферроцена и его производных

Химия ферроцена, привлекает внимание исследователей исключительно широкими возможностями применения в различных областях науки и техники [44]. Здесь можно отметить лишь некоторые области применения, которые появились в последние десятилетия: применение производных ферроцена в качестве биосенсеров [80], в качестве лекарства против малярийного плазмодия [81], [82], участие в качестве промежуточных продуктов для катализаторов энантиоселективного синтеза [83], [84] и многое другое.

Полимерные производные ферроцена перспективны для применения в ракетном топливе [85]. Легкость передачи и повторного принятия электронов делает ферроцен предпочтительным медиатором реакций окисления. Для разработки аэрокосмических материалов, весьма привлекательным оказался тип полимера, содержащий ферроценовые звенья, соединенные метиленовыми мостиками. Благодаря восприимчивости ферроценниевых колец к электрофильному замещению и выдающейся реакционной способности промежуточного α -ферроценилкарбениевого иона (3) [86]



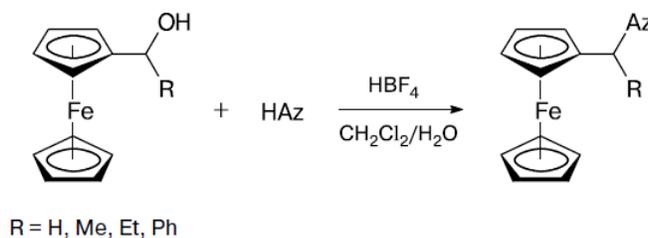
реакция, катализируемая кислотой, легко протекает в расплаве, образуя линейную структуру в виде твердого материала, растворимого в различные органических растворителях [87]. Так был предложен первый синтез такого поли(ферроцениленметилена), который включал самополимеризацию ферроценилкарбинола.



Полученное производное ферроцена и сегодня успешно используется как один из компонентов космического топлива.

Введение в ферроцен подходящих заместителей позволяет распознавать и координировать анионы [88], [89].

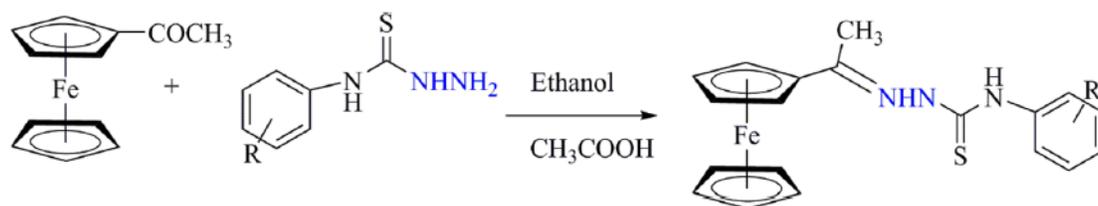
Весьма активно производные ферроцена используются при производстве противоопухолевых препаратов, в качестве амперометрических биосенсоров белков, зондов для ДНК и трейсеров в иммуноанализе [90]. Наиболее перспективными с точки зрения потенциальной биологической активности являются соединения ферроцена, содержащие широко используемые в фармакологии азотистые гетероциклы. Одним из способов синтеза таких соединений является реакция радикального замещения в ферроценовом ядре с использованием азолов (HAz) [91], [92] или ферроценилалканолов FcCH(R)OH в кислой среде [93].



Один из механизмов действия таких препаратов, как и в случае традиционных противоопухолевых, связывают с цитотоксическим действием некоторых производных ферроцена, которое обусловлено их редокс-свойствами [94]. Это окислительная деструкция ДНК с разрывами сахарофосфатного остова ДНК, осуществляемая супероксид-ионами, генерированными с участием производных ферроцена, которые в ферроценовой форме являются восстановителями, а в феррициниевой форме — окислителями.

В настоящее время привлекает к себе внимание трийодид ферроцена, Fc^+I_3 , (механизм образования которого изучен в настоящей работе), который является перспективным препаратом для лечения рака пищевода: в подкапсульном тесте *in vivo* препарат оказывал 100%-ное ростиингибирующее воздействие, затем наблюдалась 30%-ная регрессия опухоли [95], [96].

Ферроцен и его производные являются жизненно важным классом металлоорганических соединений, обладающих обширной биологической активностью. Шесть новых тиосемикарбазонов на основе ферроцена были синтезированы в результате реакции конденсации ацетилферроцена с по-разному замещенным тиосемикарбазидом. Все шесть соединений были стыкованы с помощью M^{pro} белка SARS-CoV-2, который является очень важным белком для репликации вируса.



- | | | | |
|-----|-------------------|-----|-------------------|
| (1) | R = 2, 3-dimethyl | (4) | R = 2, 4-dimethyl |
| (2) | R = 2, 5-dimethyl | (5) | R = 2, 6-dimethyl |
| (3) | R = 3, 4-dimethyl | (6) | R = 3, 5-dimethyl |

Установлено, что синтезированные тиосемикарбазоны на основе ферроцена могут потенциально использоваться в качестве лекарственного средства против SARS-CoV-2, в частности соединения с радикалами 2 и 4 показали наибольшее сходство по определенным расчетам энергий связывания с некоторыми недавно одобренными лекарственными средствами, такими как молекулы ремдесивира, хлорохина и гидроксихлорохина [97].

Данные по применению ферроцена в биомедицине не ограничены только приведенными примерами. Действительное применение ферроцена гораздо шире [44], [98], что говорит об уникальности его свойств, которые требуют проведения дальнейших исследований.

Заключение к главе 1

На основании анализа данных, приведенных в литературном обзоре, можно сделать вывод, что они затрагивают многие важные аспекты химии ферроценилкарбениевых ионов: получение и свойства ферроценилкарбениевых ионов; широкий круг реакций, механизмы которых находят своё объяснение в предположении об образовании этих интермедиатов в промежуточных стадиях процесса; синтез новых производных ферроцена через стадии образования и редокс-изомерии карбокатионов и др.

Однако несмотря на всю важность проведенных исследований, их теоретическую и практическую значимость, обращает на себя внимание фактически полное отсутствие данных, в которых бы обсуждалась кинетика и детальный механизм протонирования функциональных производных ферроцена, влияние природы растворителя, металлокомплекса и кислоты на выход карбокатионов и их способность к редокс-изомерии, энергетика этих процессов, обратимость стадии редокс-изомерии карбокатиона и другие вопросы, представляющие интерес в общем контексте исследований.

При наличии в системе МК + НХ + растворитель окислителя (Ox), введение которого часто преследует цель изучить его реакцию с металлокомплексом, встает вопрос о взаимном влиянии процессов протонирования и окисления МК на скорость каждого из них и роли растворителя в конкуренции этих процессов.

Таким образом, изучение кинетики и механизма протонирования функциональных производных ферроцена и факторов, влияющих на них, является актуальной задачей как с позиций фундаментальной, так и прикладной химии, и именно это определило цель и задачи диссертационной работы, которые были приведены выше.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе приняты следующие сокращения и условные обозначения:

МК – металлокомплекс;

Fc – ферроцен;

FcCH₂OH – ферроценилметанол, ФМ;

FcCH₂COOH – ферроценилуксусная кислота, ФУК;

FcCOOH – ферроценилкарбоновая кислота, ФКК;

FcC(O)CH₃ – ацетилферроцен, АФ;

Fc(C(O)CH₃)₂ – 1,1'-диацетилферроцен, ДАФ;

Fc⁺ – соответствующий катион ферроцена;

FcC⁺H₂ (FcCH₂OH), FcCH₂C⁺O (FcCH₂COOH), FcC⁺O (FcCOOH),

FcC⁺(OH)CH₃ (FcC(O)CH₃), 1,1'-Fc(C⁺(OH)CH₃)(C(O)CH₃) (Fc(C(O)CH₃)₂) – карбокатионы (материнские соединения);

HClO₄ – хлорная кислота, НХ;

F₃COOH – трифторуксусная кислота, ТФУК, НХ;

HCl – хлористоводородная кислота;

C₆H₄O₂ – п-хинон, ПХ;

O(CH₂CH₂)₂O – диоксан, Diох;

CH₃CN – ацетонитрил, MeCN;

C₂H₅OH – этанол, EtOH;

(CH₃)₂NC(O)H – N,N-диметилформаид, ДМФА;

C₂H₆OS – диметилсульфоксид, ДМСО;

C₄H₈O – тетрагидрофуран, ТГФ.

2.1. Исходные вещества

Исходные металлоорганические соединения:

Использованные в работе образцы ферроцена и его производных были предоставлены нам ООО «Синор», специализирующегося на синтезе и очистке различных металлоорганических соединений переходных металлов, в том числе производных ферроцена (генеральный директор Татарников Алексей Николаевич). В указанных соединениях по данным элементного и хромато-масс-спектрометрического анализа содержалось не менее 99% основного вещества.

Растворители:

Использованные в работе в качестве растворителей диоксан, ацетонитрил, этанол, тетрагидрофуран, ДМФА и ДМСО имели квалификацию «ЧДА» или «ВЧ». Кроме того, использовались смешанные растворители: Diox – H₂O, MeCN – H₂O

Кислоты:

Все использованные кислоты: трифторуксусная, хлорная, соляная, бензойная являлись товарными реактивами марки «ЧДА».

Окислители:

Йод кристаллический для приготовления растворов имел квалификацию «ЧДА». Использованный в работе п-хинон квалификации «Ч» дополнительно очищался возгонкой в вакууме.

2.2. Методы изучения кинетики процессов окисления

Электронные спектры карбокатионов и катионов ферроцена, образующихся при протонировании и окислении производных ферроцена, снимали на спектрофотометре SHIMADZU UV-1800 с использованием кварцевых кювет (длина оптического пути 1 см, в качестве растворов сравнения использовались кюветы с соответствующими чистыми растворителями). Для проведения опытов готовились концентрированные растворы реагентов в ампулах, заполненных аргоном, после чего раствор ферроцена 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 течении трех минут. Не прерывая барботажа, в кювету вводилось необходимое количество раствора кислоты и/или йода или раствора п-хинона и кислоты; капилляр вынимался, кювета изолировалась от воздуха, и этот момент времени принимался за начало реакции. Время появления максимума принималось за время реакции $t_{pc} = 8-10$ секунд (первая точка на кинетической кривой). После этого с интервалом в 10-15 секунд снимались следующие спектры раствора в течении 2-3 минут. По полученным спектрам строилась кинетическая кривая в координатах A (abs) – t (sec), из которой рассчитывалась начальная скорость реакции методом графического дифференцирования по тангенсу угла наклона касательной, измеряемая в данном случае в условных единицах abs/сек (A/сек). Использование такой размерности скорости реакции связано с большой трудоемкостью определения абсолютных концентраций различных катионов ферроцена путем калибровки в большом количестве различных растворителей часто переменного состава.

2.3. Методы анализа основных продуктов реакции

Карбокатион при протонировании МК, в частости ФМ, фиксировался на спектрофотометре SHIMADZU UV-1800 по его характеристической полосе переноса заряда $M \rightarrow L$ с $\lambda_{max} = 600$ нм. Катионы ферроцена фиксировали по их полосам переноса заряда $L \rightarrow M$ в длинноволновой части электронного спектра реакционной смеси при $\lambda_{max} \sim 616 - 648$ нм в зависимости от выбранного МК.

В процессе реакции наблюдалось изменение цвета раствора с оранжевого до зеленого, характерного для карбокатиона, и далее до голубого или синего в случае катиона ферроцена.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем приступить к изложению материала исследований, определим, какой смысл вкладывается в термин «протонирование производных ферроцена». Вообще под протонированием понимается присоединение протона в молекуле вещества с образованием продуктов оксониевого типа как, например, иона гидроксония при присоединении протона к воде. В настоящей работе в понятие протонирования функциональных производных ферроцена вкладывается более широкий смысл, понимая под ним последовательность стадий образования иона оксония, ферроценилкарбениевого или ацилиевого ионов и их редокс-изомерию с образованием катиона ферроцена.

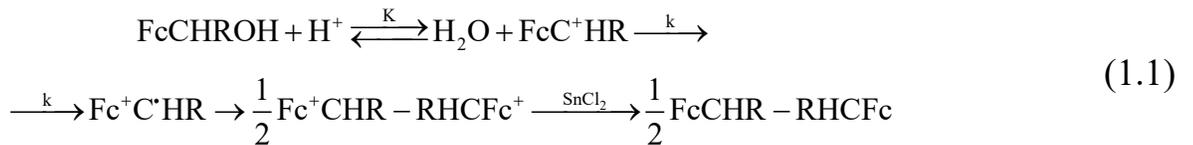
Соответственно под кинетикой протонирования металлокомплексов понимается установление кинетических закономерностей образования катиона ферроцена в результате протонирования функциональных производных ферроцена и факторов, влияющих на скорость этого процесса.

3.1. Влияние природы растворителя, кислоты и металлокомплекса на выход α -ферроценилкарбениевых ионов и их редокс-изомерию при протонировании производных ферроцена

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

1. Влияние природы растворителя. Известно, что органические соединения, содержащие гидроксильную, винильную, карбонильную и карбоксильную функциональные группы способны протонироваться сильными кислотами Бренстеда

с образованием карбениевых и ацилиевых ионов [7]. Не являются исключением в этом смысле и производные ферроцена с теми же самыми функциональными группами [44]. Ранее, на примере ферроценилметанола FcCH_2OH и ферроценилметилметанола FcCHCH_3OH , было показано, что образующиеся при их протонировании α -ферроценилкарбениевые ионы FcC^+HR образуют продукты сдвигания в ферроцениевой форме, что было объяснено способностью карбокатионов к редокс-изомерии с образованием соответствующих катион-радикалов [66], [99].



Карбокатион FcC^+H_2 был зафиксирован по полосе поглощения с $\lambda_{\text{max}}=600$ нм в виде комплекса с материнским соединением $\text{FcC}^+\text{H}_2 \cdot \text{FcCH}_2\text{OH}$ в условиях избытка МК, т.е. при $[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 \gg [\text{HX}]_0$ (рис 1.1 (а)), что позволило авторам [100], [101] изучить некоторые его свойства и зафиксировать процесс редокс-изомерии карбокатиона, меняя соотношение $[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0/[\text{HX}]_0$, в виде смещения его полосы поглощения в длинноволновую область, в которой поглощает катион ферроцена, в условиях когда $[\text{HX}]_0 \gg [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0$.

В этих же работах, на примере ферроценилметанола было установлено влияние природы растворителя на выход карбокатиона FcC^+H_2 , который падает в ряду: $\text{Diox} \approx \text{MeCN} \geq \text{EtOH} \approx \text{DMFA} \approx \text{DMSO}$. (рис 1.1).

Из рисунка 1.1 следует, что при любом соотношении начальных концентраций МК и НХ образованию карбокатиона FcC^+H_2 при протонировании FcCH_2OH хлорной кислотой в наибольшей мере способствует диоксан и ацетонитрил. Несколько неожиданным оказался низкий выход α -ферроценилкарбениевого иона в диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО) в отличие от диоксана, хотя они являются сильными ионизирующими растворителями с высокими значениями диэлектрической проницаемости.

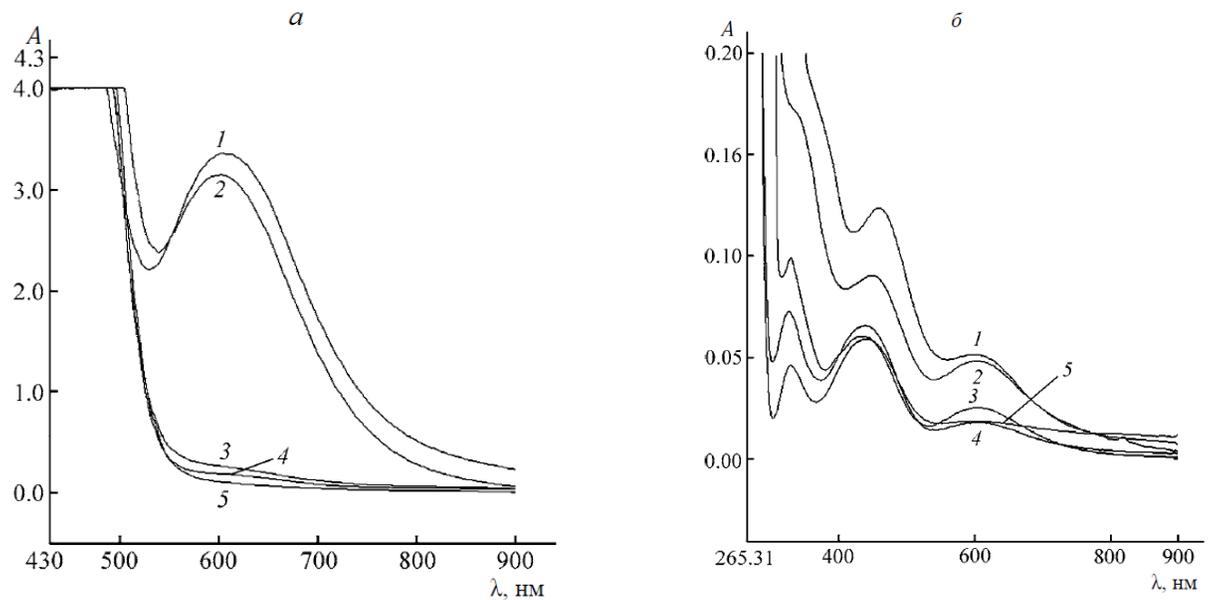


Рис. 1.1. Электронные спектры поглощения продуктов взаимодействия ФМ с хлорной кислотой в различных растворителях в среде аргона.

а – $C_{\text{ФМ}}^0 = 0.1$ моль/л, $C_{\text{НХ}}^0 = 0.0005$ моль/л, $t_{\text{рц}} - 5$ мин. $T = 23$ °С.

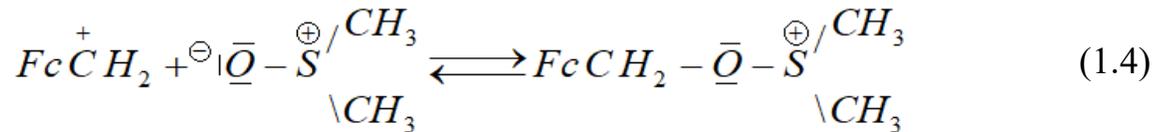
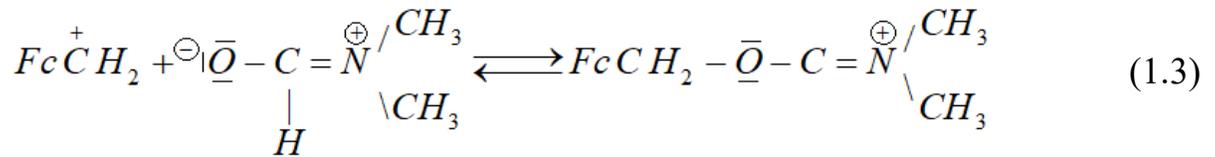
б - $C_{\text{ФМ}}^0 = 0.0005$ моль/л, $C_{\text{НХ}}^0 = 0.1$ моль/л, $t_{\text{рц}}$: 1-4 – 10 мин, 5 – 3 мин.

1 – MeCN, 2 – Diox, 3 – EtOH, 4 – ДМФА, 5 – ДМСО. [100]

Для объяснения этих фактов проанализируем влияние специфической и неспецифической сольватации на выход карбокатиона.

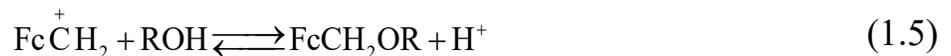
Влияние специфической сольватации на выход FcC^+H_2 , обусловленной образованием донорно-акцепторных или водородных связей карбокатиона с растворителем, особенно заметно в высокоосновных диполярных растворителях типа ДМФА и ДМСО, а также в гидроксилсодержащих растворителях и связано оно с особенностями их взаимодействия с карбокатионом, приводящим к изменению его природы. Взаимодействие ДМФА и ДМСО в виде предельных структур с карбокатионом может приводить к миграции катионного центра на один из атомов молекулы растворителя (S) (уравнения (1.2-1.4)).





В пользу такого взаимодействия FcC^+H_2 с растворителем говорит значительное снижение – в ~1,7 и ~2,2 раза интенсивности полосы поглощения карбокатиона с $\lambda_{max}=600$ нм в MeCN или Diox соответственно, полученного в условиях, когда $[MK]_0 \gg [HX]_0$, 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 (ROH) могут взаимодействовать с FcC^+H_2 по уравнению (1.5), известному и для карбокатионов иной природы [7].



В этой связи вполне закономерным является вопрос – как влияет природа растворителя на способность карбокатионов к редокс-изомерии, т.е. на скорость образования катионов ферроцена W_{Fc^+} при протонировании МК. Логично предположить, что влияние природы растворителя на W_{Fc^+} будет характеризоваться тем же рядом, который был установлен для выхода FcC^+H_2 , принимая во внимание, что скорость образования катиона ферроцена W_{Fc^+} будет определяться концентрацией карбокатиона, т.е. $W_{Fc^+} = k[\text{карбокатион}]$

Результаты проведенного исследования, иллюстрируемые рис. 1.2 – 1.4 свидетельствуют о том, что начальная скорость накопления катиона ферроцена при протонировании $FcCH_2OH$, $FcCH_2COOH$, $FcCOOH$ при $[HX]_0 \gg [MK]_0$ падает в ряду

растворителей $\text{Diox} \gg \text{Diox} - \text{H}_2\text{O} > \text{EtOH} \geq \text{MeCN} \geq \text{DMFA} \approx \text{DMSO}$, который практически полностью совпадает с приведенным выше рядом растворителей, характеризующим их влияние на выход карбокатиона FcC^+H_2 при протонировании FcCH_2OH (рис. 1.1a), за исключением одного принципиального отличия: скорость редокс-изомерии образующихся карбокатионов в диоксане много больше, чем в ацетонитриле, хотя их выходы должны быть близки между собой в одинаковых условиях, о чем свидетельствуют данные по протонированию FcCH_2OH . Одна и та же последовательность растворителей в приведенном ряду для FcCH_2OH и других металлокомплексов позволяет сделать вывод, что она вообще отражает влияние растворителей на выход соответствующих карбокатионов при протонировании различных МК, хотя экспериментально зафиксировать их образование, за исключением FcC^+H_2 , не всегда удается.

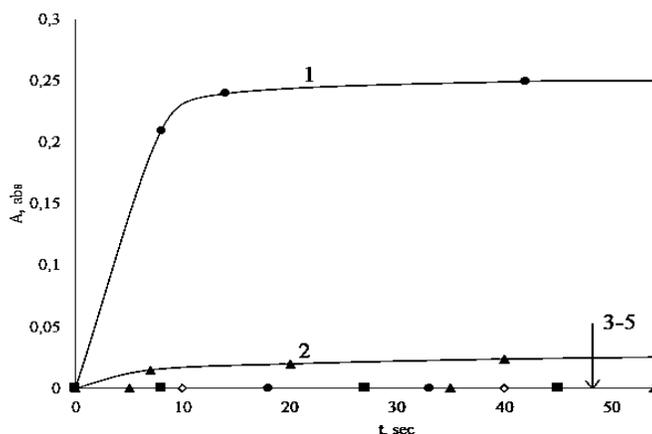


Рис. 1.2. Кинетические кривые накопления катиона ферроцена при протонировании FcCH_2OH хлорной кислотой в: 1 – Diox , 2 – EtOH , 3 – MeCN , 4 – DMFA , 5 – DMSO . $C_{\text{МК}}^0 = 0,001 \text{ M}$, $C_{\text{HX}}^0 = 0,1 \text{ M}$.

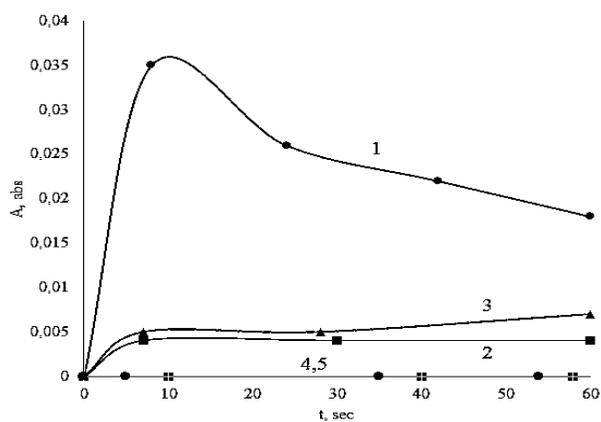


Рис. 1.3. Кинетические кривые накопления катиона ферроцена при протонировании FcCH_2COOH хлорной кислотой в 1 – Diox , 2 – EtOH , 3 – MeCN , 4 – DMFA , 5 – DMSO . $C_{\text{МК}}^0 = 0,001 \text{ M}$, $C_{\text{HX}}^0 = 0,1 \text{ M}$.

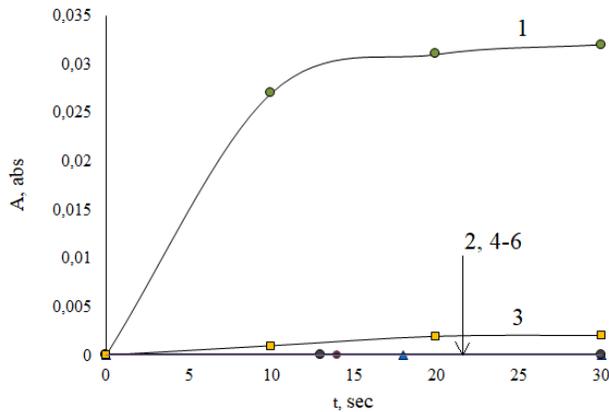


Рис. 1.4. Кинетические кривые накопления катиона ферроцена при протонировании FcCOOH хлорной кислотой в 1 – Diox, 2 – EtOH, 3 – Diox- H_2O (1:1), 4 – MeCN, 5 – ДМФА, 6 – ДМСО ..
 $C_{\text{МК}}^0 = 0,001 \text{ M}$, $C_{\text{HX}}^0 = 0,1 \text{ M}$.

Приведенный ниже рисунок 1.5 служит дополнением рисунку 1.4. При увеличении концентрации воды в реакционной смеси смешанного растворителя диоксан-вода наблюдается резкое снижение скорости образования катиона ферроцена при протонировании FcCOOH . Причиной такого падения является смещение равновесия в процессе протонирования МК в сторону исходных реагентов, т.е. уменьшению выхода карбокатиона. (рис. 1.5).

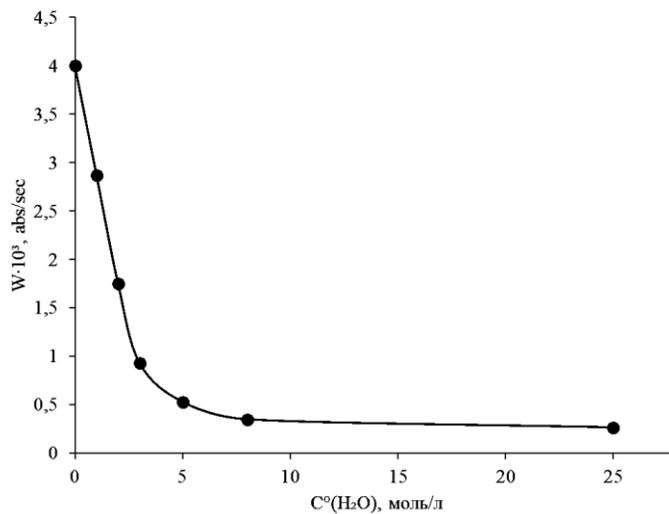


Рис. 1.5. Зависимость скорости процесса редокс-изомерии от концентрации воды при протонировании ФКК хлорной кислотой в смешанном растворителе диоксан-вода. $C_{\text{МК}}^0 = 0,001 \text{ M}$,
 $C_{\text{HX}}^0 = 0,1 \text{ M}$.

Рассмотренная картина была бы неполной, если бы не была отмечена еще одна очевидная закономерность влияния природы растворителя на скорость редокс-изомерии карбокатионов, а именно её падение 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 Борна (1.6) [7].

$$\Delta G_{solv} = -\frac{q^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \quad (1.6)$$

где ΔG_{solv} -изменение свободной энергии при переносе иона из газовой фазы в среду с диэлектрической проницаемостью ε , r -радиус иона, q – заряд.

Следует отметить, что ΔG_{solv} для разных карбокатионов нельзя считать величиной постоянной, принимая во внимание различие в их радиусах и степени делокализации положительного заряда в молекуле.

С этих позиций становится понятным столь существенное различие в скоростях редокс-изомерии карбокатионов в диоксане и ацетонитриле, диэлектрические проницаемости которых существенно отличаются и равны 2,4 и 36,6 соответственно. В пользу этого объяснения свидетельствуют и данные по протонированию FcCH_2OH и FcCOCH_3 в тетрагидрофуране ($\varepsilon=7,94$), которые приведены на рис. 1.6.

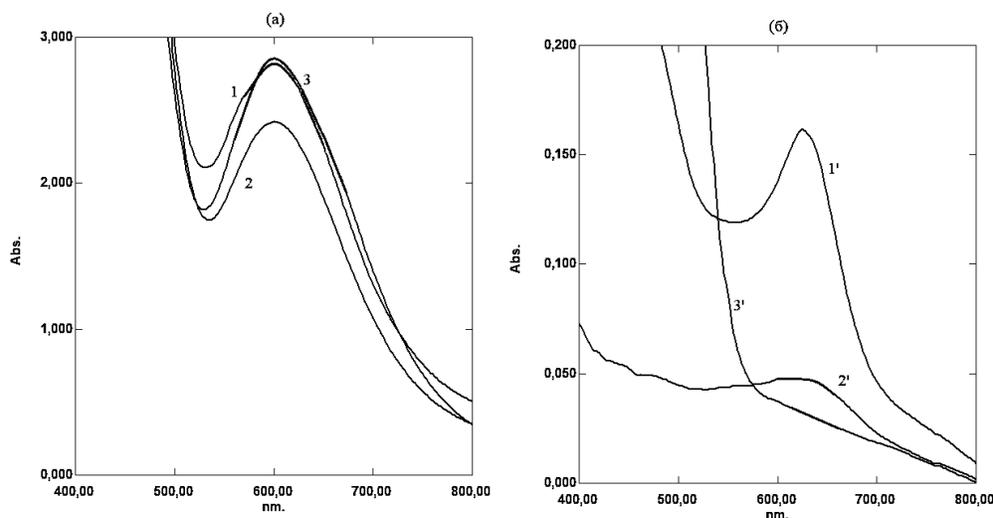


Рис. 1.6. Влияние природы растворителя на выход карбокатиона FcC^+H_2 при протонировании ФМ (а) и катиона ферроцена при протонировании АФ (б) в диоксане (1,1'), ТГФ (2,2'), ацетонитриле (3,3'). а: $C_{\text{ФМ}}^0 = 0.05 \text{ M}$, $C^0(\text{HX}) = 0.001 \text{ M}$.

б: $C_{\text{АФ}}^0 = 0.001 \text{ M}$, $C^0(\text{HX}) = 0.1 \text{ M}$. $t=15 \text{ сек}$

Из приведенного рисунка видно, что выход карбокатиона FcC^+H_2 в ТГФ соизмерим с выходом в диоксане и ацетонитриле, однако скорость образования катиона ферроцена при протонировании FcCOCH_3 в ТГФ заметно меньше, чем в диоксане, но значительно больше, чем в ацетонитриле.

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.

Для сравнения можно отметить, что по данным [102], [103], [104] окислению функциональных производных ферроцена пероксидом водорода в присутствии CF_3COOH способствуют апротонные растворители с высоким значением диэлектрической проницаемости.

Все это подчеркивает принципиальное отличие между закономерностями металлокомплексных соединений, влияния природы растворителя на окисление, протекающее с разделением зарядов, и редокс-изомерии карбокатионов, сопровождаемую сменой носителя положительного заряда, хотя и приводящих в обоих случаях к образованию одного и того же продукта реакции - катиона ферроцена.

2. Влияние природы кислоты. Выход катиона ферроцена при протонировании функциональных производных ферроцена, существенно зависит от природы кислоты Бренстеда (рис. 1.7). На примере ФКК и ФМ было показано, что при стократном избытке трифторуксусной кислоты, по сравнению с металлокомплексом ($C_{\text{Fc}}^0 = 0,001 \text{ M}$, $C_{\text{HX}}^0 = 0,1 \text{ M}$) образования катиона ферроцена в диоксане практически не наблюдается, что говорит о ее низкой протонирующей способности. Естественно, что бензойная кислота никак себя не проявляет. Нами также было установлено, что в присутствии соляной кислоты, которая по силе ($\text{p}K_{\alpha} = -7$) лишь незначительно

уступает хлорной ($pK_a = -10$, растворитель вода), катион ферроцена так же не образуется.

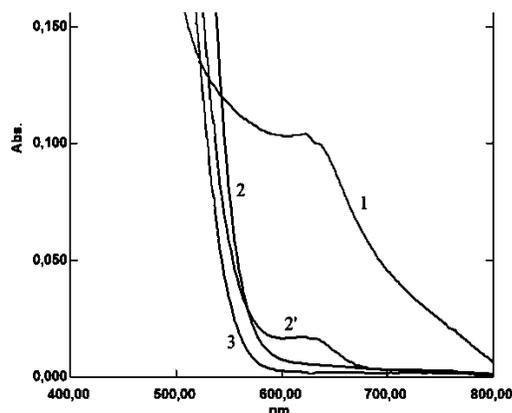
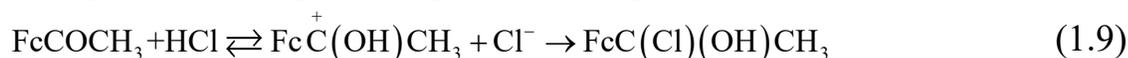
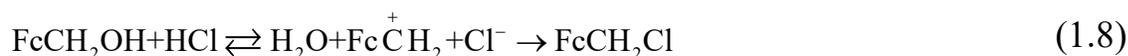
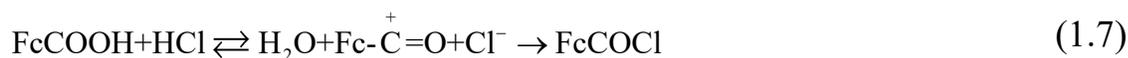


Рис. 1.7. Влияние кислоты на выход катиона ферроцена при протонировании $FcCOOH$ хлорной (1), трифторуксусной (2, 2') и хлороводородной (3) кислотами в диоксане. $C_{MK}^0 = 0,001$ М, 1-3: $C_{HX}^0 = 0,1$ М. 2': $C_{HX}^0 = 0,5$ М. $t = 60$ сек

Причина этого, скорее всего, заключается в том, что образующийся при протонировании ФКК катион ацилия с высокой скоростью нейтрализуется анионом Cl^- (реакции 1.7 – 1.9).



Аналогичный результат был получен и при протонировании ФМ и АФ в диоксане соляной кислотой.

Если в качестве сореагента хинона использовать слабую кислоту, например бензойную, окисление производных ферроцена не наблюдается. На примере ферроцена установлено, что добавки бензойной кислоты к окислительной системе п-хинон – сильная кислота вызывает торможение реакции, если сравнивать её скорость со скоростью окисления ферроцена в отсутствие бензойной кислоты.

Отметим, что сильные кислоты в диоксане находятся в виде сольватно-разделенной ионной пары [105].



Анион ClO_4^- , имеющий строение тетраэдра, отличающийся большими размерами и своей стабильностью вследствие делокализации заряда, связи с карбокатионом не образует.

С этим выводом согласуется наблюдаемое торможение скорости реакции, вплоть до ее полной остановки, при введении небольших добавок KI в реакционную смесь при протонировании ферроценилкарбоновой кислоты (рис. 1.8). В качестве растворителя использовался смешанный растворитель диоксан-вода (1:1).

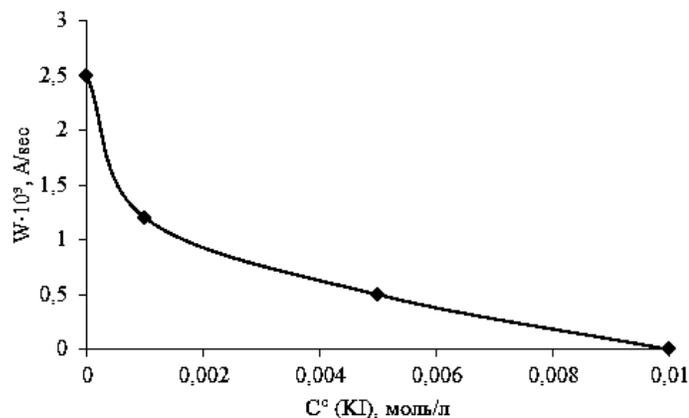


Рис. 1.8. Зависимость скорости накопления катиона ферроцена от концентрации йодида калия при протонировании ФКК хлорной кислотой в смешанном растворителе диоксан-вода.

$$C_{\text{МК}}^0 = 0,001 \text{ М}, C_{\text{НХ}}^0 = 0,1 \text{ М}.$$

3. Влияние природы металлокомплекса. Скорость накопления катионов ферроцена W_{Fc^+} в одних и тех же условиях зависит от природы выбранного МК, увеличиваясь в ряду: $\text{FcCH}_2\text{OH} > \text{FcCH}_2\text{COOH} > \text{FcCOCH}_3 > \text{Fc}(\text{COCH}_3)_2 > \text{FcCOOH}$, что иллюстрируется рис. 1.9. Последовательность расположения МК в приведенном ряду можно объяснить с одной стороны, различием в способности к протонированию различных функциональных групп, обуславливающей выход карбокатиона, а с другой в реакционной способности образующихся карбокатионов к редокс-изомерии. Реакционная способность карбокатионов в отношении к той или иной реакции определяется, прежде всего, их термодинамической стабильностью и чем она выше, тем ниже реакционная способность. В качестве внутренних факторов стабилизации карбокатионов необходимо отметить делокализацию положительного

заряда за счет сопряжения с электроннодонорными центрами и индуктивного эффекта, в качестве внешних – сольватирующий эффект растворителей.

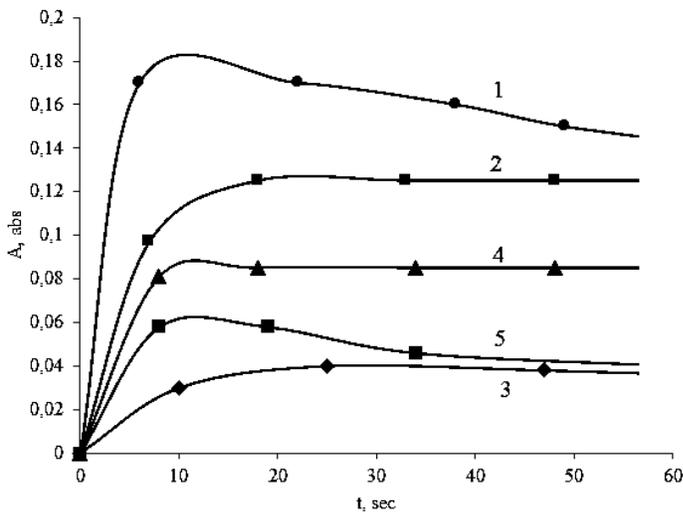


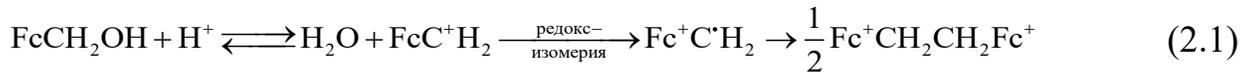
Рис. 1.9. Кинетические кривые накопления катиона ферроцена при протонировании соединений ферроцена хлорной кислотой в диоксане. $C_{МК}^0=0,001$ М, $C_{НХ}^0=0,01$ М. 1- $FcCH_2OH$, 2- $FcCH_2COOH$, 3- $FcCOOH$, 4- $FcC(O)CH_3$, 5- $Fc(C(O)CH_3)_2$.

Из общих соображений можно предположить, что карбокатионы FcC^+O и $FcC^+(OH)CH_3$ 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 Sr-лиганда, но и с орбиталью неподеленной пары электронов соседнего атома кислорода. Сравнительно высокая стабильность карбокатиона $FcC^+(OH)CH_3COCH_3$, образующегося при протонировании 1,1'-диацетилферроцена ($Fc(COCH_3)_2$), объясняется также сильным электроноакцепторным влиянием второй ацетильной группы, приводящим к повышению потенциала ионизации атома железа в карбокатионе.

3.2. Кинетические закономерности редокс-изомерии ферроценилкарбениевых ионов

3.2.1. Протонирование ферроценилметанола

Ферроценилметанол ($FcCH_2OH$) был первым соединением, при протонировании которого в 1959 году впервые было сделано предположение о редокс-изомерии α -ферроценилкарбениевых ионов на примере FcC^+H_2 и FcC^+HCH_3 [66], что и легло в основу данной диссертации.



Поэтому вполне логично, что анализ этого явления начинается именно с этого соединения.

Одна из особенностей протонирования ферроценилметанола FcCH_2OH хлорной кислотой в диоксане, заключается в том, что при варьировании соотношения начальных концентраций $[\text{ФМ}]_0/[\text{НХ}]_0$ можно зафиксировать либо образование карбокатиона FcC^+H_2 по полосе поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 600$ нм если $[\text{ФМ}]_0 > [\text{НХ}]_0$ (полоса 1 на рис 2.1), либо катиона ферроценция $\text{Fc}^+\text{C}^-\text{H}_2$, (скорее всего, в димерной форме), по полосе поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 628$ нм если $[\text{НХ}]_0 \gg [\text{ФМ}]_0$ (полоса 2, рис. 2.1).

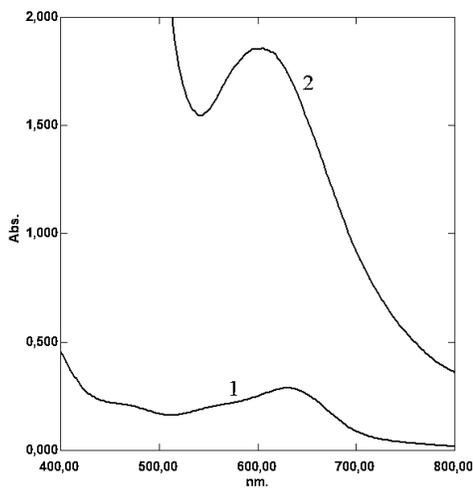


Рис. 2.1. Электронные спектры
реакционных смесей, содержащих
 HClO_4 и ФМ (1, 2) в диоксане. 1

$C_{\text{МК}}^0 = 0,001$ М, $C_{\text{НХ}}^0 = 0,1$ М. 2. $C_{\text{МК}}^0 = 0,05$ М,
 $C_{\text{НХ}}^0 = 0,001$ М. $t = 15$ сек

Протонирование ФМ приводит к последовательному образованию карбокатиона FcC^+H_2 , и далее катиона ферроценция $\text{Fc}^+\text{C}^-\text{H}_2$. В пользу этого говорит и наблюдаемое мгновенное изменение окраски раствора ФМ в диоксане с желтой до зеленой при приливании к нему хлорной кислоты. Со временем растворы приобретают зеленовато-голубой оттенок за счет образования катиона ферроценция $\text{Fc}^+\text{C}^-\text{H}_2$ при редокс-изомерии карбокатиона.

Изучение динамики накопления карбокатиона при разных соотношениях концентраций ФМ и НХ в диоксане, показало, что в избытке кислоты появляется полоса поглощения карбокатиона с $\lambda_{\text{max}} \approx 600-605$ нм, интенсивность которой быстро

растет. Одновременно с этим полоса быстро смещается в длинноволновую область до положения полосы поглощения катиона ферроцена с $\lambda_{max}=628$ нм.

Как уже отмечалось выше, связанный в комплекс с материнским соединением ферроценилкарбениевый ион $FcC^+H_2 \cdot FcCH_2OH$ 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 W_{Fc^+} в соответствии с основным постулатом химической кинетики, а затем после достижения некоторого максимума, ее падения, вследствие связывания и дезактивации карбокатиона. Данное предположение действительно было подтверждено при протонировании ФМ при варьировании концентраций МК и НХ (рис. 2.2).

Результаты изучения кинетики редокс-изомерии карбокатиона в диоксане, приведенные на рис. 2.2 свидетельствуют о том, что зависимости скорости накопления катиона ферроцена от концентраций МК и кислоты существенно отличаются друг от друга.

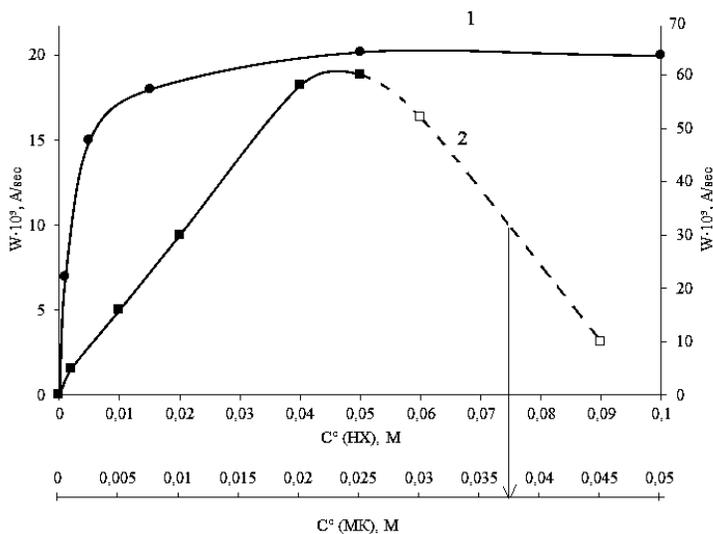


Рис. 2.2. Зависимость скорости накопления катиона ферроцена от концентрации кислоты и МК при протонировании ФМ в диоксане. 1. $C_{МК}^0=0,001$ М. 2. $C_{НХ}^0=0,001$ М.

При небольших концентрациях реагентов начальная скорость реакции W_{Fc^+} линейно увеличивается с их ростом, что соответствует первому порядку процесса по концентрации каждого из них.

$$W_{\text{Fc}^+} = k_{\text{эфф}} [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 [\text{HX}]_0 \quad (2.2)$$

При более высоких концентрациях кислоты скорость реакции стремится к предельному значению $W_{\text{Fc}^+ \text{max}}$ (кривая 1), в то время как при увеличении концентрации FcCH_2OH она растет до некоторого максимального значения, после чего начинает уменьшаться практически до нуля (кривая 2). Получение и вид кривой 2 требуют пояснения. Анализ спектров реакционных смесей свидетельствует о том, что фиксация катиона ферроцена по полосе поглощения с $\lambda_{\text{max}}=628$ нм и определение скорости его накопления по кинетическим кривым для кривой 2 на рис 2.2. возможны при концентрациях МК не выше 0,035 моль/л. При более высоких концентрациях FcCH_2OH наблюдается смещение полосы поглощения реакционных смесей в коротковолновую область, что говорит о наличии в них наряду с катионом ферроцена карбокатиона FcC^+H_2 ($\lambda_{\text{max}}=600$ нм). При $C_{\text{МК}}^0=0,04$ моль/л $\Delta \lambda_{\text{max}} \approx 10$ нм, при $C_{\text{МК}}^0=0,05$ моль/л $\Delta \lambda_{\text{max}} \approx 21$ нм. Все это затрудняет определение реальной скорости редокс-изомерии при этих концентрациях МК. При концентрациях последнего, равных 0,08 моль/л 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^+} , определенные по кинетическим кривым, обозначены на кривой 2 закрашенными квадратиками, вероятные – не закрашенными, а кривая, соединяющая их, - пунктирной линией. В пользу стабилизации карбокатиона путем координации с МК, определяющей характер полученной зависимости (2), свидетельствуют результаты кинетического анализа схемы протонирования FcCH_2OH , включающей равновесную стадию образования комплекса $\text{FcC}^+\text{H}_2 \cdot \text{FcCH}_2\text{OH}$, которая приведена в схеме 2 протонирования ФМ ниже.

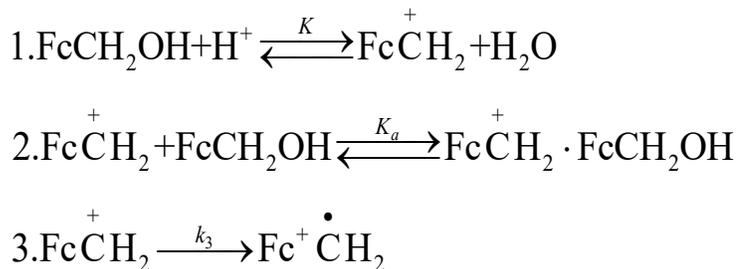
Стабилизацию карбокатионов за счет их координации с материнским соединением и ее кинетическое проявление в виде приведенных экстремальных



Следует отметить, что координация карбокатиона с донором электронов не влияет на его электронный спектр, что ранее было установлено для органических карбокатионов [106].

С учетом полученных зависимостей, рассмотрим схему 2.2 протонирования ферроценилметанола в диоксане.

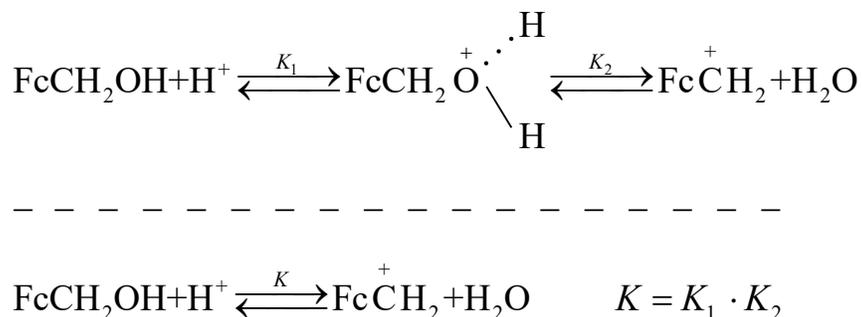
Схема 2.2



$\text{H}^+ = \text{H}^+\text{SClO}_4$ – сольватно-разделённая ионная пара

В схеме 2.2 учитывается возможность стабилизации карбокатиона FcC^+H_2 путем его координации с материнским соединением в условиях, когда $[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 \gg [\text{HX}]_0$. В схеме, как и во всех последующих, не рассматривается стадия образования оксониевых ионов при первичном взаимодействии металлокомплекса с протоном, константа равновесия которого автоматически входит в значение константы равновесия образования FcC^+H_2 , что следует из схемы 2.3.

Схема 2.3



Образование оксониевого иона установлено методом ЯМР ($\text{FSO}_3\text{H-SO}_2\text{ClF}$ (SO_2)) в работе [107].

В соответствии со схемой скорость образования катиона ферроцена будет равна

$$W_{\text{Fc}^+} = k_3[\text{FcCH}_2^+] \quad (2.5)$$

Анализ схемы 2.2 в зависимости от соотношения начальных концентраций МК и НХ приведен ниже.

$$1. [\text{H}^+]_0 \gg [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0;$$

Стадия 2 образования комплекса карбокатиона с МК не учитывается. Баланс по текущей концентрации МК имеет вид:

$$[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 = [\text{FcCH}_2\text{OH}] + [\text{FcCH}_2^+] \quad (2.6)$$

Концентрацию FcCH_2^+ можно найти из выражения для константы равновесия первой стадии схемы 2.2

$$K = \frac{[\text{FcCH}_2^+][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{H}^+]_0} = \frac{[\text{FcCH}_2^+][\text{H}_2\text{O}]}{([\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 - [\text{FcCH}_2^+])[\text{H}^+]_0} \quad (2.7)$$

$$[\text{FcCH}_2^+] = \frac{K[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]_0}{[\text{H}_2\text{O}] + K[\text{H}^+]_0} \quad (2.8)$$

Тогда выражение для скорости накопления катиона ферроцена принимает вид

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{k_3 K [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 [\text{H}^+]_0}{[\text{H}_2\text{O}] + K [\text{H}^+]_0} \quad (2.9)$$

При малых концентрациях кислоты уравнение (2.9) преобразуется в уравнение (2.10), отвечающее первому порядку процесса по концентрации каждого из реагентов и минус первому по концентрации воды.

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{k_3 K [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 [\text{H}^+]_0}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (2.10)$$

При больших концентрациях НХ оно переходит в уравнение (2.11), которое соответствует достижению максимальной скорости реакции W_{Fc^+max} , что и наблюдается в действительности (рис. 2.2).

$$W_{Fc^+} = k_3[FcCH_2OH]_0 = W_{Fc^+max} \quad (2.11)$$

$$2. [FcCH_2OH]_0 \gg [H^+]_0;$$

В материальном балансе по кислоте учитывается концентрация комплекса $FcC^+H_2 \cdot FcCH_2OH$, образующегося на стадии 2 схемы 2.2.

$$\begin{aligned} [H^+]_0 &= [H^+] + [FcC^+H_2] + [FcC^+H_2 \cdot FcCH_2OH] = \\ &= [H^+] + [FcC^+H_2] + K_a [FcC^+H_2][FcCH_2OH] \end{aligned} \quad (2.12)$$

Равновесную концентрацию FcC^+H_2 найдем из константы равновесия первой стадии, как и в первом случае. Тогда

$$[FcC^+H_2] = \frac{K[H^+]_0[FcCH_2OH]_0}{[H_2O] + K[FcCH_2OH]_0 + KK_a[FcCH_2OH]_0^2} \quad (2.13)$$

и скорость реакции будет равна:

$$W_{Fc^+} = \frac{k_3K[H^+]_0[FcCH_2OH]_0}{[H_2O] + K[FcCH_2OH]_0 + KK_a[FcCH_2OH]_0^2} \quad (2.14)$$

При небольших концентрациях ФМ уравнение (2.14) принимает вид симметричный уравнению (2.9), описывающий восходящую ветвь зависимости 2 на рис 2.2. – уравнение (2.15)

$$W_{Fc^+} = \frac{k_3K[H^+]_0[FcCH_2OH]_0}{[H_2O] + K[FcCH_2OH]_0} \quad (2.15)$$

При больших концентрациях ФМ оно переходит в уравнение минус первого порядка по металлокомплексу, характеризуя ниспадающую ветвь наблюдаемой экстремальной зависимости $W_{Fc^+} = f([FcCH_2OH]_0)$.

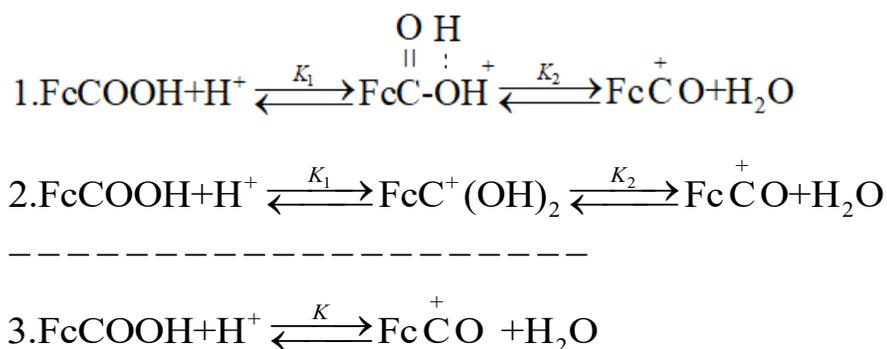
$$W_{Fc^+} = \frac{k_3[H^+]_0}{K_a[FcCH_2OH]} \quad (2.16)$$

3.2.2. Протонирование ферроценилкарбоновых кислот

Протонирование исследованных ферроценилкарбоновых кислот состава $\text{Fc}(\text{CH}_2)_x\text{COOH}$, где $x=0; 1$, приводит к образованию сначала катионов ацилия $\text{Fc}(\text{CH}_2)_x\text{C}^+\text{O}$ и далее катионов ферроцена в результате редокс-изомерии последних.

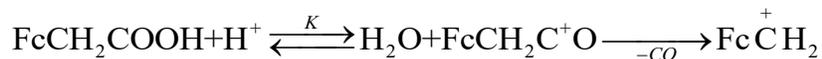
Прежде чем приступить к анализу результатов проведенных кинетических исследований, рассмотрим, каким образом происходит образование карбокатионов при протонировании $\text{Fc}(\text{CH}_2)_x\text{COOH}$. В работе [23] на примере FcCOOH методом ЯМР было установлено, что катион ацилия образуется по двум механизмам за счет возможности взаимодействия протона с гидроксильной и карбоксильной группами кислоты (схема 2.4).

Схема 2.4



Из приведенных уравнений (1) и (2) видно, что образование ацилиевого иона может происходить в результате двухстадийных процессов, связь между которыми можно выразить соотношением $K = K_1 K_2$, если рассматривать суммарный процесс (3). Это позволяет в дальнейшем ограничиться реакцией (3) при кинетическом анализе процессов, включающих наряду со стадиями образования карбокатионов, стадии их редокс-изомерии. Образование высоколабильных оксониевых ионов на первичной стадии процесса не учитывается во избежание громоздкости вывода и вида кинетических уравнений.

Все сказанное выше относится и к протонированию ФУК, хотя есть принципиальное отличие, обусловленное возможностью фрагментации ацилиевого иона $\text{FcCH}_2\text{C}^+\text{O}$, ведущей к образованию более стабильного карбокатиона $\text{Fc}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$.



В соответствии со схемой протонирования ФУК имеется реальная возможность зафиксировать образование карбокатиона $\text{Fc}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$ при протонировании ФУК по полосе поглощения с $\lambda_{\text{max}}=600$ нм, что и предполагалось сделать далее.

3.2.2.1. Протонирование ферроценилуксусной кислоты

Анализ кинетики протонирования ферроценилкарбоновых кислот целесообразно начать с ферроценилуксусной кислоты FcCH_2COOH поскольку процесс ее протонирования обнаруживает большое сходство с процессом протонирования ФМ. Это сходство заключается в том, что спектр катиона ферроценция, зафиксированный при протонировании FcCH_2COOH в диоксане с $\lambda_{\text{max}}=628$ нм (кривая 4, рис. 2.3.), аналогичен спектру катиона ферроценция, образуемому в результате редокс-изомерии карбокатиона $\text{Fc}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$ при протонировании ФМ в условиях избытка хлорной кислоты (кривая 3, рис. 2.3.). Кроме того, при смешении ФМ и ФУК с кислотой наблюдается полная аналогия в изменении окраски раствора – сначала с желтой до зеленой, характерной для $\text{Fc}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$, и далее до сине-зеленой, обусловленной образованием катиона ферроценция. Это позволяет предположить, что именно карбокатион $\text{Fc}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$ является источником образования катиона ферроценция при протонировании FcCH_2COOH , что отражено в приведенных ниже уравнениях 1 и 2 и результатах кинетического анализа схемы протонирования ФУК.



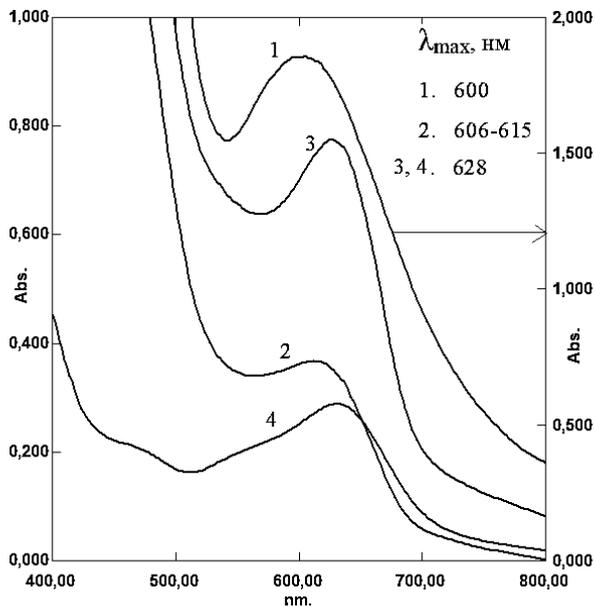


Рис. 2.3. Электронные спектры реакционных смесей: $\text{FcCH}_2\text{OH} + \text{HX}$ (1, 3), $\text{FcCH}_2\text{COOH} + \text{HX}$ (2, 4) в диоксане. 1. $C_{\text{МК}}^0 = 0,03 \text{ M}$, $C_{\text{HX}}^0 = 0,001 \text{ M}$. 2. $C^0(\text{МК}) = 0,1 \text{ M}$, $C^0(\text{HX}) = 0,001 \text{ M}$, 3, 4. $C_{\text{МК}}^0 = 0,001 \text{ M}$, $C_{\text{HX}}^0 = 0,1 \text{ M}$. $t = 15$.

В пользу этого предположения свидетельствует и тот факт, что электронные спектры раствора $\text{FcCH}_2\text{COOH} + \text{HX}$ в условиях, когда $[\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 \gg [\text{H}^+]_0$, содержат в начальный момент времени после смешения реагентов полосу поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 606\text{-}615 \text{ nm}$ (в разных опытах) (полоса 2 на рис. 2.3 с $\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$), которая смещается в длинноволновую область по мере протекания реакции до положения, свойственного полосе поглощения катиона ферроцена с $\lambda_{\text{max}} = 626\text{-}628 \text{ nm}$ (полоса 4 на рис. 2.3). Фиксируемое смещение наблюдаемой полосы поглощения и ее начальное положение говорит о том, что она является результатом наложения друг на друга полосы поглощения FcC^+H_2 с $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$, образующегося в начале реакции, и полосы поглощения катиона ферроцена с $\lambda_{\text{max}} = 628 \text{ nm}$, образующегося в результате редокс-изомерии карбокатиона на более поздних стадиях реакции. Отметим, что полоса поглощения (2) на рис. 2.3 является суперпозицией полос поглощения карбокатиона и катиона ферроцена. Полученный результат является прямым подтверждением схемы протонирования ФУК (2). Это указывает на то, что образование карбокатиона FcC^+H_2 происходит в результате фрагментации ацильного иона $\text{FcCH}_2\text{C}^+\text{O}$, образующегося при протонировании FcCH_2COOH , как показано в уравнении (2) и схеме 2.5 ниже.

Установлено, что образование катиона ферроцена при протонировании ФУК наблюдается при $[H^+]_0 \gg [FcCH_2COOH]_0$ и при $[FcCH_2COOH]_0 \gg [H^+]_0$ в отличие от протонирования ФМ, при котором карбокатион FcC^+H_2 стабилен и не склонен к редокс-изомерии при $[FcCH_2OH]_0 \gg [H^+]_0$ (рис. 2.3).

Результаты кинетических исследований свидетельствуют о том, что зависимость скорости образования катиона ферроцена от концентрации кислоты аналогична такой же зависимости при протонировании ФМ (рис. 2.4 (кривая 1)).

Зависимость скорости накопления катиона ферроцена W_{Fc^+} от концентрации ФУК в широком диапазоне её концентрации имеет экстремальный характер, как и зависимость $W_{Fc^+} = f([FcCH_2OH]_0)$ (рис. 2.2) при $[ФМ]_0 \gg [H^+]_0$, исключая редокс-изомерию карбокатиона, однако, в отличие от последней, она является не симметричной, а ассиметричной; достижение максимума скорости наблюдается при концентрации ФУК, более чем в два раза превосходящей концентрацию ФМ (см. рис. 2.2).

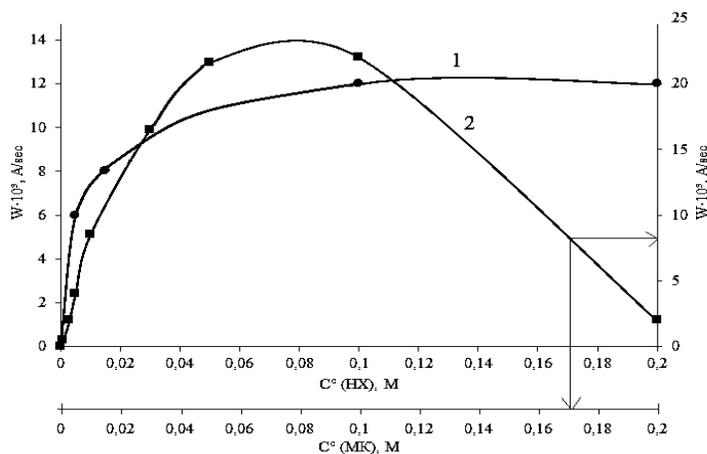
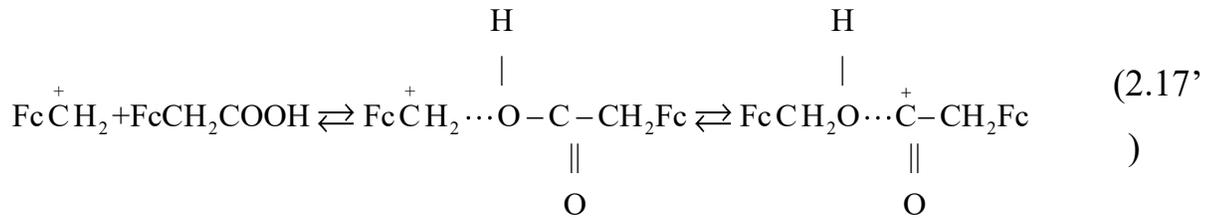
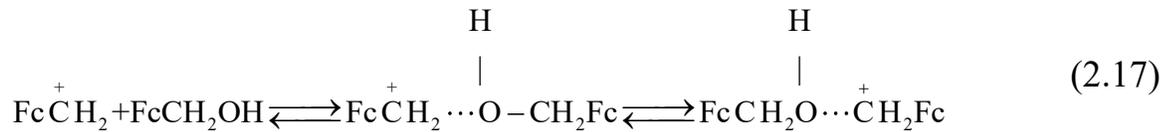


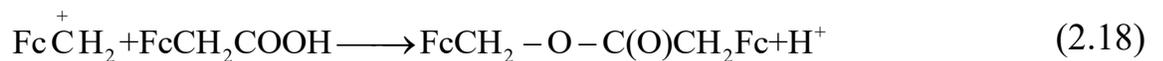
Рис. 2.4. Зависимость скорости накопления катиона ферроцена от концентрации кислоты и МК при протонировании ФУК в диоксане. 1. $C_{МК}^0 = 0,001$ М. 2. $C_{НХ}^0 = 0,001$ М.

Отметим, что сам факт редокс-изомерии FcC^+H_2 при значительном избытке ФУК относительно НХ свидетельствует о том, что полной стабилизации карбокатиона за счет координации с материнским соединением, как при протонировании ФМ, не наблюдается.

Причина такого различия становится понятной, если сравнить процессы координации FcC^+H_2 с $FcCH_2OH$ и $FcCH_2COOH$.



В случае (2.17) имеет место вырожденное равновесие двух абсолютно одинаковых структур, что приводит к максимальному выигрышу энергии и стабилизации карбокатиона FcC^+H_2 , во случае (2.17') – такового выигрыша и стабилизации нет поскольку предельные или равновесные структуры существенно отличаются между собой. Кроме того, ферроценилуксусная кислота характеризуется значительно более высокой константой кислотности, чем ферроценилметанол – $pK_a=7,9$ [7]) и $\sim 18-19$ [108] соответственно, что говорит о возможности прямого взаимодействия FcC^+H_2 с FcCH_2COOH по уравнению (2.18),



как одной из возможных причин экстремальной зависимости $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0)$.

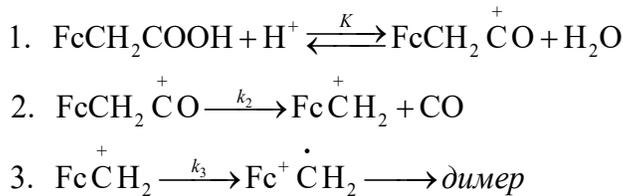
Отметим, что ранее в работах [101], [109] была установлена способность FcC^+H_2 вступать в аналогичную реакцию с ферроценилкарбоновой кислотой, которая рассматривалась как перспективный метод синтеза лекарственных препаратов на основе FcC^+H_2 .

Обращает на себя внимание, что максимальное значение скорости W_{Fc^+} на экстремальной зависимости при протонировании ФУК меньше, чем при протонировании ФМ, что вполне закономерно, если учесть выход FcC^+H_2 при протонировании ФМ, причем его достижение происходит при более низкой концентрации МК, чем во втором, что является следствием высокой скорости

связывания FcC^+H_2 ферроценилметанолом в результате его реакции с ФУК и координации с ФМ соответственно.

С учетом изложенного, рассмотрим схему протонирования FcCH_2COOH в условиях, когда $[\text{H}^+]_0 \gg [\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0$,

Схема 2.5



Как и при протонировании ФМ скорость накопления катиона ферроценция будет равна

$$W_{\text{Fc}^+} = k_3[\text{Fc}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2] \quad (2.5)$$

Баланс по концентрации ФУК имеет вид:

$$[\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 = [\text{FcCH}_2\text{COOH}] + [\text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O}] + [\text{Fc}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2] \quad (2.19)$$

Концентрацию $[\text{Fc}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2]$ найдем из условия ее стационарности,

$$\frac{d[\text{Fc}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2]}{dt} = k_2[\text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O}] - k_3[\text{Fc}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2] = 0 \quad (2.20)$$

а концентрацию $[\text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O}]$ из условия квазиравновесия стадии 1 схемы 5, т.е. через константу равновесия K

$$\begin{aligned} [\text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O}] &= \frac{([\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 - [\text{Fc}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2])[\text{H}^+]_0 K}{[\text{H}_2\text{O}] + [\text{H}^+]_0 K} = \\ &= \frac{[\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 - [\text{Fc}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2]}{\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]_0 K} + 1} \end{aligned} \quad (2.21)$$

Подставляя соотношение (2.21) в выражение (2.20) найдем концентрацию $[\text{Fc}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2]$ и далее скорость реакции

$$[\text{FcC}^+\text{H}_2] = \frac{k_2}{k_3} \frac{[\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 - [\text{FcC}^+\text{H}_2]}{\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]_0 K} + 1} = \frac{Kk_2[\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0[\text{H}^+]_0}{[\text{H}_2\text{O}]k_3 + [\text{H}^+]_0 K(k_2 + k_3)}$$

или

$$[\text{FcC}^+\text{H}_2] = \frac{\frac{k_2}{k_2 + k_3} K[\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0[\text{H}^+]_0}{\frac{k_3}{k_2 + k_3} [\text{H}_2\text{O}] + [\text{H}^+]_0 K} \quad (2.22)$$

Тогда

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{\frac{k_3 k_2}{k_2 + k_3} K[\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0[\text{H}^+]_0}{\frac{k_3}{k_2 + k_3} [\text{H}_2\text{O}] + K[\text{H}^+]_0} \quad (2.23)$$

Уравнение (2.23) подтверждает гиперболический характер полученной зависимости скорости W_{Fc^+} от концентрации кислоты на рис 2.4, т.е. скорость реакции линейно растет с ростом концентрации кислоты при небольших её значениях и стремится к предельной величине $W_{\text{Fc}^+ \max}$ при больших.

Преобразование уравнения (2.23) при $[\text{H}^+]_0 \rightarrow 0$ и $[\text{H}^+]_0 \rightarrow \infty$ приводит к уравнениям (2.24) и (2.25) соответственно,

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{k_3 K[\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0[\text{H}^+]_0}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (2.24)$$

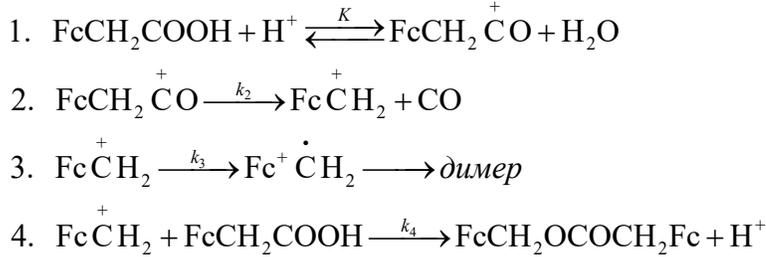
$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3} K[\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 \quad (2.25)$$

описывающих начальный и конечный участки гиперболической зависимости на рисунке 2.4.

Для того, чтобы убедиться в том, что причиной экстремальной зависимости $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0)$ при протонировании ФУК может быть реакция FcC^+H_2 с исходным соединением (уравнение (2.18)), проанализируем схему 2.6

протонирования, включающую эту реакцию, в условиях, когда $[\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 \gg [\text{HX}]_0$:

Схема 2.6



Баланс по концентрации кислоты имеет вид

$$[\text{H}^+]_0 = [\text{H}^+] + [\text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O}] + [\text{Fc}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2] \quad (2.26)$$

Концентрацию $\text{Fc}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$ найдем из условия ее стационарности

$$\frac{d[\text{Fc}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2]}{dt} = k_2[\text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O}] - k_3[\text{Fc}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2] - k_4[\text{Fc}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2][\text{FcCH}_2\text{COOH}] = 0 \quad (2.27)$$

В уравнении (2.27) обратная реакция на стадии 4 схемы 2.5 не учитывалась, принимая во внимание низкую концентрацию ее реагентов и возможность протонирования сложного эфира без образования $\text{Fc}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$.

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

$$[\text{FcCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{O}] = \frac{[\text{H}^+]_0 - [\text{Fc}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2]}{\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{K[\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0} + 1} \quad (2.28)$$

Подставляя (2.28) в уравнение (2.27) находим выражения для концентрации $\text{Fc}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$ и скорости накопления катиона ферроцена – уравнения (2.29) и (2.30) соответственно

$$[\text{Fc}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2] = \frac{Kk_2[\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0[\text{H}^+]_0}{k_3[\text{H}_2\text{O}] + (k_3K + k_4[\text{H}_2\text{O}])[\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 + k_4K[\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0^2} \quad (2.29)$$

$$W_{Fc^+} = \frac{Kk_2k_3[FcCH_2COOH]_0[H^+]_0}{k_3[H_2O] + (k_3K + k_4[H_2O])[FcCH_2COOH]_0 + k_4K[FcCH_2COOH]^2} \quad (2.30)$$

При небольших концентрациях ферроценилуксусной кислоты уравнение (2.30) трансформируется в уравнение (2.31), описывающего восходящую часть зависимости 2 на рис. 2.4.

$$W_{Fc^+.1} = \frac{Kk_2k_3[FcCH_2COOH]_0[H^+]_0}{k_3[H_2O]} \quad (2.31)$$

При $[FcCH_2COOH] \rightarrow \infty$ уравнение (2.30) принимает вид, свидетельствующий об отрицательном порядке по концентрации металлокомплекса и объясняющий нисходящую ветвь этой же зависимости на рисунке 2.4.

$$W_{Fc^+.2} = \frac{k_2k_3[FcCH_2COOH]_0[H^+]_0}{(k_3K + k_4[H_2O])[FcCH_2COOH]_0 + k_4K[FcCH_2COOH]^2} \quad (2.32)$$

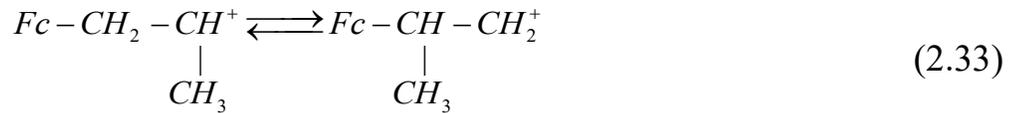
Учет координации металлокомплекса с материнским соединением приводит к схеме 2.7.

Схема 2.7

1. $FcCH_2COOH + H^+ \xrightleftharpoons{K_1} FcCH_2\overset{+}{C}O + H_2O$
2. $FcCH_2\overset{+}{C}O \xrightarrow{k_2} Fc\overset{+}{C}H_2 + CO$
3. $Fc\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{k_3} Fc^+\overset{\cdot}{C}H_2 \longrightarrow \text{димер}$
4. $Fc\overset{+}{C}H_2 + FcCH_2COOH \xrightarrow{k_4} FcCH_2OCOCH_2Fc + H^+$
5. $Fc\overset{+}{C}H_2 + FcCH_2COOH \xrightleftharpoons{K_5} Fc\overset{+}{C}H_2 \cdot FcCH_2COOH$
6. $Fc\overset{+}{C}H_2 \cdot FcCH_2COOH \xrightarrow{\beta k_3} Fc^+\overset{\cdot}{C}H_2 + FcCH_2COOH$

Вывод уравнения для зависимости $W_{Fc^+} = f([FcCH_2COOH]_0)$ с учетом всех стадий схемы 2.7 не проводится в виду ожидаемой громоздкости и самого вывода, и уравнения.

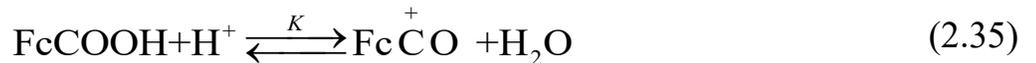
В заключение отметим, что ранее, в работе [110] было зафиксировано образование двух равновесных изомерных форм β -ферроценилкарбониевого иона,



однако редокс-изомерия этих карбокатионов и образование продуктов димеризации катион-радикалов не были зафиксированы.

3.2.3.2. Протонирование ферроценилкарбоновой кислоты

Для взаимодействия ферроценилкарбоновой кислоты (FcCOOH) с НХ в диоксане так же характерно образование катиона ферроценция. Как упоминалось выше, протонирование FcCOOH в диоксане, как и протонирование ФУК, приводит к образованию ацилиевого иона,



который в результате редокс-изомерии превращается в катион ферроценция. Об этом свидетельствует появление в электронном спектре реакционной смеси полосы поглощения с $\lambda_{max}=632$ нм, сразу после смешения реагентов (рис. 2.5).

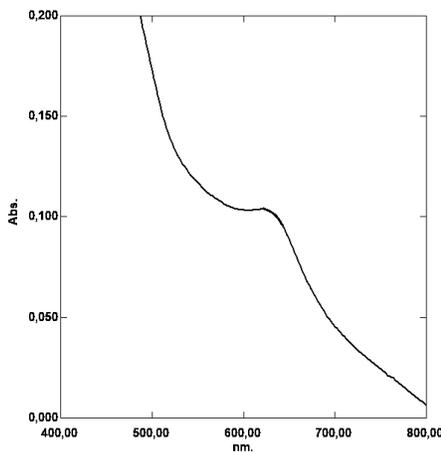


Рис. 2.5. Электронный спектр реакционной смеси при протонировании ФКК в диоксане. C^0 (МК) = 0.001 М, C^0 (НХ) = 0.1 М. $t=15$ сек

Результаты изучения кинетики накопления катиона ферроценция при протонировании ФКК представлены на рисунке 2.6.

Из приведенного рисунка видно, что при небольших концентрациях реагентов скорость реакции линейно растет с ростом их концентрации, что свидетельствует о первом порядке процесса по каждому из реагентов.

$$W_{Fc^+} = k_{эфф} [FcCOOH]_0 [H^+]_0 \quad (2.36)$$

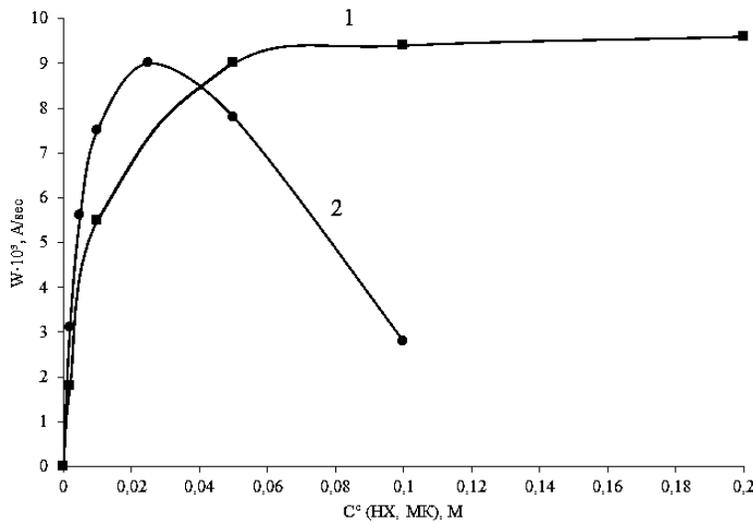


Рис. 2.6. Зависимость скорости накопления катиона ферроцена от концентрации кислоты и МК при протонировании ФКК в диоксане.

1. $C_{МК}^0 = 0,001$ М.

2. $C_{НХ}^0 = 0,001$ М.

При увеличении концентрациях кислоты НХ скорость реакции стремится к предельному значению W_{Fc^+max} , в то время как при возрастании концентрации ферроценилкарбоновой кислоты скорость реакции растет до определенного максимального значения, после чего начинает падать, причем зависимость $W_{Fc^+} = f([МК]_0)$ является ассиметричной – более полой на ниспадающей ветви. Наличие экстремума на зависимости $W_{Fc^+} = f([МК]_0)$, как упоминалось выше, свидетельствует о том, что увеличение концентрации металлокомплекса относительно заданной концентрации НХ приводит к ингибированию процесса, которое может быть результатом частичной или полной дезактивации карбокатиона за счет образования донорно-акцепторного комплекса $FcC^+O \cdot FcCOOH$ со свободной молекулой ФКК, если МК взят в избытке.

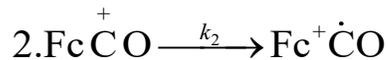
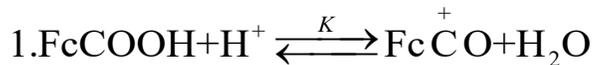
Различие в симметрии полученных зависимостей $W_{Fc^+} = f([МК]_0)$ для ФМ, ФУК и ФКК свидетельствует о разной степени стабилизации карбокатионов в координационных комплексах $FcC^+H_2 \cdot FcCH_2OH$, $FcC^+H_2 \cdot FcCH_2COOH$ и $FcC^+O \cdot FcCOOH$ по причине различий в донорных и акцепторных свойствах взаимодействующих партнеров и их стерической расположенности к взаимодействию, а так же возможности их существования в виде вырожденного

равновесия двух структур, как это предполагается для комплекса $FcC^+H_2 \cdot FcCH_2OH$ [99] 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 ФКК.

Как и при протонировании $FcCH_2OH$ и $FcCH_2COOH$, рассмотрим схемы 2.8 и 2.9 протонирования ферроценилкарбоновой кислоты при разных соотношениях начальных концентраций МК и НХ, анализ которых позволил бы объяснить экспериментально установленные зависимости $W_{Fc^+} = f([H^+]_0)$ и $W_{Fc^+} = f([FcCOOH]_0)$.

1. $[HX]_0 \gg [FcCOOH]_0$

Схема 2.8



Координация FcC^+O с $FcCOOH$ не учитывается. Анализ схемы приводит к следующему уравнению для скорости образования катиона ферроценция. Вывод уравнения, его вид, предельные формы и выводы аналогичны приведенному выше для ферроценилметанола:

В соответствии со схемой, скорость накопления катиона ферроценция будет равна:

$$W_{Fc^+} = \frac{k_2 K [FcCOOH]_0 [H^+]}{[H_2O] + K [H^+]} \quad (2.37)$$

Предельные формы уравнения (2.37) при $[H^+] \rightarrow 0$ и при $[H^+] \rightarrow \infty$ соответственно:

$$W_{Fc^+} = \frac{k_2 K [FcCOOH]_0 [H^+]}{[H_2O]} \quad (2.38)$$

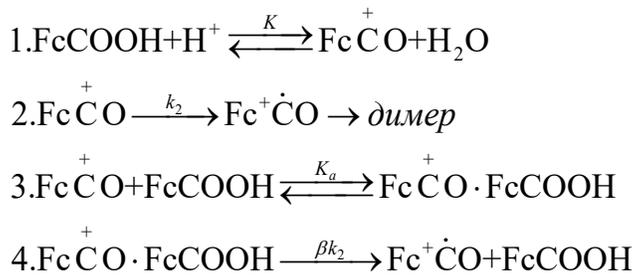
$$W_{Fc^+} = k_2 [FcCOOH]_0 = W_{\max Fc^+} \quad (2.39)$$

Уравнение (2.39), как и уравнение (2.11) для ФМ и (2.25) для ФУК говорят о возможности 100 % выхода ферроценилкарбениевого иона при достаточно больших концентрациях кислоты, что и обеспечивает максимальную скорость образования катиона ферроцена, значение которой определяется концентрациями реагентов.

$$2.[FcCOOH]_0 \gg [H^+]_0.$$

При избытке ФКК в схеме 2.9 процесса ее протонирования необходимо учитывать стадию образования комплекса $FcC^+O \cdot FcCOOH$ и возможность его превращения в катион ферроцена, принимая во внимание ассиметричный вид зависимости $W_{Fc^+} = f([FcCOOH]_0)$, приведенной на рис. 2.6. Это говорит о необходимости учета коэффициента β при выводе кинетического уравнения реакции

Схема 2.9



В соответствии со схемой 2.9, скорость образования катиона ферроцена будет равна

$$\begin{aligned} W_{Fc^+} &= k_2[FcC^+O] + \beta k_2[FcC^+O \cdot FcCOOH] = \\ &= k_2 \frac{K[FcCOOH]_0[H^+]}{[H_2O]} + \beta k_2 \frac{KK_a[FcCOOH]_0^2[H^+]}{[H_2O]} \end{aligned} \quad (2.40)$$

Выражение материального баланса по концентрации кислоты H^+ будет иметь вид:

$$\begin{aligned} [H^+]_0 &= [H^+] + [FcC^+O] + [FcC^+O \cdot FcCOOH] = \\ &= [H^+] + \frac{K[FcCOOH]_0[H^+]}{[H_2O]} + \frac{KK_a[FcCOOH]_0^2[H^+]}{[H_2O]} = \end{aligned} \quad (2.41)$$

$$=[\text{H}^+] \left(1 + \frac{K[\text{FcCOOH}]_0}{[\text{H}_2\text{O}]} + \frac{KK_a[\text{FcCOOH}]_0^2}{[\text{H}_2\text{O}]} \right)$$

Отсюда текущая концентрация $[\text{H}^+]$ будет равна

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{H}^+]_0}{\left(1 + \frac{K[\text{FcCOOH}]_0}{[\text{H}_2\text{O}]} + \frac{KK_a[\text{FcCOOH}]_0^2}{[\text{H}_2\text{O}]} \right)} \quad (2.42)$$

Подставляя выражение для $[\text{H}^+]$ в уравнение (2.40) получили уравнение для скорости образования катиона ферроцена при протонировании FcCOOH , выраженное через начальные концентрации реагентов

$$\begin{aligned} W_{\text{Fc}^+} &= \frac{k_2 K[\text{FcCOOH}]_0 [\text{H}^+]_0 + \beta k_2 K K_a [\text{FcCOOH}]_0^2 [\text{H}^+]_0}{[\text{H}_2\text{O}] + K[\text{FcCOOH}]_0 + K K_a [\text{FcCOOH}]_0^2} = \\ &= \frac{k_2 K[\text{FcCOOH}]_0 [\text{H}^+]_0 (1 + \beta K_a [\text{FcCOOH}]_0)}{[\text{H}_2\text{O}] + K[\text{FcCOOH}]_0 + K K_a [\text{FcCOOH}]_0^2} \end{aligned} \quad (2.43)$$

При уменьшении и увеличении концентрациях МК уравнение (2.43) трансформируется в уравнения (2.44) и (2.45) соответственно

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{k_2 K[\text{FcCOOH}]_0 [\text{H}^+]_0}{[\text{H}_2\text{O}] + K[\text{FcCOOH}]_0} \quad (2.44)$$

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{(k_2 + \beta k_2 K_a [\text{FcCOOH}]_0) [\text{H}^+]_0}{K_a [\text{FcCOOH}]_0} \quad (2.45)$$

описывающие восходящую и нисходящую ветви установленной зависимости $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{FcCOOH}]_0)$. Нисходящая ветвь выражена тем круче, чем больше значение K_a .

3.2.4. Протонирование ацетилферроцена и 1,1'-диацетилферроцена

В продолжение исследования процессов протонирования производных ферроцена хлорной кислотой в органических растворителях в данной части работы мы изучили особенности протонирования ацетилферроцена (FcCOCH_3) и 1,1'-диацетилферроцена ($\text{Fc}(\text{COCH}_3)_2$). Выбор этих соединений в качестве объектов исследования был обусловлен, прежде всего, ожидаемой отличиям в особенностях их протонирования от ранее изученных производных ферроцена (ФМ, ФУК, ФКК),

которое должно наблюдаться как следствие различной природы функциональных групп заместителей в сравниваемых металлокомплексах и их количества, проявляющихся в их свойствах.

3.2.4.1. Протонирование ацетилферроцена

Карбокатион $\text{FcC}^+(\text{OH})\text{R}$ при протонировании ацетилферроцена FcCOCH_3 был зафиксирован по полосе поглощения с $\lambda_{\text{max}} \approx 625$ нм (рис. 2.7).

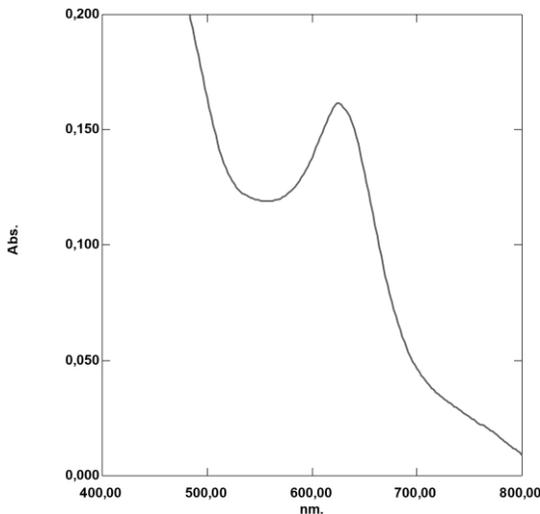


Рис. 2.7. Электронный спектр
реакционной смеси при протонировании
АФ. C^0 (МК) = 0.001 М,
 C^0 (НХ) = 0.1 М.

Несмотря на отличие в свойствах ацетильной и карбоксильной групп, зависимости скорости накопления катиона ферроцена при протонировании АФ от концентрации реагентов имеют вид, аналогичный ранее полученным зависимостям для ФКК, т.е. экстремальную ассиметричную зависимость $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{FcCOCH}_3]_0)$ и гиперболическую зависимость $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{H}^+]_0)$ (рис. 2.8). Отличие проявляется в характере экстремальных зависимостей, а именно в большей протяженности ниспадающей ветви у FcCOCH_3 по сравнению с FcCOOH , что связано с различием в степени стабилизации соответствующих карбокатионов при их координации с материнским соединением и их способности к редокс-изомерии, характеризуемой значением коэффициента β .

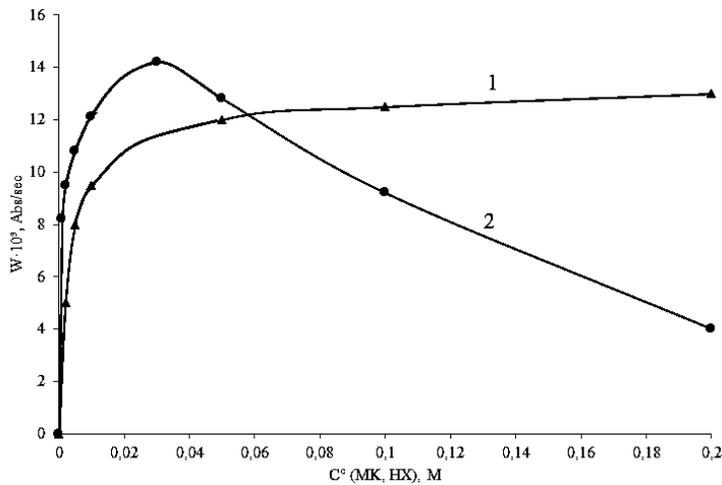
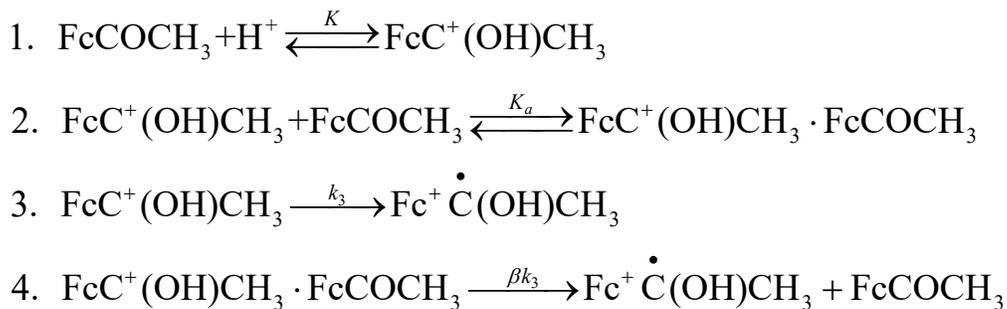


Рис. 2.8. Зависимость скорости накопления катиона ферроцена от концентрации кислоты и МК при протонировании АФ в диоксане. 1. $C_{МК}^0 = 0,001$ М. 2. $C_{НХ}^0 = 0,001$ М.

Это говорит о необходимости учета в схеме процесса протонирования АФ стадий его координации с карбокатионом при $[FcCOCH_3]_0 \gg [H^+]_0$, что отражено в схеме 2.10.

Схема 2.10



Общий анализ схемы 2.10 аналогичен приведенному для ФКК. При $[НХ]_0 \gg [FcCOCH_3]_0$ стадии 2, 4 не учитываются и схема становится полностью идентична схеме 2.8 для протонирования ФКК.

$$W_{Fc^+} = k_3 [FcC^+(OH)CH_3] = k_3 K [FcCOCH_3] [H^+]_0 \quad (2.46)$$

Естественно, что и выражение для скорости реакции будет практически идентично уравнениям (2.9) и (2.37).

$$[FcCOCH_3] = \frac{[FcCOCH_3]_0}{1 + K[H^+]_0} \quad (2.47)$$

$$W_{Fc^+} = \frac{k_3 K [FcCOCH_3]_0 [H^+]_0}{1 + K [H^+]_0} \quad (2.48)$$

за исключением того, что в знаменателе уравнения (2.48) стоит не концентрация воды, а единица.

Предельные виды уравнения (2.48) при малых и больших концентрациях кислоты, отражающие полный вид зависимости $W_{Fc^+} = f([H^+]_0)$ на рис. 2.8, приведены ниже.

$$W_{Fc^+} = k_3 K [FcCOCH_3]_0 [H^+]_0 \quad (2.49)$$

$$W_{Fc^+} = k_3 [FcCOCH_3]_0 = W_{\max Fc^+} \quad (2.50)$$

При $[FcCOCH_3]_0 \gg [H^+]_0$ схема 2.10 аналогична схеме 2.9, что говорит о необходимости учета редокс-изомерии не только свободного карбокатиона, но и координированного с исходным МК. В этих условиях выражение для скорости протонирования АФ будет аналогично уравнению (2.40) для протонирования ФКК:

$$\begin{aligned} W_{Fc^+} &= k_3 [FcC^+(OH)CH_3] + \beta k_3 [FcC^+(OH)CH_3 \cdot FcCOCH_3] = \\ &= k_3 K [FcCOCH_3]_0 [H^+] + \beta k_3 K K_a [FcCOCH_3]_0^2 [H^+] = \\ &= (k_3 + \beta k_3 K_a [FcCOCH_3]_0) K [FcCOCH_3]_0 [H^+] \end{aligned} \quad (2.51)$$

Текущую концентрацию H^+ в уравнении (2.51) найдем из баланса по его концентрации

$$\begin{aligned} [H^+]_0 &= [H^+] + [FcC^+(OH)CH_3] + [FcC^+(OH)CH_3 \cdot FcCOCH_3] = \\ &= [H^+] + K [FcCOCH_3]_0 [H^+] + K K_a [FcCOCH_3]_0^2 [H^+] = \\ &= [H^+] (1 + K [FcCOCH_3]_0 + K K_a [FcCOCH_3]_0^2) \end{aligned} \quad (2.52)$$

$$[H^+] = \frac{[H^+]_0}{1 + K [FcCOCH_3]_0 + K K_a [FcCOCH_3]_0^2} \quad (2.53)$$

После подстановки уравнения (2.53) в уравнение (2.51), оно преобразуется в уравнение (2.54), имеющее тот же вид, что и уравнение (2.43) для ФКК, но с разными значениями констант скоростей, равновесия и β .

$$W_{Fc^+} = \frac{(k_3 + \beta k_3 K_a [FcCOCH_3]_0) [H^+]_0 K [FcCOCH_3]_0}{1 + K [FcCOCH_3]_0 + K K_a [FcCOCH_3]_0^2} \quad (2.54)$$

Предельные выражения уравнения (2.54) при низких и высоких значениях концентрации АФ, описывающие восходящую и нисходящую ветви экстремальной зависимости $W_{Fc^+} = f([FcCOCH_3]_0)$ соответственно имеют вид:

$$W_{Fc^+} = \frac{k_3 K [FcCOCH_3]_0 [H^+]_0}{1 + K [FcCOCH_3]_0} \quad (2.55)$$

$$W_{Fc^+} = \frac{(k_3 + \beta k_3 K_a [FcCOCH_3]_0) [H^+]_0}{K_a [FcCOCH_3]_0} \quad (2.56)$$

Полученные кинетические уравнения для АФ, если сравнить их с уравнениями, описывающими процессы протонирования ФМ и ФКК, говорят о наличии общих кинетических закономерностей в протекании процессов при том, что имеются и некоторые отличия, связанные с различной природой заместителей в них. Протонирование ФУК имеет свои особенности, обусловленные фрагментацией первично образующегося карбокатиона.

3.2.4.2. Протонирование 1,1'-диацетилферроцена

При протонировании 1,1'-диацетилферроцена ($Fc(COCH_3)_2$) следует ожидать существенное отличие в кинетических закономерностях этого процесса от установленных для протонирования ацетилферроцена, если учесть, что при его протонировании возможно образование моно- и диферроценилкарбениевых ионов и их взаимодействие либо со свободной ацетильной группой, либо между собой соответственно. Последнее было показано в работе [110].

Установлено, что при смешении 1,1'-диацетилферроцена с кислотой в диоксане фиксируется полоса поглощения катиона ферроцена фиксируется на $\lambda_{max} = 648$ нм при любой концентрации кислоты (рис. 2.9).

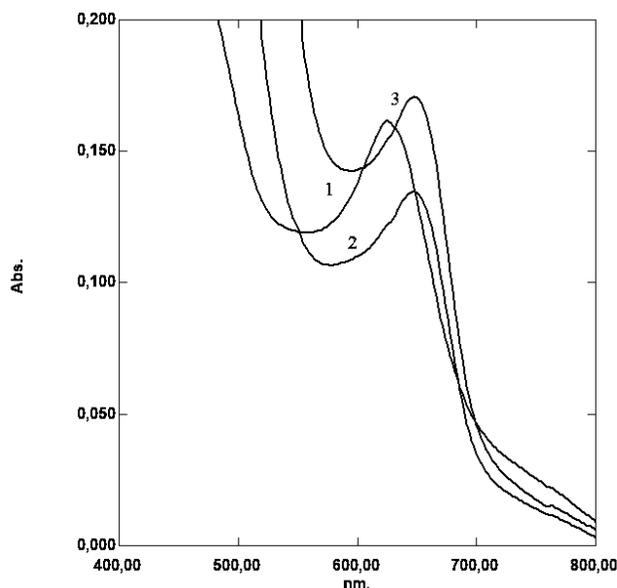


Рис. 2.9. Электронный спектр реакционной смеси при протонировании АФ (1) и ДАФ (2, 3) в диоксане.
 1, 2. $C^0(\text{МК}) = 0.001 \text{ М}$,
 $C^0(\text{НХ}) = 0.1 \text{ М}$.
 3. $C^0(\text{МК}) = 0.003 \text{ М}$,
 $C^0(\text{НХ}) = 0.3 \text{ М}$. $t=15 \text{ сек}$.

Закономерность влияния природы растворителей на скорость образования катиона ферроцена, установленная ранее для протонирования других производных, остается неизменной и для протонирования ДАФ, т.е. скорость реакции падает в ряду: $\text{Diox} \gg \text{EtOH} \geq \text{MeCN} \approx \text{DMFA} \approx \text{DMSO}$.

Результаты изучения кинетики накопления катиона ферроцена при протонировании ДАФ в условиях $[\text{НХ}]_0 \gg [\text{МК}]_0$ говорят об экстремальной и ассиметричной по форме зависимости $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{H}^+]_0)$ (рис. 2.10), в отличие от ранее рассмотренных при протонировании монозамещенных соединений ферроцена. Причина такой, не наблюдавшейся при протонировании других МК, аномалии заключается, по всей видимости, в том, что при увеличении концентрации кислоты в ДАФ последовательно протонируются сначала одна, потом другая ацетильные группы, а образующийся при этом дикарбокатион уже мало склонен к редокс-изомерии вследствие значительного возрастания потенциала ионизации атома железа и, соответственно, стандартного редокс-потенциала комплекса. В пользу этого говорит уже отмечавшийся факт, что в электронном спектре реакционной смеси фиксируется полоса поглощения только одного катиона ферроцена с $\lambda_{\text{max}} = 648 \text{ нм}$ при любой, но не слишком высокой, концентрации кислоты.

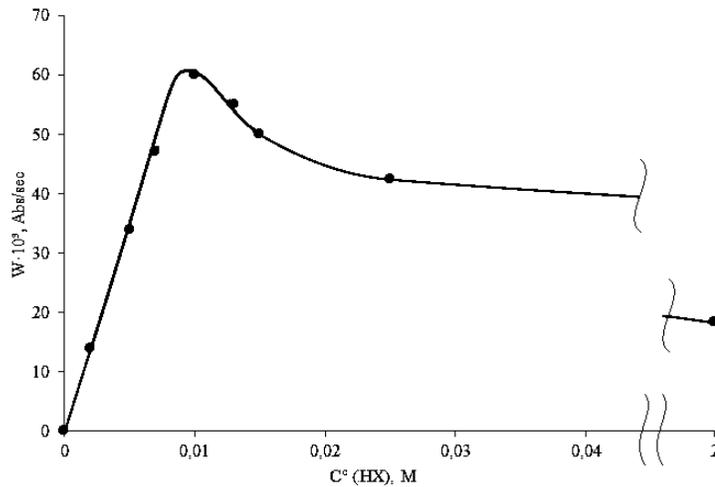
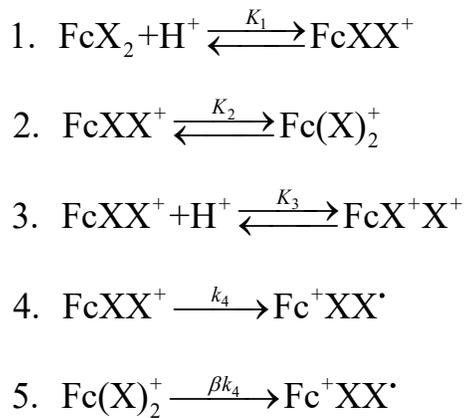


Рис. 2.10. Зависимость скорости накопления катиона ферроцена от концентрации кислоты при протонировании ДАФ в диоксане.
 $C_{MK}^0 = 0,001 \text{ M}$

Это отражено в схеме 2.11, включающей стадии последовательного протонирования обеих ацетильных групп, которое приводит к образованию дикарбокатиона, неспособного к редокс-изомерии. Для удобства написания и описания схемы введем обозначение $\text{Fc}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2 \equiv \text{FcX}_2$.

Схема 2.11



Стадия 2 схемы 2.11 учитывает возможность взаимодействия образовавшегося карбокатиона с атомом кислорода второй ацетильной группы, приводящее к его стабилизации, но способного, тем не менее, 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 $W_{Fc^+} = f([H^+]_0)$, представленную на рис. 2.10.

В соответствии со схемой

$$\begin{aligned} W_{Fc^+} &= k_4[FcXX^+] + \beta k_4 Fc(X)_2^+ = k_4[FcXX^+] + \beta k_4 K_2 [FcXX^+] = [FcXX^+](k_4 + \beta k_4 K_2) = \\ &= K_1 [FcX_2] [H^+] (k_4 + \beta k_4 K_2) \end{aligned} \quad (2.57)$$

где $0 < \beta < 1$, поскольку карбокатион $Fc(X)_2^+$ менее активен, чем $FcXX^+$.

Выражение для материального баланса по концентрации ДАФ может быть представлено соотношением (2.58).

$$\begin{aligned} [FcX_2]_0 &= [FcX_2] + [FcXX^+] + [Fc(X)_2^+] + [FcX^+X^+] \\ &= [FcX_2] + K_1 [FcX_2] [H^+] + K_1 K_2 [FcX_2] [H^+] + K_1 K_3 [FcX_2] [H^+]^2 \\ &= [FcX_2] \left(1 + (K_1 + K_1 K_2) [H^+] + K_1 K_3 [H^+]^2 \right) \end{aligned} \quad (2.58)$$

Используя это соотношение, найдем выражение для текущей концентрации FcX_2

$$[FcX_2] = \frac{[FcX_2]_0}{1 + K_1 [H^+] + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_3 [H^+]^2} \quad (2.59)$$

Подставляя его в уравнение (2.57), получим уравнение (2.60) зависимости скорости накопления катиона ферроцена $Fc^+ \dot{C}(\text{OH})\text{CH}_3(\text{COCH}_3)$ при изменении концентрации кислоты в широком диапазоне.

$$W_{Fc^+} = \frac{(k_4 + \beta k_4 K_2) K_1 [H^+]_0 [Fc(\text{COCH}_3)_2]_0}{1 + (K_1 + K_1 K_2) [H^+]_0 + K_1 K_3 [H^+]_0^2} \quad (2.60)$$

Из уравнения (2.60) следует, что при низких концентрациях кислоты скорость реакции будет линейно увеличиваться с ростом последней, при высоких – закономерно уменьшаться после достижения максимума – уравнения (2.61) и (2.62) соответственно.

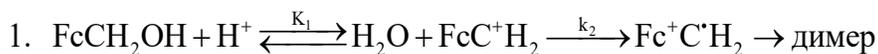
$$W_{Fc^+} = (k_4 + \beta k_4 K_2) K_1 [Fc(\text{COCH}_3)_2]_0 [H^+]_0 \quad (2.61)$$

$$W_{Fc^+} = \frac{(k_4 + \beta k_4 K_2)[Fc(COCH_3)_2]_0}{K_3[H^+]_0} \quad (2.62)$$

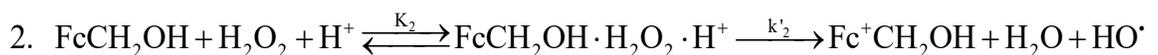
На основании вышеизложенного, можно сделать вывод, что редокс-изомерия карбокатионов, образующихся при протонировании производных ферроцена с различными функциональными группами, является одним из фундаментальных свойств ферроцена, подчиняющимся определенным кинетическим закономерностям. С высокой степенью вероятности можно ожидать, что эти закономерности в том или ином виде будут проявляться при окислении производных ферроцена окислительными системами, содержащими кислоту, и это проявление будет зависеть от природы растворителя, в чем можно убедиться при исследовании процессов, протекающих в системе $МК + НХ + Ох$ ($Ох$ – окислитель), который приводится в следующих разделах работы.

3.3. Протонирование функциональных производных ферроцена как специфический механизм их окисления ионом водорода

Как было показано выше, протонирование МК по своему конечному результату т.е. образованию катиона ферроцена, ничем не отличается от их бимолекулярного или тримолекулярного (в присутствии НХ) взаимодействия с окислителями различной природы. Вполне естественно, что и скорость образования катиона ферроцена в обоих случаях пропорциональна концентрации МК, в приведенном примере это $FcCH_2OH$, и концентрации кислоты (1) или окислителя (2), например H_2O_2 , соответственно.



$$W_{Fc^+.1} = k_2 [FcC^+H_2] = \frac{k_2 K_1 [FcCH_2OH]_0 [H^+]_0}{[H_2O]}$$

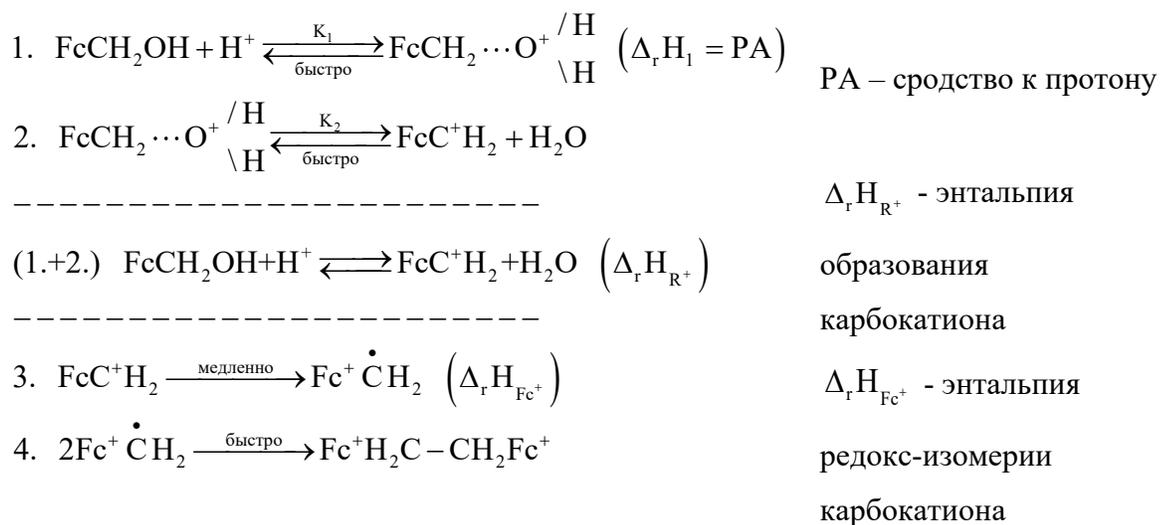


$$W_{\text{Fc}^{+2}} = k'_{-2} K_2 [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 [\text{H}^+]_0 [\text{H}_2\text{O}_2]_0$$

Это позволяет говорить о протонировании функциональных производных ферроцена формально, как о специфическом механизме их окисления ионом водорода, отличительная особенность которого заключается в следующем:

1) Ион водорода выступает не в роли одноэлектронного окислителя и не восстанавливается до молекулярного, что по определению невозможно, поскольку его стандартный редокс-потенциал ($\varphi^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ В}$) существенно ниже, чем потенциал любого из функциональных производных ферроцена ($\varphi^0_{\text{Fc}^+/\text{Fc}^0} > 0.6 \text{ В}$ [105], [111]), а является акцептором электронной пары атома кислорода заместителя в МК и входит в дальнейшем в состав одного из продуктов реакции, карбокатиона или воды. Это обуславливает различие в природе реакционных центров в реакциях (1) и (2) и в их механизмах. Если реакция (2) является по сути дела двухстадийным процессом, включающим образование координационного комплекса реагентов с участием ВЗМО атома железа и его последующее превращение в продукты реакции, то механизм реакции (1) – четырехстадийный процесс, включающий в качестве его первичной стадии образование оксониевого иона (схема 3.1).

Схема 3.1



Стадия (1) вообще характерна для спиртов [1]. Что касается иона оксония $\text{FcCH}_2\text{O}^+\text{H}_2$, то он был зафиксирован методом ЯМР при протонировании FcCH_2OH ($\text{FSO}_3\text{H} - \text{SO}_2\text{ClF} / \text{SO}_2$ (ж.) в работе [107].

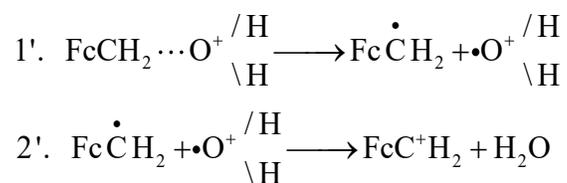
Следуя логике схемы, становится понятным, что именно стадия 1 схемы 3.1 является ключевой в этом процессе, поскольку именно она определяет возможность протекания стадии 2, т.е. образование карбокатиона, а, следовательно, и конечный результат всего процесса, поскольку образование оксониевого иона протекает с выделением значительного количества энергии вследствие высокого сродства к протону функциональных групп, входящих в состав органических соединений и МК (таблица 3), которое даже выше, чем сродство воды, равное 170 ккал/моль [105], [111].

Таблица 3

Сродство к протону

Молекула	РА (кДж/моль)	РА (ккал/моль)	РА (эВ)	Источники
Фенилметилкетон	861,90	206	8,93	[112]
Бензальдегид	842,00	201	8,72	[113]
Вода	688,98	170	7,14	[114]
Этанол	803,33	192	8,33	[114]
Уксусная кислота	769,86	184	8,00	[111]
Пропановая кислота	794,96	190	8,26	[111]

Эта избыточная энергия компенсирует в дальнейшем затраты энергии на гомолиз связи связи С-О в оксониевом ионе ($D_{\text{C-O}} \approx 80-90$ ккал/моль) и далее её гетеролиз, обусловленный переносом электрона от ферроценилметильного радикала к катион-радикалу $\bullet\text{OH}_2^+$, что приводит к образованию ферроценилкарбениевого иона и воды.



Энергетика этого процесса определяется энергией разрыва связи $\text{D}_{\text{C-O}}$, потенциалом ионизации I радикала FcC^+H_2 и сродством к электрону EA катион-радикала H_2O^+ и сольватирующими свойствами растворителя. Таким образом энтальпия реакции (2) в растворе $\Delta_r \text{H}_{\text{R}^+}^{\text{S}}$, как и реакции гетеролиза любой другой связи [7], будет равна

$$\Delta_r \text{H}_{\text{R}^+}^{\text{S}} = \text{D}_{\text{C-O}} + I_{-\text{C}=\dot{\cdot}} - \text{EA}_{\cdot\text{OH}_2} + \Delta_{\text{solv}} \text{H},$$

где первые три слагаемых характеризуют энтальпию образования карбокатионов в газовой фазе $\Delta_r \text{H}_{\text{R}^+}^{\text{g}}$, которая существенно больше нуля (см. п. 1.2.1, табл. 1).

При компенсации $\text{D}_{\text{C-O}}$ избыточной энергией оксониевого иона слагаемым для $\Delta_r \text{H}_{\text{R}^+}^{\text{S}}$ можно пренебречь, а учитывая, что $\Delta_{\text{solv}} \text{H} < 0$, становится очевидным, что энтальпия образования карбониевого иона становится отрицательной величиной.

$$\Delta_r \text{H}_{\text{R}^+} \approx \left(I_{-\text{C}=\dot{\cdot}} - \text{EA}_{\cdot\text{OH}_2} + \Delta_{\text{solv}} \text{H} \right) < 0$$

Это подтверждается данными калориметрических измерений величины $\Delta_r \text{H}_{\text{R}^+}$, приведенных в таблице 4 [115], и работы [23], в которой методом ЯМР-спектроскопии было показано, что равновесие в реакции



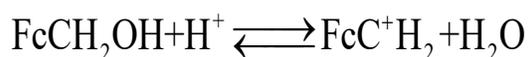
практически полностью сдвигается в сторону исходных реагентов при повышении температуры реакции от -100 °C до 20 °C (растворитель SO_2).

Таблица 4

Относительные теплоты образования¹ $\Delta_r H_{R^+}$ некоторых ферроценилкарбениевых катионов в 96.1%-ной серной кислоте

Источник карбокатиона	$-\Delta_r H_{R^+}$, ккал/моль
FcCH ₂ OH	29,6±0,5
FcCH(CH ₃)OH	28,6±0,1
FcCPh ₂ OH	30,0±1,0
Fc ₂ CHOH	51,7±1,6
FcCHO	15,8±0,6
FcCOCH ₃	15,4±0,6
FcCOPh	13,0±0,3

Потери энтропии на стадии 1 схемы 3.1 компенсируются ее возрастанием на стадии 2. В растворе протеканию реакции (1.2) способствует внутренняя и внешняя стабилизация карбокатиона, обусловленная его специфической сольватацией (исключающей химическую реакцию с растворителем, как это имеет место в случае EtOH, ДМФА, ДМСО (см. п. 3.1.)) и неспецифической, и протонирование H₂O. Это позволяет говорить о том, что суммарный процесс образования карбокатиона, включающий стадии 1 и 2,



является самопроизвольным т.е. характеризуется значением $\Delta_r G_{\Sigma}^0 < 0$ (при $\Delta_r S_{R^+} \approx 0$, $\Delta_r G_{\Sigma}^0 = \Delta_r H_{R^+} - T\Delta_r S_{R^+} \approx \Delta_r H_{R^+} < 0$). В пользу этого говорит высокая скорость образования катиона ферроцена при комнатной температуре при

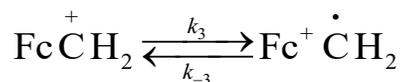
¹ Определены относительно CCl₄

протонировании МК и отрицательные значения энтальпии реакции, приведенные выше.

Все сказанное справедливо по отношению к протонированию ферроценкарбоновых кислот и протонированию ацетил- и формил- ферроценов, сопровождающегося гетеролизом π -связи в карбонильной группе.

Поскольку редокс-изомерия ферроценилкарбениевого иона является по сути дела путем к его стабилизации, как и изомерия органических карбокатионов (приводящая к образованию вторичных и третичных карбокатионов из первичных) т.е. переходом молекулы из состояния с более высокой энергией в состояние с более низкой энергией, то априори она тоже является самопроизвольной и должна сопровождаться выделением энергии, т.е. $\Delta_r G_{Fc^+}^e$ этой стадии меньше нуля. Так как без большой ошибки можно принять, что изменение энтропии при внутримолекулярном переносе электрона $\Delta_r S_{Fc^+}^e \approx 0$, то $\Delta_r G_{Fc^+}^e = \Delta_r H_{Fc^+}^e - T\Delta_r S_{Fc^+}^e \approx \Delta_r H_{Fc^+}^e < 0$.

При рассмотрении механизма превращения карбокатиона в продукт сдвигания неизбежно возникает вопрос об обратимости стадии редокс-изомерии карбокатиона, имеющей принципиальное значение. В приведенной схеме 3.1, равно как и в других схемах процессов, априори принимается необратимость стадии (3) на основании высоких скоростей образования катиона ферроцена в мягких условиях. Приближенно оценить обратимость стадии редокс-изомерии FcC^+H_2 (3)



можно, если в качестве меры обратимости процесса рассматривать величину отношения констант скоростей прямой k_3 и обратной k_{-3} реакций, которая, в свою очередь, связана со значением $\Delta_r G_{Fc^+}^e$ процесса в соответствии с уравнением изотермы:

$$\frac{k_3}{k_{-3}} = e^{-\frac{\Delta_r G_{Fc^+}^e}{RT}} \quad (3.1)$$

которое при $\Delta_r S_{Fc^+}^e \approx 0$ преобразуется в уравнение (3.2),

$$\frac{k_3}{k_{-3}} = e^{-\frac{\Delta_r H_{Fc^+}^e}{RT}} = e^{-\frac{(E_2 - E_1)}{RT}} \quad (3.2)$$

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 или необратимость.

Значение $\Delta_r H_{Fc^+}^e$ в газовой фазе можно рассчитать по значениям потенциалов ионизации атома Fe в молекуле FcC^+H_2 и углеродцентрированного радикала \dot{C}^- в молекуле $Fc^+C^{\cdot}H_2$, при условии, что удастся определить эти потенциалы.

$$\Delta_r H_{Fc^+}^e = I_{Fe} - I_{\dot{C}^-} \quad (3.3)$$

Для приближенной оценки $\Delta_r H_{Fc^+}^e$ можно сравнить потенциалы ионизации для модельной системы FcC_2H_5 и $PhC^{\cdot}H_2$, равные 155,4 ккал/моль [111] и 178,9 ккал/моль [7] соответственно

$$\Delta_r H_{Fc^+}^e \approx 155,4 - 178,9 = -23,5 \text{ ккал/моль}$$

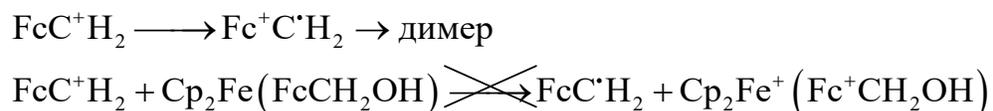
В растворе необходимо учитывать сольватацию карбокатиона и катион радикала. Даже если значение $\Delta_r H_{Fc^+}^e$ для реального процесса существенно ниже по абсолютной величине, чем полученное на модельной системе и составляет величину примерно – 15 ккал/моль, то отношение констант скоростей k_3/k_{-3} будет равно:

$$\frac{k_3}{k_{-3}} = e^{\frac{62760}{2,3 \cdot 296 \cdot 8,314}} = 10^{11,1} = 1,26 \cdot 10^{11}$$

Это позволяет говорить о том, что равновесие в реакции (3) в значительной степени, если не полностью, смещено в сторону образования катион-радикала $\text{Fc}^+\text{C}^{\cdot}\text{H}_2$, чему способствует и его последующая мгновенная рекомбинация, приводящая к образованию продуктов сдвивания. В работе [23], где говорится о возможности существования карбокатиона $\text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3$ в виде резонансной структуры $\text{Fc}^+\text{C}^{\cdot}(\text{OH})\text{CH}_3$, отмечается, что вес последней существенно выше веса первой по причине более низкого потенциала ионизации атома железа по сравнению с потенциалом ионизации атома углерода.

2) Другое отличие сравниваемых процессов (1) и (2) заключается в противоположном влиянии неспецифической сольватации реагентов на скорость образования катиона ферроцена при окислении МК и его протонировании. Реакция (2) ускоряется при увеличении диэлектрической проницаемости растворителя, реакция (1) замедляется (см. п. 3.1.).

3) Редокс-изомерия ферроценилкарбениевого иона представляет идеальный случай для проявления эффекта сближения и ориентации, если сравнивать наблюдаемую высокую скорость образования катиона ферроцена в результате редокс-изомерии карбокатиона и отсутствие бимолекулярной окислительной реакции карбокатиона с ферроценом или с его производными, которая приводила бы к образованию катиона ферроцена.



Суть этого эффекта заключается в том, что в случае бимолекулярного окисления МК карбокатионом или любым другим окислителем должна «наблюдаться» значительная потеря энтропии активации реакции ΔS^\ddagger (до -40 э.е. в подобных

реакциях [106]), за счет потери поступательных и вращательных степеней свободы реагентов при образовании активированного комплекса, что влечет за собой увеличение свободной энергии активации реакции ΔG^\ddagger на $10 \div 12$ ккал/моль при 300 К ($\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$, $T\Delta S^\ddagger = 300 \cdot (-40) = -12000$ ккал/моль) и, как следствие этого, уменьшение её скорости на 8-9 порядков. При редокс-изомерии FcC^+H_2 , т.е. внутримолекулярном окислении ферроценильного фрагмента карбокатионом такие потери энтропии активации отсутствуют, поскольку реакционные центры уже сближены и сориентированы относительно друг друга, и потери энтропии активации отсутствуют ($\Delta S^\ddagger = 0$), что естественно способствует снижению свободной энергии активации реакции ΔG^\ddagger на указанную выше величину и, как следствие этого, высокой скорости реакции. Естественно, что сказанное выше справедливо для редокс-изомерии и других карбокатионов - FcC^+O , $\text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3$ и др.

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, что можно объяснить образованием двух металлгидридных фрагментов $\text{Fe}^\oplus\text{-H}$ в молекуле при протонировании металлокомплекса по атому металла [116] (с энергией $\text{Fe}^\oplus\text{-H}$ - связи равной 50 ккал/моль [117]), пространственная сближенность которых обеспечивает их взаимодействие, заканчивающееся образованием молекулы водорода и двух катионов ферроцена в составе одной молекулы.

3.4. Роль протонирования ферроценилметанола при его окислении п-бензохиноном и йодом в присутствии хлорной кислоты в протонных и апротонных растворителях

3.4.1. Окисление ферроценилметанола п-хиноном

Известно, что окисление производных ферроцена с различными функциональными группами кислородом [118] [102] или гидропероксидами [104],

[119] в присутствии сильных кислот осложняется процессом протонирования металлокомплексов (МК), приводящего к образованию ферроценилкарбениевых ионов.

В работах [102], [119] 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. Авторы объясняют наблюдаемый эффект сильной кислоты 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.

Говоря о влиянии процесса протонирования МК 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 МК ферроценилкарбениевых ионов к редокс-изомерии с образованием катионов ферроцена. Не вызывает сомнения, что её протекание будет сказываться на кинетике окисления МК окислителем, который проявляет свои свойства или усиливает их в присутствии кислот. Поэтому в работах [118], [104], посвященных окислению производных ферроцена пероксидом водорода, для уменьшения влияния протонирования МК изучение кинетики процесса проводилось в присутствии более слабой трифторуксусной кислоты.

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, являются следующие:

1. Какое влияние оказывает природа растворителей на параллельно протекающие процессы протонирования и окисления МК, поскольку оно может оказаться диаметрально противоположным, принимая во внимание, что окисление МК протекает с разделением зарядов и ему способствуют растворители с высокой диэлектрической проницаемостью [100], а при редокс-изомерии ферроценилкарбениевых ионов такого разделения зарядов нет, причем неспецифическая сольватация карбокатионов стабилизирует их [7].

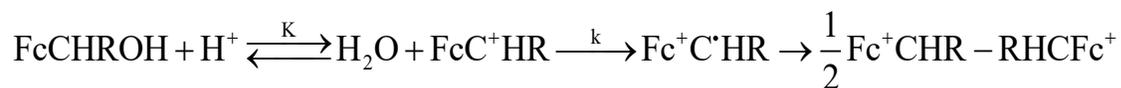
2. Как сказывается и насколько велико влияние процесса протонирования МК на кинетические закономерности их окисления?

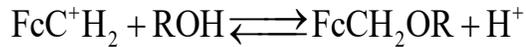
3. Можно ли разделить процессы протонирования и окисления МК по результатам кинетических исследований, и каковы их относительные скорости?

Исходя из изложенного, целью настоящего исследования явилось изучение кинетики и механизма окисления ферроценилметанола п-хиноном (ПХ) в присутствии хлорной кислоты в протонных и апротонных растворителях и роли протонирования МК в этом процессе. Выбор п-хинона в качестве окислителя обусловлен его высоким стандартным редокс-потенциалом, равным 0,72 В в кислой среде [120], и молекулярным характером процессов с его участием [101].

Влияние природы растворителя на выход карбокатиона и скорость его редокс-изомерии обсуждались ранее [100], при этом было отмечено, что образование карбокатиона возможно в принципе в любом из использованных нами растворителей, но такие из них как ДМФА, ДМСО, этанол и смешанные растворители, содержащие воду, нейтрализуют его, вступая с ним в реакцию.

Влияние воды в составе смешанного растворителя Diox-H₂O на процессы редокс-изомерии FcC⁺H₂ и окисления МК п-хиноном следует отметить особо. В соответствии с уравнениями





приведенными в п. 3.1., наличие воды в реакционной смеси должно снижать выход карбокатиона, а следовательно, и скорость его редокс-изомерии. Это подтверждается данными, приведенными на рис. 4.1, из которого следует, что в отсутствие п-хинона увеличение концентрации воды в диоксане приводит к снижению скорости образования катиона ферроцена W_{Fc^+} до некоторого минимального значения.

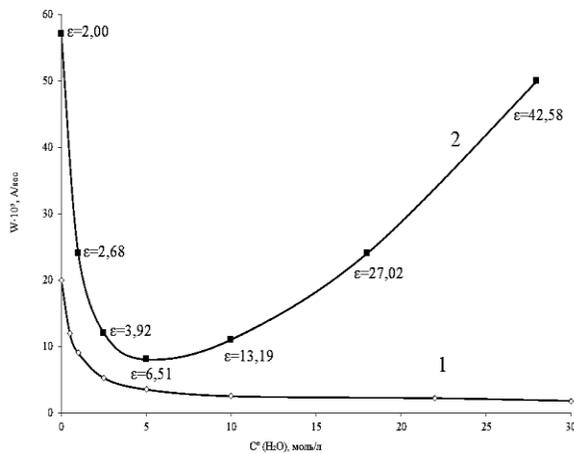


Рис. 4.1. Влияние концентрации воды в смешанном растворителе Диокс- H_2O на скорость редокс-изомерии FcC^+H_2 (1) и скорость суммарного процесса накопления катиона ферроцена при окислении FcCH_2OH п-хиноном (2). $C_{\text{FcCH}_2\text{OH}}^0 = 0.001 \text{ M}$, $C_{\text{HClO}_4}^0 = 0.1 \text{ M}$, $C_{\text{ПХ}}^0 = 0.005 \text{ M}$.

В присутствии п-хинона 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 п-хиноном в ацетонитриле [101], то есть в условиях, исключающих образование карбокатиона в реакционной смеси, что говорит об общности причин, обуславливающих характер этих зависимостей.

Наиболее вероятное объяснение наблюдаемого на рис. 4.1. явления заключается в том, что точка минимума на полученной экстремальной зависимости 2 разделяет

области преимущественного влияния специфической сольватации реагентов при более низких концентрациях воды, затрудняющей протекание исследуемого процесса (речь идет в том числе об образовании водородных связей между водой и п-хиноном, блокирующих его взаимодействие с другими реагентами), и неспецифической сольватации при высоких концентрациях воды, показателем которой является диэлектрическая проницаемость среды ϵ , ускоряющей его. Следует отметить, что оба вида сольватации действуют одновременно во всем интервале изменения концентрации воды. В нашем случае ниспадающая ветвь зависимости 2 на рис. 4.1. в значительной мере обусловлена еще и снижением выхода FcS^+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 ФМ п-хиноном от природы растворителя (рис. 4.2 (а)), которая представлена уже другим рядом, отличающимся от ранее приведенного для процесса редокс-изомерии FcS^+H_2 : ДМФА ($\epsilon=36,71$) < Diox-H₂O (29:1; $\epsilon=4,30$) < EtOH ($\epsilon=24,30$) < MeCN ($\epsilon=36,60$) < Diox-H₂O (1:1; $\epsilon=49$) \leq Diox ($\epsilon=2,4$) и кажется, на первый взгляд, весьма необычной, если сравнивать диэлектрические проницаемости растворителей. Как уже отмечалось выше, окислению МК способствуют растворители с высокой диэлектрической проницаемостью.

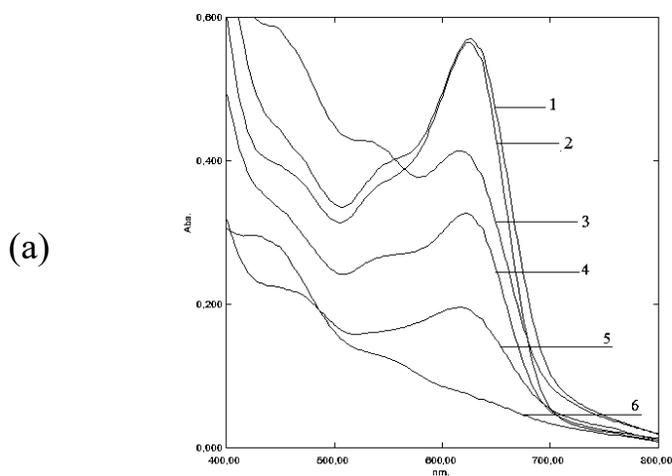
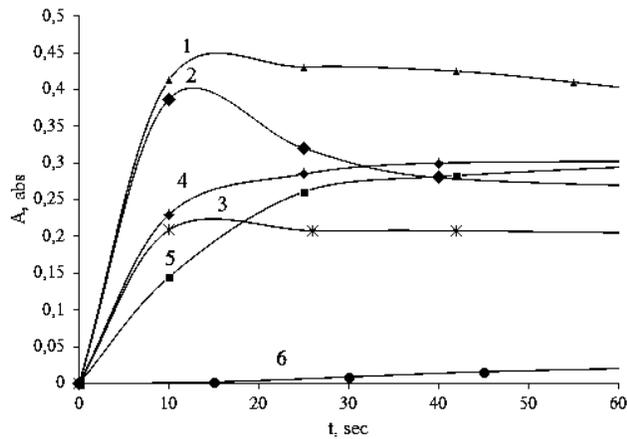


Рис. 4.2. Влияние природы растворителя на скорость образования катиона ферроцена при окислении FcCH_2OH п-хиноном: (а) электронные спектры реакционных смесей.

(b)



(b) кинетические кривые

накопления катиона

ферроцена.

1 - Diox, 2 - Diox-H₂O (1:1),

3 - MeCN, 4 - EtOH,

5 - Diox-H₂O (29:1),6 - ДМФА, $C_{\text{FcCH}_2\text{OH}}^0 = 0.001 \text{ M}$, $C_{\text{HClO}_4}^0 = 0.1 \text{ M}$, $C_{\text{ПХ}}^0 = 0.005 \text{ M}$.

t=10 сек. T=23 °C.

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 МК и ПХ не характерна, суммарная скорость образования катиона ферроцена 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 п-хиноном в ацетонитриле по сравнению с диоксаном [101]. В смешанном растворителе Diox-H₂O (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 Diox-H₂O с высоким содержанием воды, т.е. по мере увеличения их диэлектрической проницаемости ϵ начинает сказываться влияние неспецифической сольватации, что проявляется в увеличении скорости окисления МК симбатно увеличению диэлектрической проницаемости растворителя. ДМФА, как и ДМСО, не входит в этот ряд растворителей, несмотря на высокое значение этого параметра, поскольку скорость реакции в нем даже ниже, чем в смешанном растворителе Diox-H₂O со значением $\epsilon=4,30$. Для объяснения этого факта необходимо учитывать специфическое взаимодействие ДМФА не с исходными

реагентами, а с карбокатионом FcC^+H_2 , что приводит к связыванию последнего (см. уравнение 1.3.) и влечет за собой снижение текущей концентрации ФМ в растворе, а, следовательно, и скорости его окисления п-хиноном.

Данные, приведенные на рис. 4.1. и 4.2 (б), иллюстрируют еще один важный результат: хотя катионы ферроцена (FcC^+H_2)₂ и $\text{Fc}^+\text{CH}_2\text{OH}$, образующиеся в результате протонирования ФМ и его окисления п-хиноном 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 $\lambda_{\text{max}}=628\pm 1\text{нм}$. Это позволяет фиксировать их суммарное количество в процессе реакций, протекающих в реагирующей системе ФМ+НХ+ПХ, а общую скорость накопления катионов ферроцена W_{Fc^+} представить в виде кинетического уравнения (4.1),

$$W_{\text{Fc}^+} = W_{\text{Fc}^+.1} + W_{\text{Fc}^+.2} = k[\text{FcC}^+\text{H}_2] + k_{\text{эфф}}[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{ПХ}][\text{H}^+] \quad (4.1.)$$

в котором первое слагаемое характеризует скорость образования катиона ферроцена в результате редокс-изомерии FcC^+H_2 , а второе – в результате окисления FcCH_2OH п-хиноном. Выражение для скорости окисления FcCH_2OH п-хиноном в общем виде принимается аналогичным выражению для скорости окисления ферроцена тем же окислителем, о чем речь идет ниже. Если концентрацию FcC^+H_2 выразить через константу равновесия K первичной стадии протонирования ФМ, то уравнение (4.1.) трансформируется в уравнение (4.2.), характеризующее зависимость W_{Fc^+} от концентрации исходных реагентов.

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{kK[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} + k_{\text{эфф}}[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{ПХ}][\text{H}^+] \quad (4.2)$$

Оно позволяет рассматривать исследуемый процесс, как окисление ферроценилметанола по двум параллельным маршрутам, поскольку, как было показано выше, протонирование металлокомплекса по своему конечному результату

можно рассматривать как его окисление ионом водорода по нетривиальному механизму.

Результаты изучения кинетики редокс-изомерии карбокатиона в диоксане, приведенные на рис. 4.3 свидетельствуют о том, что зависимости скорости накопления катиона ферроцена от концентраций МК и кислоты существенно отличаются друг от друга, что говорит о влиянии соотношения начальных концентраций МК и НХ на процессы, протекающие в исследуемой системе.

Анализ полученной зависимости (1) на рис. 4.3. при протонировании ФМ в условиях избытка металлокомплекса в отсутствие в реакционной смеси п-хинона ранее был рассмотрен в разделе 3.2.1. настоящей работы. Зависимость (3) на рис. 4.3 имеет те же особенности, что и зависимость (1). При введении п-хинона в реакционную смесь, содержащую FcCH_2OH и НХ, на процесс редокс-изомерии FcC^+H_2 накладывается процесс образования катионов ферроцена в результате окисления МК введенным окислителем.

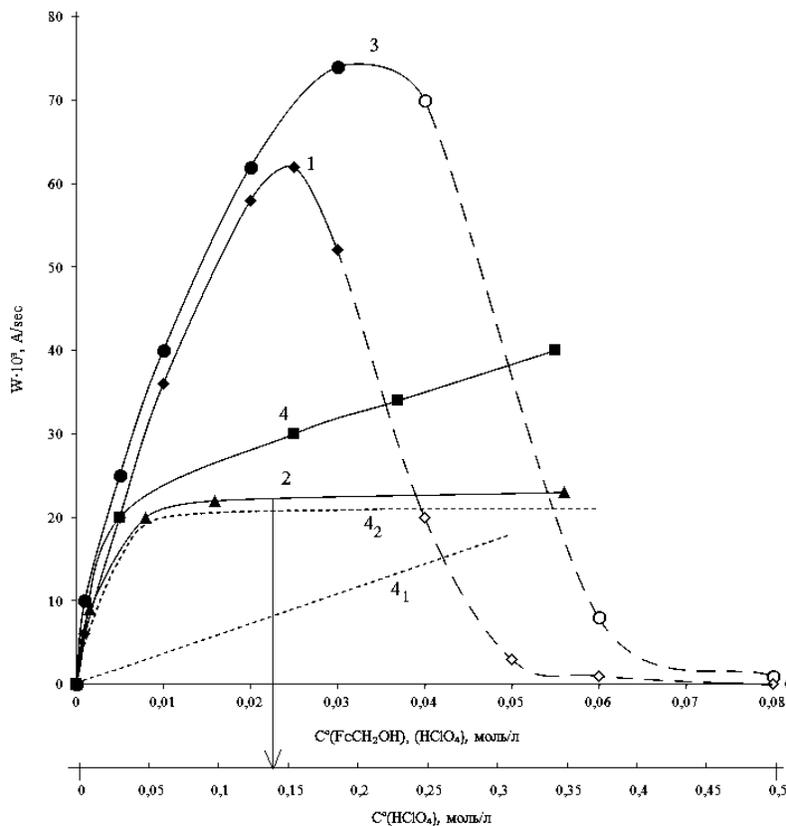


Рис. 4.3. Зависимости скорости накопления катиона ферроцена от концентрации FcCH_2OH (1,3) и НХ (2,4) в отсутствие п-хинона (1,2) и в его присутствии (3,4). $4_1, 4_2$ – см. в тексте. $C_{\text{HClO}_4}^0$ (1,3) = 0.001 М, $C_{\text{FcCH}_2\text{OH}}^0$ (2,4) = 0.001 М, $C_{\text{ПХ}}^0$ (3,4) = 0.005 М. $T=23$ °С.

Из рисунка 4.3. видно, что зависимость (3) $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{МК}]_0)$ имеет такой же экстремальный характер и необычный вид, как и зависимость (1) $W_{\text{Fc}^+.1} = f([\text{МК}]_0)$, полученная при протонировании FcCH_2OH , когда $[\text{ПХ}]_0=0$. Причина экстремального характера одна и та же - полное израсходование кислоты на протонирование МК по мере роста его концентрации, при отсутствии которой (кислоты) п-хинон теряет свои окислительные свойства. Из этого же рисунка видно, что зависимость $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{НХ}]_0)$ (кривая 4) на начальном участке имеет вид, аналогичный зависимости (2), полученной при отсутствии п-хинона в реакционной смеси. Далее скорость процесса практически линейно растет с возрастанием концентрации НХ в выбранном интервале ее значений. Совершенно очевидно, что начальный участок этой зависимости описывается уравнением (2.6) согласно анализу схемы протонирования ФМ (см. 3.2.1), поскольку в первом приближении скоростью накопления катиона ферроцена в результате окисления FcCH_2OH хиноном на этом участке можно пренебречь.

Характерный вид зависимости (4) на рис. 4.3. позволяет легко выделить из нее предполагаемые составляющие суммарного процесса окисления МК, относящиеся к его протонированию и окислению п-хиноном, в виде пунктирных кривых 4₁ и 4₂ соответственно, из сравнения которых можно прийти к однозначному выводу о том, что при $[\text{НХ}]_0 > [\text{МК}]_0$ начальная скорость образования катиона ферроцена в результате протонирования МК существенно выше скорости образования катиона ферроцена за счет его окисления хиноном. Из этих же зависимостей следует, что в диоксане вклад процесса протонирования МК в общий процесс его окисления не является постоянным, а меняется с изменением соотношения начальных концентраций МК и НХ и концентрации п-хинона.

Картина исследуемого процесса была бы неполной без результатов изучения зависимости скорости окисления FcCH_2OH от концентрации п-хинона и влияния на нее природы растворителей и соотношения концентраций МК и НХ (рис. 4.4).

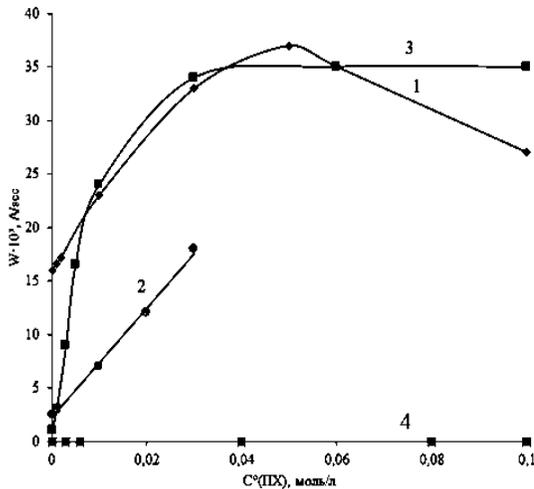


Рис. 4.4. Зависимость скорости накопления катиона ферроцена при окислении FcCH_2OH п-хиноном от концентрации окислителя.
 1,4 – Diox, 2 – Diox- H_2O (1:1), 3 – MeCN.
 $C_{\text{FcCH}_2\text{OH}}^0$ (1-3) = 0.001 M,
 $C_{\text{FcCH}_2\text{OH}}^0$ (4) = 0.1 M, $C_{\text{HClO}_4}^0$ (1-3) = 0.1 M, $C_{\text{HClO}_4}^0$ (4) = 0.001 M, $T=23^\circ\text{C}$.

Зависимость 1 скорости образования катиона ферроцена в результате окисления FcCH_2OH п-хиноном, которая при небольших концентрациях п-хинона является линейной, получена в диоксане в условиях стократного избытка концентрации кислоты по сравнению с концентрацией МК.

$$W_{\text{Fc}^{+2}} = k_{\text{эфф}} [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 [\text{HX}]_0 [\text{ПХ}]_0 \quad (4.3)$$

Начальный участок этой зависимости в общем виде можно описать кинетическим уравнением (4.4),

$$W_{\text{Fc}^{+}} = a + b[\text{ПХ}]_0 \quad (4.4)$$

в котором отрезок «а», отсекаемый на оси ординат, характеризует скорость образования катиона ферроцена при протонировании МК и ее вклад в общую скорость его окисления, который, как это видно из рисунка, падает по мере увеличения концентрации п-хинона. Значение коэффициента «b» в уравнении (4.4), равное тангенсу угла наклона анализируемой зависимости к оси абсцисс, зависит, как нетрудно видеть, от значений начальных концентраций МК и НХ и эффективной константы скорости реакции МК с п-хиноном, которые, в свою очередь, зависят от природы используемого растворителя.

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

Если выход FcC^+H_2 при протонировании 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 «а» в уравнении (4.4) можно, либо уменьшить, либо свести практически к нулю. В этом случае зависимости $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{ПХ}]_0)$ «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 НХ и МК, используемое при получении зависимости (1) на рис. 4.4, поменять на обратное ($[\text{МК}]_0/[\text{НХ}]_0=100$), 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 $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ нм}$ при любой концентрации п-хинона (рис. 4.5.).

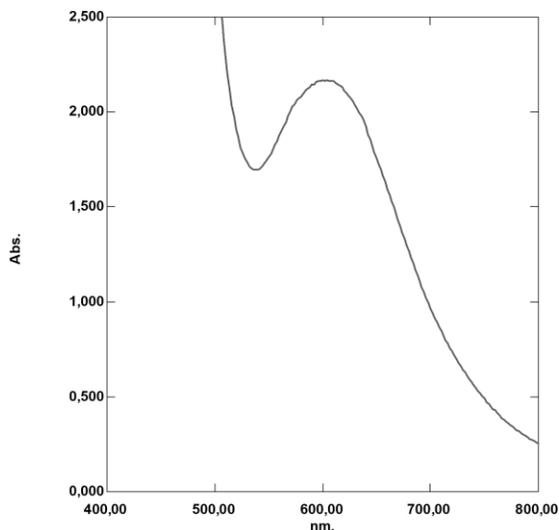
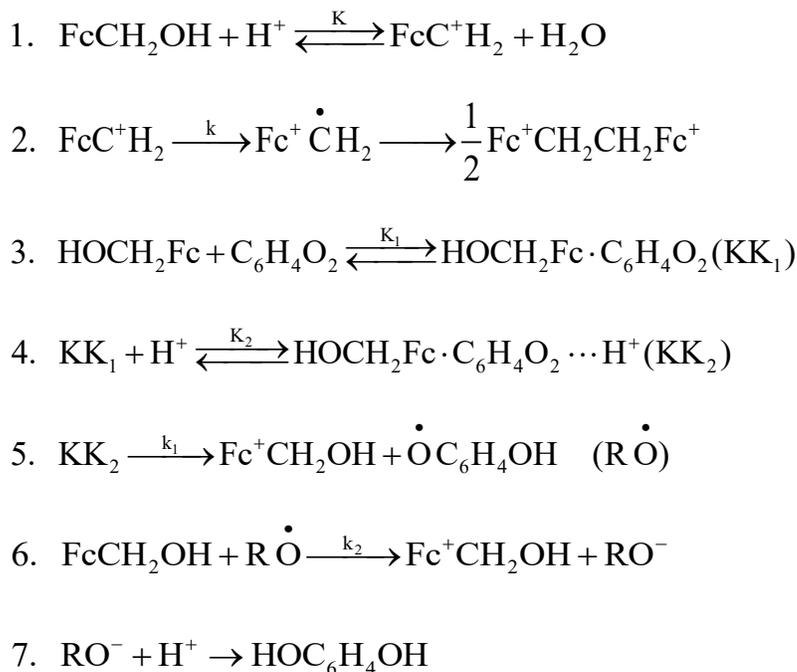


Рис. 4.5. Спектр реакционной смеси $\{\text{FcCH}_2\text{OH}+\text{НХ}+\text{РН}\}$ в диоксане в условиях $[\text{МК}]_0/[\text{НХ}]_0=100$. $t=10$ сек. $C_0(\text{FcCH}_2\text{OH})=0,1 \text{ М}$, $C_0(\text{НХ})=0,001 \text{ М}$, $C_0(\text{РН})=0,005 \text{ М}$.

Причина наблюдаемой инертности п-хинона в качестве окислителя в этих условиях вполне очевидна – при избытке МК по сравнению с кислотой, последняя полностью расходуется на его протонирование, приводящее к образованию стабильного комплекса $\text{FcC}^+\text{H}_2 \cdot \text{FcCH}_2\text{OH}$, в результате чего п-хинон остается не задействованным.

Исходя из вышеизложенного, можно вполне обоснованно утверждать, что в реагирующей системе $\text{FcCH}_2\text{OH} + \text{HX} + \text{ПХ}$ в зависимости от условий проведения процесса, то есть 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 $[\text{HX}]_0 \gg [\text{МК}]_0$ общую схему можно упростить, включив в нее только параллельно протекающие процессы протонирования FcCH_2OH и его окисления п-хиноном, не осложненные вторичными реакциями (схема 4.1).

Схема 4.1



Приведенная схема в части, касающейся механизма окисления FcCH_2OH п-хиноном, и включающая образование тройного комплекса $\text{HOCH}_2\text{Fc}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\cdots\text{H}^+$, как необходимого условия реализации этого процесса, не отличается от схемы окисления ферроцена этим же окислителем [120]. Координация п-хинона с МК, как и при окислении ферроцена, происходит в результате взаимодействия ВЗМО FcCH_2OH , локализованных на атоме железа ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy}), с вакантной разрыхляющей π^* -орбиталью $\text{C}=\text{O}$ связи окислителя.

В соответствии со схемой, общая скорость образования катионов ферроцена будет равна:

$$\begin{aligned} W_{\text{Fc}^+} &= k[\text{FcC}^+\text{H}_2] + k_1[\text{KK}_2] + k_2[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{RO}] = \\ &= \frac{kK[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} + k_1K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{ПХ}][\text{H}^+] + \\ &+ k_2[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{RO}^\bullet] = W_{\text{Fc}^+.1} + W_{\text{Fc}^+.2} \end{aligned} \quad (4.5)$$

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

$$\begin{aligned} [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 &= [\text{FcCH}_2\text{OH}] + [\text{FcCH}_2]^+ + [\text{HOCH}_2\text{Fc}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2] + \\ &+ [\text{HOCH}_2\text{Fc}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\cdots\text{H}^+] = [\text{FcCH}_2\text{OH}] + \frac{K[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} + \\ &+ K_1[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2] + K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2][\text{H}^+] \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$[\text{FcCH}_2\text{OH}] = \frac{[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0}{1 + \frac{K[\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} + K_1[\text{ПХ}] + K_1K_2[\text{ПХ}][\text{H}^+]} \quad (4.7)$$

$$\frac{d[\text{RO}^\bullet]}{dt} = k_1K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{ПХ}][\text{H}^+] - k_2[\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{RO}] = 0 \quad (4.8)$$

$$[\text{RO}\cdot] = \frac{k_1 K_1 K_2 [\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{ПХ}][\text{H}^+]}{k_2 [\text{FcCH}_2\text{OH}]} = \frac{k_1 K_1 K_2 [\text{ПХ}][\text{H}^+]}{k_2} \quad (4.9)$$

Комбинируя уравнения (4.6), (4.8) и (4.9), получим выражения для $W_{\text{Fc}^{+1}}$ и $W_{\text{Fc}^{+2}}$.

$$W_{\text{Fc}^{+1}} = \frac{k K [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}] \left(1 + \frac{K [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} + K_1 [\text{ПХ}] + K_1 K_2 [\text{ПХ}][\text{H}^+] \right)} \quad (4.10)$$

$$W_{\text{Fc}^{+2}} = \frac{2k_1 K_1 K_2 [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 [\text{ПХ}][\text{H}^+]}{1 + \frac{K [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} + K_1 [\text{ПХ}] + K_1 K_2 [\text{ПХ}][\text{H}^+]} \quad (4.11)$$

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 $K_1 K_2 [\text{ПХ}][\text{H}^+] = [\text{KK}_2]/[\text{FcCH}_2\text{OH}]$, характеризующего выход комплекса KK_2 в результате реакций (10.3) и (10.4). 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 МК.

При малых концентрациях п-хинона уравнения (4.10) и (4.11) преобразуются в уравнения (4.12) и (4.13) соответственно,

$$W_{\text{Fc}^{+1}} = \frac{kK [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}] + K [\text{H}^+]} \quad (4.12)$$

$$W_{\text{Fc}^{+2}} = \frac{2k_1 K_1 K_2 [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 [\text{ПХ}][\text{H}^+]}{1 + \frac{K [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]}} \quad (4.13)$$

причем уравнение (4.12) аналогично уравнению (2.15), полученному при анализе схемы 3 протонирования FcCH_2OH (см. п. 3.2.1.), что говорит об основном вкладе этого процесса в общий процесс окисления МК. Этот вывод полностью соответствует данным, приведенным на рис. 4.3.

Априори можно предположить, что $K \gg K_1K_2$, $k > k_1$, т.е. основной вклад в образование катиона ферроцена вносит редокс-изомерия карбокатиона, поэтому влияние природы растворителя (например, Diox-ROH) сводится к его влиянию на редокс-изомерию карбокатиона.

$$\frac{W_{\text{Fc}^{+.1}}}{W_{\text{Fc}^{+.2}}} = \frac{kK [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 [\text{H}^+]}{2k_1K_1K_2 [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 [\text{ПХ}] [\text{H}^+] [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{kK}{2k_1K_1K_2 [\text{ПХ}] [\text{H}_2\text{O}]}$$

$$\text{В чистом ROH } W_{\text{Fc}^{+.1}} = 0, \quad W_{\text{Fc}^{+.}} = W_{\text{Fc}^{+.2}}.$$

Если анализируемый процесс проводить при малых концентрациях кислоты, то его суммарная скорость реакции будет описываться уравнением (4.14), свидетельствующим о линейной зависимости $W_{\text{Fc}^{+.}}$ от концентрации реагентов.

$$W_{\text{Fc}^{+.}} = \frac{kK [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} + 2k_1K_1K_2 [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 [\text{ПХ}] [\text{H}^+] \quad (4.14)$$

Если сравнить это уравнение с уравнением (4.2), то получим, что $k_{\text{эфф}}$ в нем равна $2k_1K_1K_2$.

При постоянстве концентраций МК и НХ уравнение (4.14) можно представить в виде уравнения (4.15), которое полностью идентично уравнению (4.4), описывающего начальный участок зависимости 1 на рис. 4.4.

$$W_{\text{Fc}^{+.}} = a' + b' [\text{ПХ}]_0 \quad (4.15)$$

$$\text{где } a' = \frac{kK [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 [\text{H}^+]_0}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (4.16)$$

$$b' = 2k_1K_1K_2 [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 [\text{H}^+]_0 \quad (4.17)$$

Выражения (4.16) и (4.17) раскрывают физический смысл коэффициентов a и b в уравнении (4.4) и их зависимость от концентраций МК и НХ.

При больших концентрациях п-хинона уравнение (4.12) переходит в уравнение (4.18), а уравнение (4.13) в уравнение (4.19).

$$W_{\text{Fc}^{+}.1} = \frac{kK[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]}{K_1[\text{H}_2\text{O}][\text{ПХ}](1+K_2[\text{H}^+])} \quad (4.18)$$

$$W_{\text{Fc}^{+}.2} = \frac{2k_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]}{1+K_2[\text{H}^+]} \quad (4.19)$$

Уравнение (4.18) свидетельствует об усилении влияния процесса окисления FcCH_2OH п-хиноном на скорость редокс-изомерии FcC^+H_2 , которое проявляется в виде обратно пропорциональной зависимости $W_{\text{Fc}^{+}.1}$ от концентрации п-хинона, сохраняющейся как при малых, так и при больших концентрациях кислоты – уравнения (4.20) и (4.21) соответственно.

$$W_{\text{Fc}^{+}.1} = \frac{kK[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]}{K_1[\text{H}_2\text{O}][\text{ПХ}]} \quad (4.20)$$

$$W_{\text{Fc}^{+}.1} = \frac{kK[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0}{K_1K_2[\text{H}_2\text{O}][\text{ПХ}]} \quad (4.21)$$

Уравнение (4.19) является уравнением нулевого порядка по концентрации п-хинона 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 МК.

$$W_{\text{Fc}^{+}.2\text{max}} = 2k_1[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 \quad (4.22)$$

Комбинация уравнений (4.18) и (4.19) приводит к уравнению (4.23) для суммарной скорости процесса при больших концентрациях п-хинона,

$$W_{\text{Fc}^{+}} = \frac{kK[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]}{K_1[\text{H}_2\text{O}][\text{ПХ}](1+K_2[\text{H}^+])} + \frac{2k_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]}{1+K_2[\text{H}^+]} \quad (4.23)$$

которое в принципе объясняет появление ниспадающей ветви зависимости (1) на рис. 4.4 в этих условиях. Из уравнения (4.23) видно, что увеличение концентрации п-хинона уже не влияет на скорость его реакции с МК, которая в этом случае является предельной при постоянстве концентраций НХ и FcCH_2OH , но приводит к падению 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 МК п-хиноном, будет иметь вид:

$$W_{\text{Fc}^+} = W_{\text{Fc}^+.2} = \frac{2k_1K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{ПХ}][\text{H}^+]}{1 + K_1[\text{ПХ}] + K_1K_2[\text{ПХ}][\text{H}^+]} \quad (4.24)$$

При малых и больших концентрациях п-хинона оно преобразуется в уравнения (4.25) и (4.26) соответственно

$$W_{\text{Fc}^+} = 2k_1K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{ПХ}][\text{H}^+] \quad (4.25)$$

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{2k_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]}{1 + K_2[\text{H}^+]} \quad (4.26)$$

Первое уравнение свидетельствует о первом порядке процесса по концентрации окислителя, второе – о нулевом, что соответствует достижению максимальной скорости процесса при заданных значениях НХ и МК. Уравнение (4.26) аналогично уравнению (4.19), полученному при окислении FcCH_2OH п-хиноном в диоксане при больших концентрациях окислителя.

Таким образом, взаимное влияние процессов протонирования и окисления FcCH_2OH п-хиноном друг на друга, имеющие место в реагирующей системе $\text{FcCH}_2\text{OH} + \text{HClO}_4 + \text{п-хинон}$ приводит к многообразию режимов и кинетических закономерностей протекающих в ней реакций, которые можно регулировать путем изменения концентраций реагентов, их соотношений и природы растворителя.

3.4.2. Окисление ферроцена и ферроценилметанола йодом

Логичным продолжением исследований, изложенный в предыдущем параграфе, является изучение влияния протонирования FcCH_2OH на скорость его окисления йодом, который, в отличие от п-хинона, способен проявлять свойства окислителя как в отсутствие кислоты ($\varphi_{I^-/I_2}^0 = 0,54 \text{ В}$ [111]), так и в ее присутствии (о чем будет сказано ниже). Поэтому, прежде чем приступить к изложению основного материала, рассмотрим механизм и кинетические закономерности реакций йода с ферроценом, которая не осложнена протонированием металлокомплекса из-за отсутствия в нем заместителя, чтобы воспользоваться этими результатами в последствии.

Для начала кратко проанализируем известные данные по окислению ферроцена и его производных галогенами.

3.4.2.1. Окисление ферроцена

Галогены способны окислять производные ферроцена в отсутствие кислоты, однако, все они, за исключением йода, в зависимости от условий проведения реакции частично или полностью разрушают металлокомплексы с образованием целой гаммы продуктов реакции [121]. Йод не разрушает ферроценовое ядро и основным продуктом его взаимодействия с МК в различных растворителях при избытке йода является трийодид ферроцена Fc^+I_3^- наряду с другими полийодидами, чему способствует высокая энтальпия образования I_3^- по реакции (3.27), равная $\Delta_r H^0 = 136,4 \text{ кДж/моль}$ [122]



Стабилизации иона I_3^- способствуют большие размеры катиона ферроцена [103], который в свою очередь стабилизируется большим анионом. Другие полийодиды - I_5^- и I_4^- - менее стабильны.

При нагревании соли Fc^+I_3^- наблюдается её разложение [123], что связано, скорее всего, с отщеплением I_2 от аниона I_3^- и последующим диспропорционированием катиона ферроцена по реакции (3.28) [124]



Для Fc^+I_3^- такая реакция невозможна. Реакция (4.28) ответственна и за разложение Fc при его взаимодействии с Cl_2 и Br_2 , для которых образование устойчивых тригалогенидов ферроцена не характерно [125].

Таким образом, сравнительно высокая термическая устойчивость Fc^+I_3^- является необходимым условием для изучения кинетики взаимодействия ферроцена и его производных с I_2 в растворе в мягких температурных условиях.

К настоящему времени известно несколько работ, посвященных этому, отличительной особенностью которых является совершенно разная трактовка механизмов реакций. Ниже приведены схемы механизмов, предложенные в работах [126] (схемы 4.2 и 4.3), [127] (схема 4.4) и [128] (схема 4.5). Отметим, что фотохимический – [129] и электрохимический [130] аспекты реакции Fc с I_2 не обсуждаются.

Схема 4.1

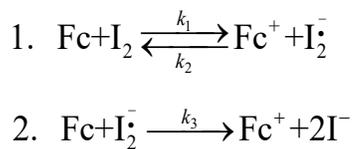


Схема 4.3

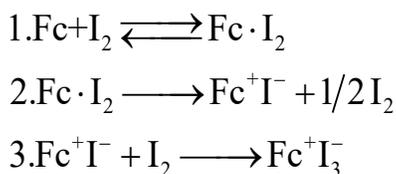


Схема 4.2

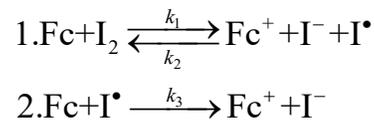
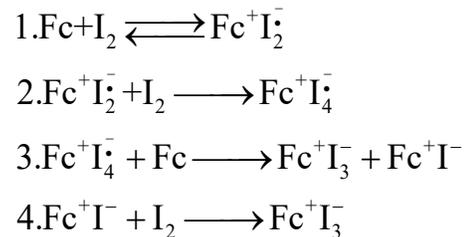


Схема 4.4



Из приведенных схем наиболее логичными представляются схемы 4.1 и 4.2, несмотря на то, что они не описывают процесс полностью. Есть сомнения и по поводу кинетического уравнения 2, приведенного в работе [126],

$$\frac{d[\text{Fc}^+]}{dt} = \frac{2k_1[\text{Fc}]^2[\text{I}_2]}{[\text{Fc}]_0}$$

выведенного на основании схемы 4.1 (вывод не приводится), в котором одновременно фигурируют начальная и текущая концентрации ферроцена, с разными порядками для них. Схему 4.3 трудно комментировать, поскольку стадия 2 в ней вызывает, мягко говоря, удивление, вследствие ее нереальности. В схеме 4.4 [128] стадии 2 и 3, выглядят искусственными, поскольку реакционная способность $\text{Fc}^+\text{I}_4^{\bullet-}$ по отношению к ферроцену должна быть существенно ниже, чем $\text{Fc}^+\text{I}_2^{\bullet-}$, и это не отражено в схеме. Кроме того стадия 2 схемы 4.4, считается авторами лимитирующей, почему и положена в основу вывода кинетического уравнения, с чем трудно согласится, поскольку известно, что обычно координация донора и акцептора электронов протекает с очень высокой скоростью, и этот процесс как правило обратим.

Высказанные замечания к схемам 4.1-4.4 свидетельствуют о необходимости более детального изучения кинетики и механизма окисления ферроцена и его производных йодом. С этой задачей непосредственно связана и другая, а именно, установление влияния добавок кислоты на скорость исследуемой реакции, что способствовало бы расширению наших представлений о ней. К сожалению, влияние кислоты на стандартный редокс-потенциал йода неизвестно.

На основании анализа схем 4.1-4.4 можно предложить схемы 4.5, 4.6, которые вполне логично описывают процесс окисления ферроцена до конечного продукта. Отметим, что стадия 4 схемы 4.5 показывает не только путь его образования, но и говорит о том, что она конкурирует со стадией 1 за I_2 и способна влиять, таким образом, на равновесную концентрацию комплекса $\text{Fc} \cdot \text{I}_2$, а, следовательно, и на скорость его превращения в продукты реакции и скорость процесса в целом, причем это влияние должно зависеть от соотношения начальных концентраций $[\text{I}_2]_0/[\text{Fc}]_0$,

которое может быть больше и меньше единицы, поскольку образованию I_3^- будет способствовать избыток йода по сравнению с ферроценом.

Схема 4.5

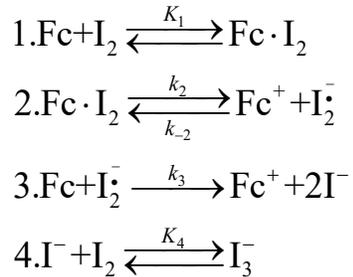
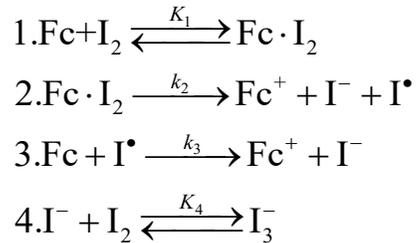


Схема 4.6



В схеме 4.6 стадия 2 представлена как необратимая, в отличие от схемы 4.2, что более логично. Если принять, что реакция Fc с I_2 является элементарной, то её скорость $W_{\text{Fc}^+} = k[\text{Fc}]_0[\text{I}_2]_0$ не изменится, если первоначальное соотношение концентраций реагентов поменять на обратное. Для сложного процесса, каким действительно является окисление ферроцена йодом, $W_{\text{Fc}^+} = k_{\text{эфф}}[\text{Fc}]_0[\text{I}_2]_0$, где $k_{\text{эфф}}$ будет функцией K_1 , k_2 и др., причем при разных соотношениях $[\text{I}_2]_0/[\text{Fc}]_0$ её выражение, а значит и численное значение будет разным, поскольку при выводе кинетического уравнения в условиях когда $[\text{I}_2]_0 > [\text{Fc}]_0$ необходимо учитывать баланс по концентрации Fc, а в условиях когда $[\text{I}_2]_0 < [\text{Fc}]_0$ – по концентрации I_2 .

В последнем случае в выражение баланса должна входить концентрация I_3^- , равная $K_4 \cdot [I^-] \cdot [I_2]$, из чего можно сделать вывод, что ингибирующее влияние стадии 4 на скорость реакции, должно проявляться прежде всего в условиях, когда $[\text{I}_2]_0 < [\text{Fc}]_0$.

Проанализируем схему 4.5, в которой обратимость всех стадий достаточно точно определена, что позволит в дальнейшем сопоставить полученные результаты с результатами экспериментальных исследований, которые приведены ниже, касающиеся внесенных в нее изменений. В соответствии со схемой скорость образования катиона ферроцена будет равна:

$$W_{\text{Fc}^+} = k_2[\text{Fc} \cdot I_2] + k_3[\text{Fc}][I^\bullet] = k_2 K_1 [\text{Fc}][I_2] + k_3 [\text{Fc}][I^\bullet] \quad (4.29)$$

Концентрацию I^{\bullet} найдем из условия её стационарности: $d[I^{\bullet}]/dt = 0$.

$$[I^{\bullet}] = \frac{k_2 K_1 [Fc][I_2]}{k_3 [Fc]} = \frac{k_2 K_1 [I_2]}{k_3}$$

Подставляя выражение для $[I^{\bullet}]$ в уравнение (4.29) получим следующее выражение для скорости реакции:

$$W_{Fc^+} = 2k_2 K_1 [Fc][I_2] \quad (4.30)$$

или

$$W_{Fc^+} = 2k_{эфф} [Fc][I_2] \quad (4.30')$$

где
$$k_{эфф} = k_2 K_1 = k_{0.эфф} e^{-\frac{E_2 + \Delta_r H_1^0}{RT}}$$

Поскольку $\Delta_r H_1^0 < 0$, то $E_{эфф} = E_2 + \Delta_r H_1^0$, будет меньше E_2 . Это говорит о том, что образование комплекса $Fc \cdot I_2$ приводит к уменьшению энергии активации лимитирующей стадии процесса.

Чтобы получить выражение для W_{Fc^+} через начальные концентрации реагентов, найдем связь между ними и их текущими концентрациями при различных соотношениях $[I_2]_0/[Fc]_0$.

1. $[I_2]_0 \gg [Fc]_0$

$$[Fc]_0 = [Fc] + [Fc \cdot I_2] = [Fc](1 + K_1[I_2]) \quad (4.31)$$

Отсюда
$$[Fc] = \frac{[Fc]_0}{1 + K_1[I_2]_0}$$

и общее уравнение для скорости реакции будет иметь вид,

$$W_{Fc^+}^1 = \frac{2k_2 K_1 [Fc]_0 [I_2]_0}{1 + K_1 [I_2]_0}, \quad (4.32)$$

свидетельствующий о первом порядке процесса по начальной концентрации ферроцена и дробном - от нуля до единицы – по йоду. Поскольку речь идет о начальной скорости процесса, здесь и далее в конечных выражениях для нее можно использовать начальные концентрации других реагентов.

Рассмотрим предельные случаи для скорости реакции, вытекающие из уравнения (4.32). Если концентрация I_2 мала, то скорость реакции будет линейно зависеть от начальной концентрации реагентов,

$$W_{Fc^+}^1 = 2k_2K_1[Fc]_0[I_2]_0 \quad (4.33)$$

если велика, то порядок по йоду становится нулевым, а скорость реакций максимальной,

$$W_{Fc^+}^1 = 2k_2[Fc]_0 = W_{Fc^+,max}^1 \quad (4.34)$$

что должно наблюдаться при полном связывании ферроцена в комплекс $Fc \cdot I_2$, подтверждая тем самым его образование.

2. $[Fc]_0 \gg [I_2]_0$

$$[I_2]_0 = [I_2] + [Fc \cdot I_2] + [I_3^-] = [I_2](1 + K_1[Fc] + K_4[I^-]) \quad (4.35)$$

В этом случае выражение для скорости реакции $W_{Fc^+}^2$ будет иметь вид, отличный от выражения (4.32), что обусловлено учетом стадии 4 схемы 15 в нем

$$[I_2] = \frac{[I_2]_0}{1 + K_1[Fc]_0 + K_4[I^-]}$$

$$W_{Fc^+}^2 = \frac{2k_2K_1[Fc]_0[I_2]_0}{1 + K_1[Fc]_0 + K_4[I^-]} \quad (4.36)$$

Из сопоставления уравнений (4.32) и (4.36) видно, что $W_{Fc^+}^2 < W_{Fc^+}^1$ при равенстве начальных концентраций $[I_2]_0$ и $[Fc]_0$ за счет наличия в знаменателе уравнения (4.36) слагаемого $K_4[I^-] = [I_3^-]/[I_2]$, характеризующего степень связывания йода ионом I^- за счет реакции (4.30), что говорит в пользу высказанного выше предположения о ее ингибирующей влиянии на скорость реакции.

При $[Fc]_0 \rightarrow \infty$ скорость окисления Fc стремится к максимальному значению, определяемому только начальной концентрацией I_2 ,

$$W_{Fc^+,max}^2 = 2k_2[I_2]_0 \quad (4.37)$$

что означает полное нивелирование стадии 4 схемы 4.6 на скорость реакции. В этих условиях весь йод будет связан в комплексе $Fc \cdot I_2$ и расходоваться только на

окисление ферроцена, что должно приводить к образованию в качестве основного продукта реакции йодида ферроцена Fc^+I^- , а не Fc^+I_3^- . Стабилизация аниона I^- может осуществляться либо за счет его сольватации высокополярными растворителями, лучше всего спиртами, образуя при этом водородный комплекс $\text{Fc}^+\text{I}^- \cdots \text{HOR}$, либо путем димеризации соли Fc^+I^- . Устойчивость димера к последующему превращению по реакции 2 схемы 4.5 будет определяться опять же сольватирующими свойствами растворителя.

Заметим, что в апротонных растворителях при $[\text{I}_2]_0 > [\text{Fc}]_0$ образование Fc^+I^- не было зафиксировано ни в одном из опытов [123], [125].

При кинетическом анализе схемы 4.5, обратной реакцией стадии 2 можно пренебречь при $t \rightarrow 0$ и $[\text{Fc}^+] \rightarrow 0$. Получающиеся выражения для скорости реакции при разных соотношениях начальных концентраций реагентов, полностью идентичны выражениям (4.32) и (4.36), что говорит о кинетической неразличимости предложенных механизмов исследуемой реакции, описываемых этими схемами.

Результаты проведенного кинетического анализа схем 4.5 и 4.6 в дальнейшем были подтверждены прямыми кинетическими исследованиями. Сначала было изучено влияние начальных концентраций обоих реагентов на скорость реакции W_{Fc^+} при варьировании их значений в достаточно широком диапазоне, что позволяло получить полную картину зависимости $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{реагент}])$. Полученные результаты, приведенные на рис 4.5, свидетельствуют о том, что в этаноле скорость окисления ферроцена линейно увеличивается с ростом его концентрации и концентрации окислителя при небольших значениях последних - кривые 1 и 2 соответственно.

Это говорит о первом порядке процесса по концентрации каждого из реагентов и соответствует уравнению (4.33), являющемуся частным случаем уравнения (4.32)

$$W_{\text{Fc}^+ \text{эксп}} = k_{\text{эфф}} [\text{Fc}]_0 [\text{I}_2]_0 \quad (4.38)$$

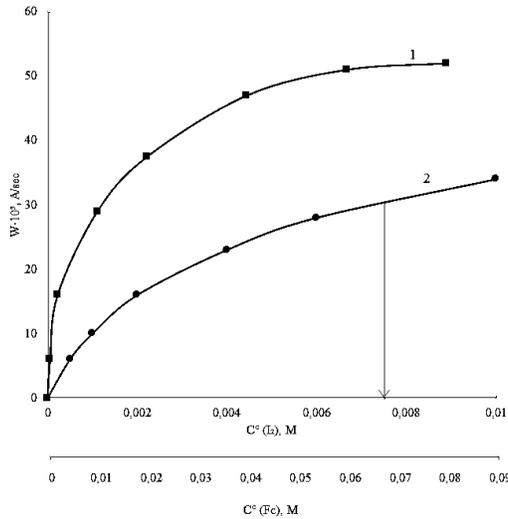


Рис. 4.6. Зависимость скорости окисления Fc в этаноле от концентрации ферроцена (1) и йода (2).
 $C_{Fc}^0 = 0.002 \text{ M}$, $C_{I_2}^0 = 0.004 \text{ M}$. $T = 23^\circ\text{C}$

Для подтверждения уравнения (4.38) нами был определен общий порядок реакции (n) по зависимости $\lg W^0 = \lg k + n \lg C^0$, который оказался равным близким к 2 – $n = 1,96 \pm 0,16$, что вытекает из данных, приведенных на рис. 4.7, полученных при равенстве начальных концентраций Fc и I_2 во всех опытах.

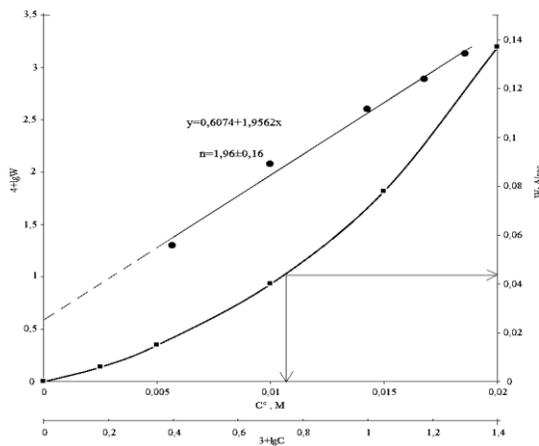


Рис. 4.7. Зависимость скорости реакции от концентрации Fc и I_2 (1) и логарифмическая анаморфоза этой зависимости (2) в этаноле при $T = 23^\circ\text{C}$.

Полученный результат имеет принципиальное значение, поскольку анализ схем 4.1 и 4.2, приведенные в работах [126] и [128] соответственно приводит к кинетическому уравнению с общим третьим порядком реакции по концентрации реагентов, причем порядок по I_2 в одном случае равен единице [126], а в другом – двум [128]. Это говорит о том, что схемы 4.2 и 4.4 в определенном смысле

противоречат друг другу и обе они не соответствуют реальным результатам (рис. 4.6 и рис. 4.7).

Из сравнения уравнений (4.33) и (4.38) находим, что $k_{эфф} = 2k_2K_1$. В дальнейшем, при увеличении концентрации ферроцена (рис. 4.6) порядок реакции по этому реагенту уменьшается до нуля, а скорость реакции достигает своего максимального значения, как показано в уравнении (4.37), что является результатом полного связывания I_2 ферроценом в комплекс $Fc \cdot I_2$, о чем уже говорилось выше, и опять же подтверждением стадии 1 в схемах 4.1 и 4.2 соответственно.

Зависимость $W_{Fc^+} = f([I_2]_0)$ получена для небольших концентраций I_2 , чтобы исключить наложение его полосы поглощения с $\lambda_{max} = 450$ нм на полосу поглощения катиона ферроцена с $\lambda_{max} = 617$ нм. Однако можно не сомневаться в том, что полный вид зависимости $W_{Fc^+} = f([I_2]_0)$ при $[I_2]_0 \rightarrow \infty$ будет аналогичным зависимости 1 на рис 4.6, а скорость реакции будет стремиться к максимальному значению при полном связывании ферроцена йодом в тот же комплекс $Fc \cdot I_2$, как это следует из анализа схемы реакции, приведенном выше (уравнение 4.34).

$$W_{Fc^+, \max, \text{эсп}} = W_{Fc^+, \max}^1 = 2k_2[Fc]_0 \quad (4.39)$$

Другая задача, решение которой имеет принципиальное значение – установить, есть ли реальное различие в скоростях окисления ферроцена при различном соотношении начальных концентраций реагентов, что подтверждало бы влияние стадии (4) в приведенных схемах процесса на его скорость, как это следует из сопоставления уравнений (4.32) и (4.36).

Полученные результаты, иллюстрируемые рис. 4.7, на котором приведены кинетические кривые накопления катиона ферроцена, свидетельствуют о том, что это различие в начальных скоростях реакций действительно имеет место и оно достаточно существенно как в ацетонитриле, так и в этаноле, причем в обоих растворителях скорость окисления ферроцена оказывается более высокой, если

реакцию проводить в условиях, когда $[I_2]_0 > [Fc]_0$. В диоксане такого различия в скоростях процесса наблюдать не удалось, из-за их низких значений.

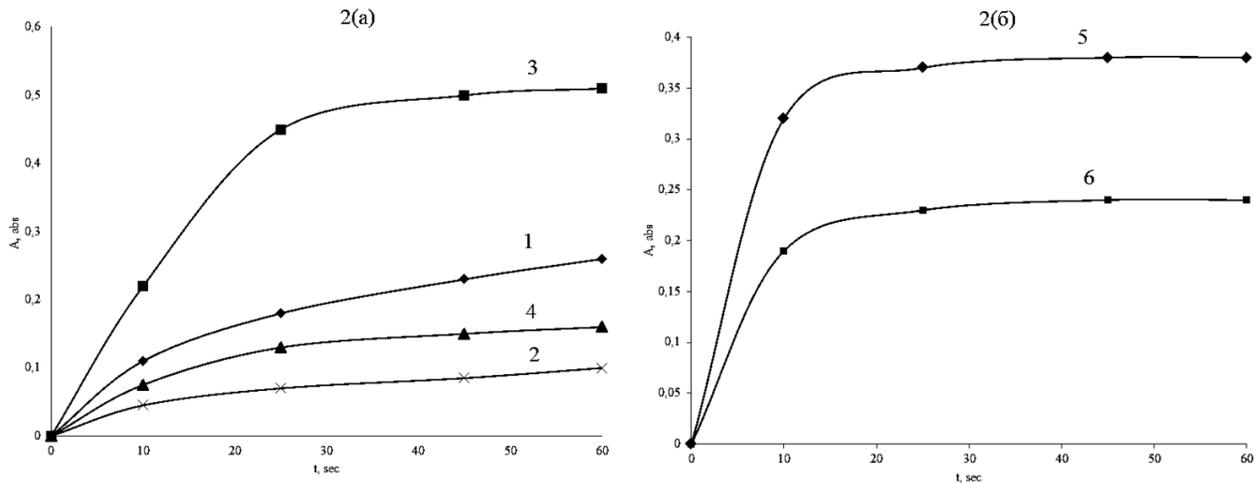


Рис. 4.8. Влияние соотношения начальных концентраций Fc и I_2 на скорость образования катиона ферроцена: (а) – в этаноле (1-4); (б) – в ацетонитриле (5-6).

Из рис. 4.8 также следует, что независимо от соотношения $[Fc]_0/[I]_0$, скорость исследуемой реакции зависит от природы растворителя, увеличиваясь в ряду $DiOx \ll EtOH < MeCN$, что соответствует увеличению их диэлектрической проницаемости в том же ряду.

Кроме того, было установлено, что небольшие добавки KI в реакцию смесь (растворитель – MeCN – H_2O (3:1)) перед началом реакции приводит к существенному снижению ее скорости (рис. 4.9). Полученные данные подтверждают ингибирующее влияние стадии 4 схемы 4.6 на процесс окисления ферроцена, которое становится особенно заметным в условиях, затрудняющих образование стабильного продукта реакции, каким является $Fc^+I_3^-$, то есть при недостатке йода относительно ферроцена в реакционной смеси.

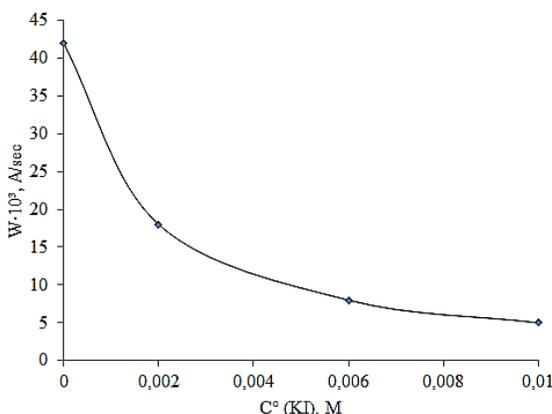


Рис. 4.9. Влияние добавок KI на скорость окисления Fc йодом в смешанном растворителе ацетонитрил-вода (3:1).

$$C_{\text{Fc}}^0 = 0.002 \text{ M}; C_{\text{I}_2}^0 = 0.004 \text{ M}.$$

На основании вышеизложенного, можно сделать вывод, что предложенные механизмы окисления ферроцена йодом, описываемые схемами 4.5 и 4.6, находятся в полном соответствии с результатами кинетических исследований реакций и более адекватно отражают особенности её протекания, чем предложенные ранее в работах [126] и [128].

В следующей части исследований изучено влияние добавок сильной кислоты – HClO_4 на скорость исследуемой реакции. Ранее на многочисленных примерах было показано, что окисление производных ферроцена с различными функциональными группами кислородом, гидропероксидами и хинонами существенно ускорялось добавками сильных кислот – трифторуксусной и хлорной, что обусловлено увеличением стандартных редокс-потенциал этих окислителей [131], [101]. В отсутствие кислот последние практически не способны окислять ферроцен с видимой скоростью в условиях кинетических исследований, когда используются небольшие концентрации реагентов, за редким исключением, к которому относится взаимодействие ROOH и кислорода с ферроценилуксусной и ферроценилборной кислотами [132], обладающих рядом специфических свойств. Йод, в отличие от указанных выше окислителей, обладает достаточно высоким окислительно-восстановительным потенциалом, позволяющим ему вступать в реакции с различными производными ферроцена в отсутствие кислот. Участие последних в этих реакциях будет означать открытие параллельного маршрута окисления ферроцена, а не единственного, как в случае процессов окисления с участием кислорода, хинонов

и ROOH. Данные о влиянии кислот на окислительный потенциал йода в литературе отсутствуют.

Результаты проведенного исследования, иллюстрируемые рис. 4.10, свидетельствуют о том, что добавки хлорной кислоты приводят к заметному ускорению исследуемого процесса независимо от природы растворителя, хотя в MeCN и EtOH кислота практически полностью диссоциирована, а в диоксане находится в виде сольватно – разделенной ионной пары [105]. Зависимости скорости реакции от концентрации кислоты в MeCN и EtOH являются линейными, если их значения невелики. При высоких концентрациях кислоты скорость реакции в этаноле приближается к некоторому предельному значению $W_{Fc^+H^+max}$ (кривая 2). Обращает на себя внимание, что эти зависимости в этаноле и ацетонитриле выходят не из начала координат, а из определенных точек на оси абсцисс, которые соответствуют скорости реакции в этих растворителях в отсутствие кислоты $W_{Fc^+}^0$, что говорит о двух путях образования катиона ферроцена в этих условиях. В диоксане $W_{Fc^+}^0 \approx 0$ при тех же концентрациях реагентов.

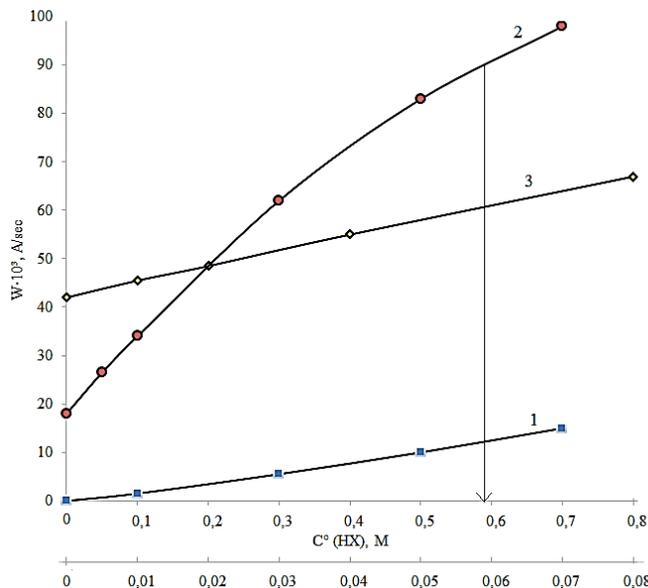


Рис. 4.10. Влияние добавок хлорной кислоты на скорость окисления ферроцена йодом в диоксане (1), этаноле (2), ацетонитриле (3).

$$C_{Fc}^0 = 0.002 \text{ M}, C_{I_2}^0 = 0.004 \text{ M}$$

Кроме того установлено, что в этаноле в присутствии кислоты порядок реакции по концентрации Fc и I₂ остается неизменным, то есть первым.

Это позволяет представить кинетическое уравнение исследуемой реакции в этаноле и ацетонитриле при небольших концентрациях реагентов в виде уравнения (4.40), учитывающего окисление ферроцена в присутствии кислоты и без нее.

$$\begin{aligned} W_{Fc^+H^+, эксп} &= W_{Fc^+}^0 + k'_{эфф}[Fc]_0[I_2]_0[H^+]_0 = \\ &= k_{эфф}[Fc]_0[I_2]_0 + k'_{эфф}[Fc]_0[I_2]_0[H^+]_0 \end{aligned} \quad (4.40)$$

При постоянстве концентраций ферроцена и йода уравнение (4.40) преобразуется в уравнение (4.41),

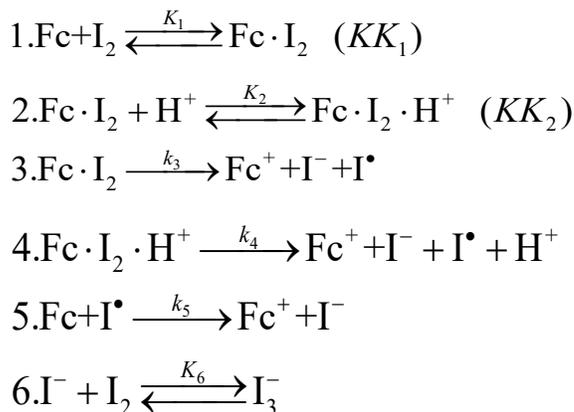
$$W_{Fc^+H^+, эксп} = a + b[H^+]_0 \quad (4.41)$$

которое описывает начальный участок зависимости 2 и зависимость 3 на рис. 4.9.

Кроме того установлено, что и в присутствии кислоты скорость реакции зависит от соотношения начальных концентраций ферроцена и йода, как и в ее отсутствие (рис. 4.7). Это указывает на то, что участие кислоты в процессе окисления ферроцена не сказывается на протекании реакции I^- с I_2 и ее влиянии на скорость процесса, для чего I^- должен существовать в растворе в свободном виде в присутствии хлорной кислоты, что в действительности и имеет место, поскольку HI, как и HClO₄, полностью диссоциирует в спиртах и ацетонитриле [105].

Основываясь на полученных данных и схеме 4.6, рассмотрим механизм участия кислоты в окислении ферроцена (схема 4.7), и проанализируем его на предмет соответствия установленным концентрационным зависимостям для скорости реакции

Схема 4.7



Подчеркнем, что образующаяся в условиях реакции кислота HI полностью диссоциирована в этаноле и ацетонитриле, поскольку низкая степень диссоциации HI автоматически ограничивает протекание стадии (6) и ее влияние на скорость процесса, что противоречит результатам опытов.

Согласно приведенной схеме протон, участвующий в образовании тройного комплекса KK_2 , регенерируется при его превращении в продукты реакции, то есть ведет себя как катализатор, и это принципиально отличает его поведение от поведения протона при окислении Fc кислородом, ROOH и хинонами, который входит в состав конечных продуктов реакции, как это видно на примере реакции Fc с HOOH – схема 4.8 [110].

Схема 4.8

1. $Fc + HOOH \rightleftharpoons Fc \cdot HOOH$
2. $Fc \cdot HOOH + H^+ \rightleftharpoons Fc \cdot HOOH \cdot H^+$
3. $Fc \cdot HOOH \cdot H^+ \longrightarrow Fc^+ + H_2O + HO^{\bullet}$
4. $Fc + HO^{\bullet} \longrightarrow Fc^+ + OH^-$

Аналогичные примеры можно привести и для других окислителей [101].

В соответствии со схемой 4.7 выражение для скорости образования катиона ферроцена по двум параллельным маршрутам можно представить в виде уравнения (4.42)

$$\begin{aligned} W_{Fc^+H^+} &= k_3[Fc \cdot I_2] + k_4[Fc \cdot I_2 \cdot H^+] + k_5[Fc][I^{\bullet}] = \\ &= k_3 K_1[Fc][I_2] + k_4 K_1 K_2[Fc][I_2][H^+] + k_5[Fc][I^{\bullet}] \end{aligned} \quad (4.42)$$

Используя его, получим уравнения для скорости реакции, отражающие влияние на неё соотношения начальных концентраций Fc и I_2 .

$$1) [I_2]_0 > [Fc]_0, [H^+]_0 > [I_2]_0$$

Из баланса по концентрации ферроцена определяем его текущую концентрацию и далее суммарную скорость процесса $W_{Fc^+H^+}^1$

$$[\text{Fc}]_0 = [\text{Fc}] + [\text{Fc} \cdot \text{I}_2] + [\text{Fc} \cdot \text{I}_2 \cdot \text{H}^+] = [\text{Fc}](1 + K_1[\text{I}_2] + K_1K_2[\text{I}_2][\text{H}^+]) \quad (4.43)$$

$$[\text{Fc}] = \frac{[\text{Fc}]_0}{1 + K_1[\text{I}_2]_0 + K_1K_2[\text{I}_2]_0[\text{H}^+]_0}$$

$$\begin{aligned} W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^1 &= \frac{2k_3K_1[\text{Fc}]_0[\text{I}_2]_0}{1 + K_1[\text{I}_2]_0 + K_1K_2[\text{I}_2]_0[\text{H}^+]_0} + \frac{2k_4K_1K_2[\text{Fc}]_0[\text{I}_2]_0[\text{H}^+]_0}{1 + K_1[\text{I}_2]_0 + K_1K_2[\text{I}_2]_0[\text{H}^+]_0} = \\ &= W_{\text{Fc}^+}^1 + W_{\text{Fc}^+}^{1.1} \end{aligned} \quad (4.44)$$

Здесь $W_{\text{Fc}^+}^1$ - скорость окисления Fc, протекающего через стадию образования комплекса $\text{Fc} \cdot \text{I}_2$, $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^{1.1}$ - скорость реакции, протекающей через образование тройного комплекса $\text{Fc} \cdot \text{I}_2 \cdot \text{H}^+$.

Наличие в знаменателе уравнения для скорости реакции $W_{\text{Fc}^+}^1$ слагаемого $K_1K_2[\text{I}_2]_0[\text{H}^+]_0 = [\text{Fc} \cdot \text{I}_2 \cdot \text{H}^+]/[\text{Fc}]$ говорит о том, что вклад $W_{\text{Fc}^+}^1$ в скорость брутто-процесса зависит от степени протонирования комплекса $\text{Fc} \cdot \text{I}_2$ и чем она больше, тем меньше этот вклад. Коэффициент «2» в обоих слагаемых уравнения (4.44) учитывает образование катиона ферроцена по реакции Fc с атомом I.

При $[\text{H}^+]_0 = 0$ уравнение (4.44) превращается в уравнение (4.32), при $[\text{H}^+]_0 \rightarrow \infty$ - в уравнение (4.45),

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^1 = 2k_4[\text{Fc}]_0 = W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^1, \text{max} \quad (4.45)$$

которое говорит о том, что при больших концентрациях кислоты окисление ферроцена полностью реализуется через образование комплекса $\text{Fc} \cdot \text{I}_2 \cdot \text{H}^+$, а скорость процесса стремится к предельному значению, определяемому константой скорости k_4 и лимитируемому значением $[\text{Fc}]_0$.

При небольших концентрациях I_2 и кислоты уравнение (4.44) преобразуется в уравнение (4.46), которое идентично уравнению (4.40), полученному экспериментальным путем.

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^1 = 2k_3K_1[\text{Fc}]_0[\text{I}_2]_0 + 2k_4K_1K_2[\text{Fc}]_0[\text{I}_2]_0[\text{H}^+]_0 \quad (4.46)$$

При постоянстве концентраций Fc и I_2 оно трансформируется в уравнение, аналогичное уравнению (4.41).

Из сравнения уравнений (4.40) и (4.46) можно найти выражения для $k_{эфф}$ и $k'_{эфф}$ в уравнении (4.40), а используя их выражения для коэффициентов (а) и (в) в уравнении (4.41).

$$k_{эфф} = 2k_3K_1; \quad k'_{эфф} = 2k_4K_1K_2 \quad (4.47)$$

Из равенств (4.47) следует, что

$$E_{эфф} = E_3 + \Delta_r H_1^o$$

$$E'_{эфф} = E_4 + \Delta_r H_1^o + \Delta_r H_2^o$$

Поскольку $E_4 < E_3$, а $\Delta_r H_i^o < 0$, получим, что $E'_{эфф} < E_{эфф}$. Разность в энергиях активации будет равна $E_{эфф} - E'_{эфф} = E_3 - (E_4 + \Delta_r H_2^o)$.

Таким образом, ускорение исследуемой реакции добавками кислоты обусловлено снижением её энергии активации при превращении комплекса $Fc \cdot I_2 \cdot H^+$, что опять же характерно для каталитических процессов, и этот случай при окислении ферроцена и его производных в присутствии кислот отмечен впервые.

Здесь уместно отметить, что реакция производилась в условиях избыточной концентрации кислоты по сравнению с концентрациями ферроцена и йода, что не характерно для каталитических процессов. Однако если реакцию проводить с каталитическим количеством кислоты и большими количествами ферроцена и йода, механизм реакции не изменится, хотя кинетическое уравнение реакции однозначно будет отличаться от уравнения (4.44), а порядок реакции по концентрации кислоты будет первым при любых концентрациях реагентов.

$$2) [Fc]_0 > [I_2]_0; [H^+]_0 > [Fc]_0$$

Выражение для скорости реакции $W_{Fc^+ \cdot H^+}^2$ в этом случае находим с учетом баланса по концентрации I_2 , позволяющего найти его текущую концентрацию

$$\begin{aligned}
 [I_2]_0 &= [I_2] + [K K_1] + [K K_2] + [I_3^-] = \\
 &= [I_2](1 + K_1[Fc] + K_1K_2[Fc][H^+] + K_6[I_3^-])
 \end{aligned}
 \tag{4.48}$$

$$[I_2] = \frac{[I_2]_0}{1 + K_1[Fc]_0 + K_1K_2[Fc]_0[H^+]_0 + K_6[I_3^-]}$$

$$\begin{aligned}
 W_{Fc^+ \cdot H^+}^2 &= \frac{2k_3K_1[Fc]_0[I_2]_0}{1 + K_1[Fc]_0 + K_1K_2[Fc]_0[H^+]_0 + K_6[I_3^-]} + \frac{2k_4K_1K_2[Fc]_0[I_2]_0[H^+]_0}{1 + K_1[Fc]_0 + K_1K_2[Fc]_0[H^+]_0 + K_6[I_3^-]} = \\
 &= W_{Fc^+ \cdot H^+}^2 + W_{Fc^+ \cdot H^+}^{2.2}
 \end{aligned}
 \tag{4.49}$$

Уравнения (4.44) и (4.49) согласуются с приведенными выше данными о влиянии соотношения начальных концентраций $[Fc]_0/[I_2]_0$ на скорость окисления ферроцена в присутствии кислоты, причиной которого, как и при ее отсутствии, является связывание I_2 ионом I_3^- , влияющая на равновесную концентрацию I_2 , скорость образования и выход комплексов $Fc \cdot I_2$ и $Fc \cdot I_2 \cdot H^+$, и, в конечном счете, на скорость исследуемого процесса в целом.

При $[H^+]_0 = 0$ $W_{Fc^+ \cdot H^+}^{2.2} = 0$ и уравнение (4.49) приводится к уравнению (4.36), а при $[H^+]_0 \rightarrow \infty$ – к уравнению (4.50),

$$W_{Fc^+ \cdot H^+}^2 = 2k_4[I_2]_0 = W_{Fc^+ \cdot H^+}^{2.2, \max}
 \tag{4.50}$$

которое по смыслу идентично – уравнению (4.45) и характеризует максимальную скорость реакции, которая достигается при полном связывании I_2 в комплекс $Fc \cdot I_2 \cdot H^+$. Это означает, что при большом избытке кислоты в реакционной смеси продуктом реакции будет не трийодид ферроцена, а йодид ферроцена, стабилизации которого будет способствовать не только специфическая сольватация, но и протонирование его димерной формы.

3.4.2.2. Окисление ферроценилметанола

В соответствии со схемой 4.7 и данными, приведёнными в разделе 3.4.2.1., основным продуктом реакции ферроцена с I_2 при избытке последнего является трийодид ферроцена. При окислении алкильных производных ферроцена состав аниона в образующемся продукте реакции не меняется. Если же заместитель в

ферроцене является сильным акцептором электронов, как в ацетилферроцене, продуктом реакции является пентайодид ферроцена [125]. Речь идет о твердом продукте, однако не факт, что в растворе состав аниона I_5^- остается неизменным, поскольку велика вероятность его диссоциации с образованием I_3^- , вследствие того, что энергия связи первой молекулы I_2 с I^- существенно выше, чем второй [122]. Приведенная схема может быть распространена и на окисление ферроценилметанола, в котором заместитель по своей электроно-донорной способности практически не отличается от атома водорода.

Как и следовало ожидать, кинетические закономерности окисления $FcCH_2OH$ йодом в отсутствие кислоты аналогичны установленным для окисления ферроцена, т.е. наблюдается первый порядок процесса по концентрациям обоих реагентов при их малых значениях (рис. 4.11) и увеличение скорости реакции в том же ряду растворителей, что и при окислении ферроцена, т.е. $MeCN > EtOH > Diox$. Стремление скорости реакции к максимальному значению W_{Fc^+max} при больших концентрациях реагентов ($FcCH_2OH$) свидетельствует о протекании реакции через стадию образования молекулярного комплекса $FcCH_2OH \cdot I_2$ по аналогии с комплексом $Fc \cdot I_2$ в схеме 17. Отметим, что наличие заместителя в МК и его способность к специфическому взаимодействию с растворителями обуславливают более низкую скорость реакции $FcCH_2OH$ с I_2 по сравнению с ферроценом за счет влияния электронного и стерического факторов заместителя.

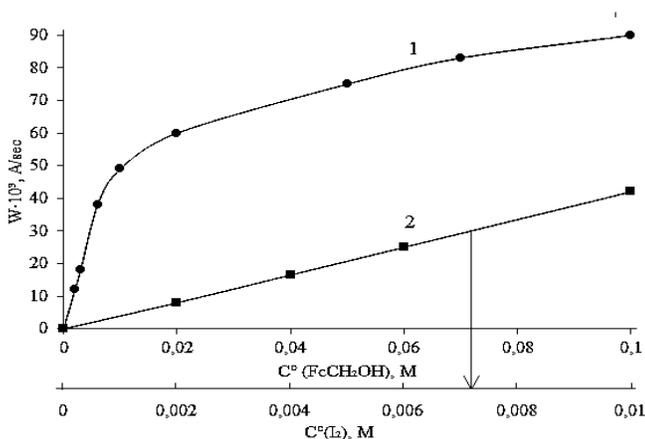


Рис. 4.11. Влияние концентрации $FcCH_2OH$ (1) и I_2 (2) на скорость окисления МК в ацетонитриле. $C_{I_2}^0(1) = 0,001 M$, $C_{МК}^0(2) = 0,002 M$. $T=23^\circ C$.

В присутствии кислоты картина процесса существенно меняется, на что указывает прежде всего прямо противоположное влияние природы растворителя на скорость реакции, которая характеризуется рядом: $\text{Diox} > \text{EtOH} > \text{MeCN}$, что следует из сравнения интенсивностей полос поглощения катиона ферроцена и кинетических кривых его накопления в этих растворителях (рис. 4.12).

Причина такой инверсии обусловлена тем, что в диоксане начинает доминировать процесс образования катиона ферроцена за счет протонирования FcCH_2OH , в то время как в этаноле этот процесс не играет существенной роли и образование катиона ферроцена происходит в результате реакции МК с I_2 , протекающей с меньшей скоростью, чем процесс его протонирования в диоксане. В ацетонитриле выход карбокатиона FcC^+H_2 при протонировании FcCH_2OH не меньше, чем в диоксане, о чем говорилось выше, однако он не склонен к редокс-изомерии вследствие неспецифической сольватации, но его образование приводит к снижению текущей концентрации МК и, как следствие этого, к падению скорости реакции с I_2 (рис. 4.12).

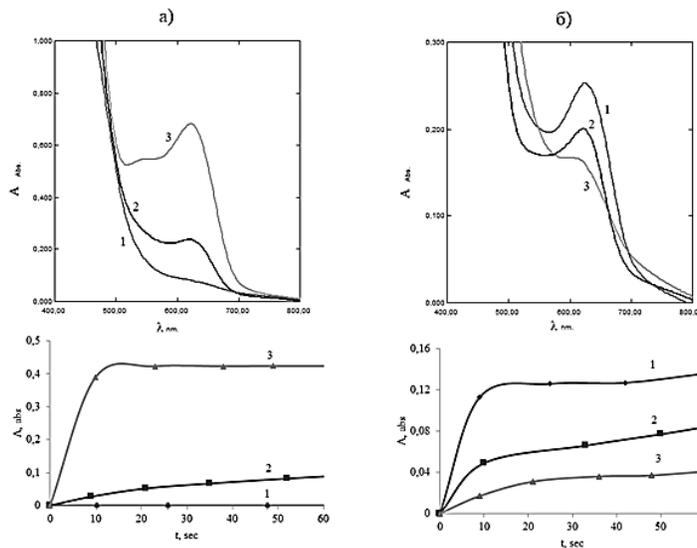


Рис. 4.12. Электронные спектры и кинетические кривые образования катиона ферроцена при окислении FcCH_2OH йодом в отсутствие HClO_4 (а) и в её присутствии (б) в диоксане (1), этаноле (2) и ацетонитриле (3).

$$C_{\text{МК}}^0 = 0,002 \text{ M}, C_{\text{I}_2}^0 = 0,004 \text{ M}, C_{\text{HClO}_4}^0 = 0,1 \text{ M}$$

В пользу этого говорят и приведенные на рисунке 4.13 зависимости скорости образования катиона ферроцена $W_{Fc^+H^+}$, при взаимодействии $FcCH_2OH$ с I_2 от концентрации последнего в присутствии $HClO_4$ в ацетонитриле (2) и диоксане (1). В первом из этих растворителей, несмотря на его высокую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon=36,5$) $W_{Fc^+H^+}$ существенно ниже, чем во втором ($\epsilon=2$), причем зависимость $W_{Fc^+H^+} = f([I_2]_0)$ в ацетонитриле выходит из начала координат, а в диоксане из некоторой точки на координате скоростей, которая характеризует скорость редокс-изомерии катиона FcC^+H_2 в условиях проведения реакции.

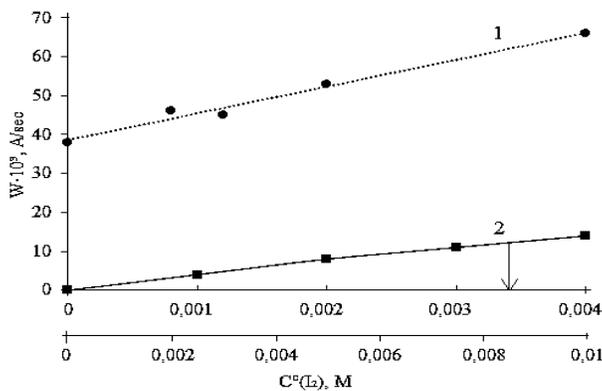


Рис. 4.13. Влияние концентрации I_2 на скорость окисления $FcCH_2OH$ в присутствии $HClO_4$ в диоксане (1) и ацетонитриле (2). $C_{MK}^0(1) = 0,01 M$, $C_{MK}^0(2) = 0,002 M$, $C_{HClO_4}^0(1,2) = 0,1 M$

Зависимость начальной скорости реакции от концентрации кислоты в указанных растворителях, приведенная на рисунке 4.14, говорит о том, что при небольших значениях последней, она описывается уравнением (4.51),

$$W_{Fc^+H^+} = W_{Fc^+} + k_{эфф} [FcCH_2OH]_0 [I_2]_0 [H^+]_0 \quad (4.51)$$

где W_{Fc^+} - скорость реакции в отсутствие кислоты, которое при постоянстве концентрации МК и I_2 принимает вид:

$$W_{Fc^+H^+} = W_{Fc^+} + a[H^+]_0 \quad (4.52)$$

В диоксане $W_{Fc^+} \approx 0$, в этаноле и ацетонитриле $W_{Fc^+} > 0$, что находит свое отражение в характере зависимостей $W_{Fc^+H^+} = f([H^+]_0)$ в этих растворителях.

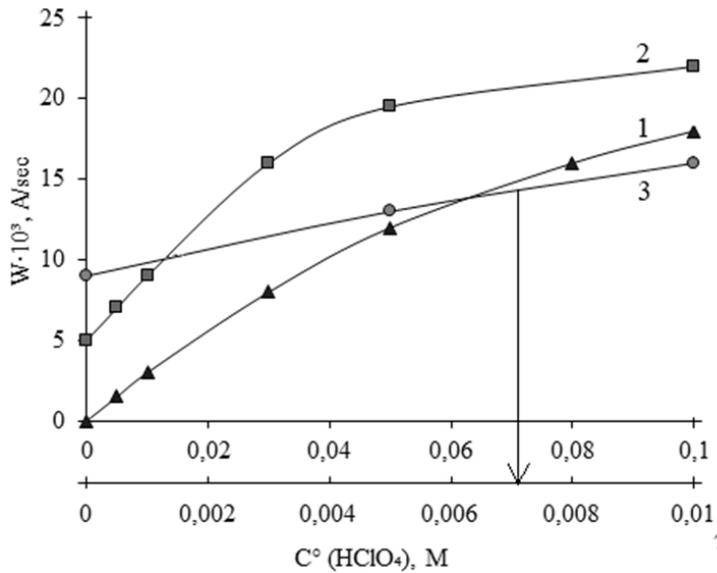


Рис. 4.14. Влияние концентрации HClO_4 на скорость окисления FcCH_2OH йодом в диоксане (1), этаноле (2) и ацетонитриле (3).

$$C_{\text{МК}}^0 = 0,002 \text{ M},$$

$$C_{\text{I}_2}^0 = 0,004 \text{ M}.$$

При больших концентрациях кислоты скорость реакции в этаноле стремится к предельному значению $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+} = W_{\text{Fc}^+\text{H}^+ \text{max}}$, что указывает на протекание реакции через стадию образования комплекса $\text{FcCH}_2\text{OH} \cdot \text{I}_2 \cdot \text{H}^+$.

Как уже отмечалось выше, влияние процесса протонирования FcCH_2OH на его окисление *p*-хиноном наглядно проявляется в зависимости $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+} = f([\text{МК}]_0)$, которая имеет экстремальный характер (рис. 4.15 кривая 1). В этой связи логично было установить, как процесс протонирования МК сказывается на его окислении йодом в тех же условиях. Полученный результат (рис. 4.15, кривая 2) свидетельствует о том, что зависимость $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+} = f([\text{МК}]_0)$, при использовании I_2 в качестве окислителя не является экстремальной, обнаруживая четкую тенденцию к увеличению скорости накопления катиона ферроцена с ростом концентрации МК. Причина наблюдаемого различия в характере приведенных зависимостей обусловлена различием в свойствах используемых окислителей – при избытке концентрации МК по сравнению с концентрацией кислоты последняя полностью расходуется на его протонирование, в результате чего *p*-хинон теряет свои окислительные свойства, в то время как I_2 способен окислять МК и в отсутствие НХ. Образовавшийся при протонировании карбокатион FcC^+H_2 не способен к редокс-изомерии вследствие его стабилизации за счет координации с материнским

соединением. При избытке кислоты в сравнении с МК, последний протонируется с образованием карбокатиона FcC^+H_2 , который в диоксане изомеризуется в катиона ферроцена, однако образование аниона I^- при окислении FcCH_2OH йодом приводит к частичной нейтрализации FcC^+H_2 и снижению скорости его редокс-изомерии. Зависимость $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+} = f([\text{МК}]_0)$, полученная в этих условиях (рис. 4.15, кривая 3), характеризуется закономерной тенденцией к увеличению скорости накопления катиона ферроцена с ростом концентрации МК, как и зависимость (2), и близким с ней значением этой скорости при больших концентрациях FcCH_2OH за счет равенства концентраций I_2 , которые при избытке МК и определяют эти значения. При небольших концентрациях FcCH_2OH скорость реакции $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}$ в условиях (3), заметно выше скорости этой же реакции в условиях (2).

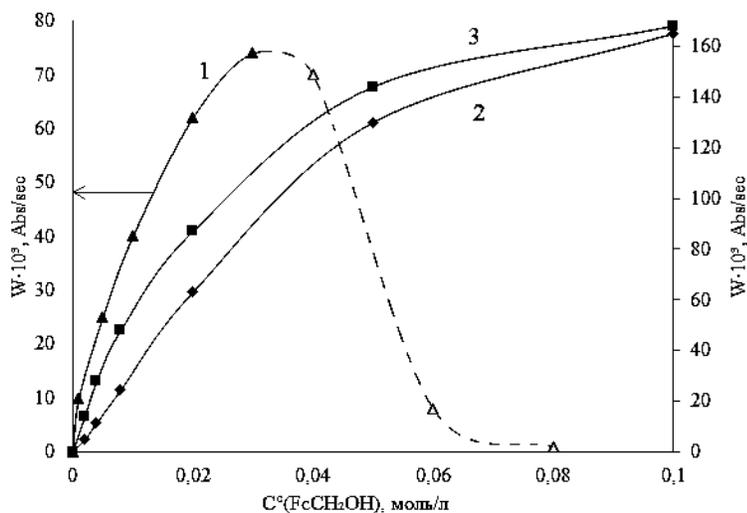
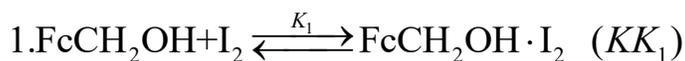
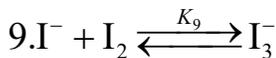
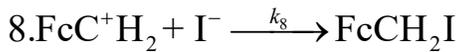
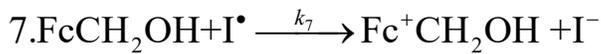
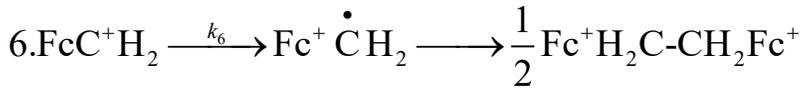
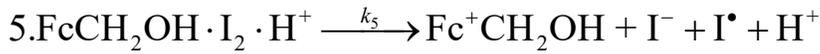
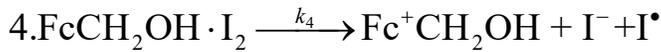
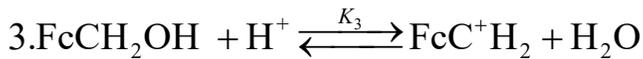
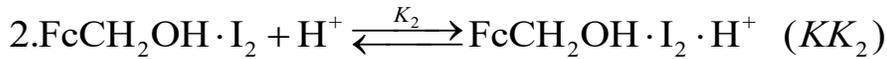


Рис. 4.15. Зависимость скорости накопления катиона ферроцена от концентрации ферроценилметанола при его окислении *p*-хиноном (1) и йодом (2,3) в диоксане. $C_{\text{HClO}_4}^0(1,2) = 0,001 \text{ M}$, $C_{\text{HClO}_4}^0(3) = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{ПХ}}^0 = 0,005 \text{ M}$, $C_{\text{I}_2}^0 = 0,004 \text{ M}$.

На основании приведенных выше результатов исследований и установленных ранее механизмов окисления ферроцена йодом и протонирования FcCH_2OH можно предложить следующую схему окисления данного МК йодом в кислой среде безотносительно природы используемого растворителя, что позволяет сделать ее кинетический анализ более полным (схема 4.9)

Схема 4.9





Здесь $\text{H}^+ = \text{HX}$.

Приведенная схема справедлива при любом соотношении начальных концентраций НХ и МК. Принимается, что конечным продуктом окисления FcCH_2OH йодом при его избытке является трийодид ферроцена, как и при окислении ферроцена.

В соответствии со схемой, образование катиона ферроцена происходит в результате протонирования FcCH_2OH и его окисления йодом, общая скорость которого $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}$ равна

$$\begin{aligned} W_{\text{Fc}^+\text{H}^+} &= W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^1 + W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^2 = \\ &= k_6 [\text{FcCH}_2]^+ + k_4 [\text{FcCH}_2\text{OH} \cdot \text{I}_2] + k_5 [\text{FcCH}_2\text{OH} \cdot \text{I}_2 \cdot \text{H}^+] + k_7 [\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{I}^\bullet] = \\ &= k_6 [\text{FcCH}_2]^+ + k_4 K_1 [\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{I}_2] + k_5 K_1 K_2 [\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{I}_2][\text{H}^+] + k_7 [\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{I}^\bullet] \end{aligned} \quad (4.53)$$

Следует отметить, что оба катиона ферроцена фиксируются по полосам поглощения с близким значением λ_{max} , $\lambda_{\text{max}} \approx 628$ нм. Конечный вид уравнения (4.53) зависит от соотношения начальных концентраций реагентов, влияющего на баланс их концентраций. При множестве вариантов этих соотношений, рассмотрим два из них, которые имеют принципиальное значение:

$$1. [\text{МК}]_0 \gg [\text{НХ}]_0, [\text{I}_2]_0 = \text{const} \gg [\text{НХ}]_0.$$

$$\begin{aligned}
 [\text{H}^+]_0 &= [\text{H}^+] + [\text{FcCH}_2]^+ + [\text{FcCH}_2 \text{ OH} \cdot \text{I}_2 \cdot \text{H}^+] = \\
 &= [\text{H}^+] + [\text{FcCH}_2]^+ + K_1 K_2 [\text{FcCH}_2 \text{ OH}][\text{I}_2][\text{H}^+]
 \end{aligned} \tag{4.54}$$

Концентрацию FcC^+H_2 найдем из условия его стационарности

$$\frac{d[\text{FcCH}_2]^+}{dt} = k_3[\text{FcCH}_2 \text{ OH}][\text{H}^+] - k_{-3}[\text{FcCH}_2]^+[\text{H}_2 \text{ O}] - k_6[\text{FcCH}_2]^+ - k_8[\text{FcCH}_2]^+[\text{I}^-] = 0 \tag{4.5}$$

$$\text{Тогда} \quad [\text{FcCH}_2]^+ = \frac{k_3[\text{FcCH}_2 \text{ OH}]_0[\text{H}^+]}{k_{-3}[\text{H}_2 \text{ O}] + k_6 + k_8[\text{I}^-]} \tag{4.5}$$

Подставляя выражение (4.56) в соотношение (4.54), найдем текущую концентрацию H^+ и далее скорость реакции для каждого из маршрутов

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{H}^+]_0}{1 + K_1 K_2 [\text{FcCH}_2 \text{ OH}]_0 [\text{I}_2]_0 + \frac{k_3 [\text{FcCH}_2 \text{ OH}]_0}{k_{-3} [\text{H}_2 \text{ O}] + k_6 + k_8 [\text{I}^-]}} \tag{4.57}$$

Отсюда

$$\begin{aligned}
 W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^1 &= k_6 [\text{FcCH}_2]^+ = \frac{k_6 k_3 [\text{FcCH}_2 \text{ OH}]_0 [\text{H}^+]}{k_{-3} [\text{H}_2 \text{ O}] + k_6 + k_8 [\text{I}^-]} = \\
 &= \frac{k_6 k_3 [\text{FcCH}_2 \text{ OH}]_0 [\text{H}^+]_0}{(k_{-3} [\text{H}_2 \text{ O}] + k_6 + k_8 [\text{I}^-]) \left(1 + K_1 K_2 [\text{FcCH}_2 \text{ OH}]_0 [\text{I}_2]_0 + \frac{k_3 [\text{FcCH}_2 \text{ OH}]_0}{k_{-3} [\text{H}_2 \text{ O}] + k_6 + k_8 [\text{I}^-]} \right)} \tag{4.58}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^2 &= k_4 K_1 [\text{FcCH}_2 \text{ OH}][\text{I}_2] + k_5 K_1 K_2 [\text{FcCH}_2 \text{ OH}][\text{I}_2][\text{H}^+] + k_7 [\text{FcCH}_2 \text{ OH}][\text{I}^*] = \\
 &= 2k_4 K_1 [\text{FcCH}_2 \text{ OH}]_0 [\text{I}_2]_0 + \frac{2k_5 K_1 K_2 [\text{FcCH}_2 \text{ OH}]_0 [\text{I}_2]_0 [\text{H}^+]_0}{1 + K_1 K_2 [\text{FcCH}_2 \text{ OH}]_0 [\text{I}_2]_0 + \frac{k_3 [\text{FcCH}_2 \text{ OH}]_0}{k_{-3} [\text{H}_2 \text{ O}] + k_6 + k_8 [\text{I}^-]}} \tag{4.59}
 \end{aligned}$$

Коэффициент «2» в уравнении (4.59) появляется за счет учета реакции FcCH_2OH с атомом йода (стадия 7 схемы 4.9), концентрация которого принималась стационарной. Уравнения (4.58) и (4.59) со всей очевидностью свидетельствуют о том, что каждый из процессов протонирования и окисления МК оказывает существенное влияние на скорость протекания другого, что обусловлено их конкуренцией за кислоту при ее недостатке притом, что I_2 способен окислять FcCH_2OH и без участия

кислоты, хотя и с меньшей скоростью, и это служит подтверждением приведенных выше экспериментальных данных.

Общая скорость накопления катиона ферроцена будет равна

$$\begin{aligned}
 W_{Fc^+H^+} &= W_{Fc^+H^+}^1 + W_{Fc^+H^+}^2 = \\
 &= \frac{k_6 k_3 [FcCH_2 OH]_0 [H^+]_0}{(k_{-3} [H_2 O] + k_6 + k_8 [I^-])} \cdot \frac{1}{1 + K_1 K_2 [FcCH_2 OH]_0 [I_2]_0 + \frac{k_3 [FcCH_2 OH]_0}{k_{-3} [H_2 O] + k_6 + k_8 [I^-]}} + \\
 &+ 2k_4 K_1 [FcCH_2 OH]_0 [I_2]_0 + \frac{2k_5 K_1 K_2 [FcCH_2 OH]_0 [I_2]_0 [H^+]_0}{1 + K_1 K_2 [FcCH_2 OH]_0 [I_2]_0 + \frac{k_3 [FcCH_2 OH]_0}{k_{-3} [H_2 O] + k_6 + k_8 [I^-]}} \quad (4.60)
 \end{aligned}$$

Уравнение (4.60) описывает зависимость $W_{Fc^+H^+} = f([FcCH_2 OH]_0)$ в диоксане. При низких концентрациях МК оно преобразуется в уравнение (4.61) (в котором вторым слагаемым без большой ошибки можно пренебречь),

$$W_{Fc^+H^+} = \frac{k_6 k_3 [FcCH_2 OH]_0 [H^+]_0}{(k_{-3} [H_2 O] + k_6 + k_8 [I^-])} + 2k_4 K_1 [FcCH_2 OH]_0 [I_2]_0 + 2k_5 K_1 K_2 [FcCH_2 OH]_0 [I_2]_0 [H^+]_0 \quad (4.61)$$

свидетельствующее о первом порядке процесса по концентрации $FcCH_2 OH$. При больших концентрациях $FcCH_2 OH$ значение $[H^+] \rightarrow 0$ и образование катиона ферроцена будет происходить только по реакции МК с I_2 без участия кислоты.

$$W_{Fc^+H^+} = 2k_4 K_1 [FcCH_2 OH]_0 [I_2]_0 \quad (4.62)$$

Это должно проявиться в уменьшении углового коэффициента роста скорости реакции с ростом концентрации МК, что в действительности наблюдается на кривой 2, рис. 4.15, в этаноле и ацетонитриле $W_{Fc^+H^+}^1 = 0$ и $W_{Fc^+H^+} = W_{Fc^+H^+}^2$, при этом в ацетонитриле скорость реакции будет описываться, как и в диоксане, уравнением (4.62), в этаноле – уравнением (4.63).

$$W_{Fc^+H^+} = 2k_4 K_1 [FcCH_2 OH]_0 [I_2]_0 + \frac{2k_5 K_1 K_2 [FcCH_2 OH]_0 [I_2]_0 [H^+]_0}{1 + K_1 K_2 [FcCH_2 OH]_0 [I_2]_0} \quad (4.63)$$

2. $[HX]_0 > [МК]_0 > [I_2]_0$

Для расчёта скорости суммарного процесса используется то же самое уравнение (4.63). Выражение для стационарных концентраций FcS^+H_2 и I^- остаются также неизменными. Текущая концентрация I_2 находится из выражения (4.64).

$$\begin{aligned} [\text{I}_2]_0 &= [\text{I}_2] + [\text{FcCH}_2\text{OH} \cdot \text{I}_2] + [\text{FcCH}_2\text{OH} \cdot \text{I}_2 \cdot \text{H}^+] + \text{I}_3^- = \\ &= [\text{I}_2] + K_1[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{I}_2] + K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{I}_2][\text{H}^+]_0 + K_9[\text{I}_2][\text{I}^-] \end{aligned} \quad (4.64)$$

$$[\text{I}_2] = \frac{[\text{I}_2]_0}{1 + K_1[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 + K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]_0 + K_9[\text{I}^-]} \quad (4.65)$$

что, с учетом сказанного выше, приводит к следующим уравнениям для $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^1$ и $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^2$.

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^1 = \frac{k_6k_3[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]_0}{k_{-3}[\text{H}_2\text{O}] + k_6 + k_8[\text{I}^-]} \quad (4.66)$$

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^2 = \frac{2(k_4K_1 + k_5K_1K_2[\text{H}^+]_0)[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{I}_2]_0}{1 + K_1[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 + K_1K_2[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0[\text{H}^+]_0 + K_9[\text{I}^-]} \quad (4.67)$$

Полученные уравнения показывают, что при достаточно больших концентрациях кислоты процессы окисления и протонирования МК протекают независимо друг от друга, если сравнивать эти уравнения с уравнениями (4.58) и (4.59), полученными в условиях, когда $[\text{МК}]_0 \gg [\text{НХ}]_0$.

В этаноле и ацетонитриле $W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^1 = 0$. Уравнение (4.67) справедливо для всех используемых растворителей. Логично, что аналогичное уравнение описывает скорость окисления ферроцена йодом в идентичных условиях (уравнение 4.49).

При больших концентрациях кислоты уравнение (4.67) преобразуется в уравнение (4.68).

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+}^{2.1} = 2k_5[\text{I}_2]_0 = W_{\text{Fc}^+\text{H}^+ \text{max}}^{2.1} \quad (4.68)$$

При малых концентрациях FcCH_2OH уравнение (4.67) преобразуется в уравнение (4.69), которое описывает заключительную часть кривой (2) на рис. 4.14.

$$W_{Fc^+H^+}^{2.2} = \frac{2(k_4 + k_5 K_2 [H^+]_0) [I_2]_0}{1 + K_2 [H^+]_0} \quad (4.69)$$

В заключение подчеркнем, что возможность образования катиона ферроцена при протонировании $FcCH_2OH$ обуславливает характерные особенности окисления металлокомплекса йодом как в сравнении с его же окислением п-хиноном, проявляющим окислительные свойства только в присутствии кислот, так и в сравнении с окислением йодом ферроцена, не содержащего функциональных групп, способных протонироваться.

Не вызывает сомнения, что закономерности, установленные для реакции $FcCH_2OH$ с п-хиноном и йодом в присутствии $HClO_4$, должны наблюдаться и для реакции этих окислителей с другими функциональными производными ферроцена в идентичных условиях, что говорит об общности закономерностей реакций МК с йодом, протекающих в одинаковых условиях.

3.5. Влияние природы растворителя на конкуренцию процессов протонирования ацетил- и 1.1' – диацетилферроцена и их окисления йодом и п-хиноном

Как было показано выше, п-хинон проявляет свои окислительные свойства лишь в комбинации с сильной кислотой, поэтому процесс образования катиона ферроцена в системе МК + п-хинон + НХ в результате протонирования МК и его окисления разделить и исследовать по отдельности невозможно. Это же касается и ряда других более слабых окислителей, например кислорода и гидропероксидов, для увеличения редокс-потенциала которых требуется сильная кислота. Такая возможность появляется если использовать такой окислитель как йод, который, как было показано выше на примере ферроцена и ферроценилметанола, способен вступать в реакцию с МК как в отсутствие кислоты, так и в ее присутствии, причем кислота катализирует его окисление, в то время как в комбинации с п-хиноном она входит в состав продукта восстановления окислителя, т.е. гидрохинона. Из этого

следует, что меняя природу растворителя, можно влиять на скорость образования катиона ферроцена как за счет протонирования МК, так и при его окислении йодом в системе $\text{МК} + \text{I}_2 + \text{НХ}$, и исследовать конкуренцию и взаимное влияние этих процессов, что и явилось целью этой части работы.

В качестве объектов исследования были выбраны ацетилферроцен FcCOCH_3 и 1,1-диацетилферроцен $\text{Fc}(\text{COCH}_3)_2$, которые отличаются своей реакционной способностью, как в отношении реакции редокс-изомерии соответствующих карбокатионов, так и в их реакции с йодом.

Результаты кинетических исследований свидетельствуют о том, что в диоксане в системе АФ + НХ основным каналом образования катиона ферроцена является протонирование МК, скорость которого $W_{\text{Fc}^+ \cdot \text{H}^+}$ стремится к предельному значению с ростом концентрации HClO_4 (рис. 5.1). 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 ферроцена, или должны увеличивать её за счет катализируемого кислотой окисления МК йодом, как это наблюдается при окислении ферроцена. В действительности наблюдается ингибирование этого процесса (рис. 5.2), скорость которого в случае ДАФ 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 $[\text{карбокатион} \cdot \text{I}_2]$ с молекулой I_2 , как с основанием Льюиса, способность которых к редокс-изомерии заметно ниже, чем карбокатионов в свободном виде, или вообще равна нулю, как в случае с ДАФ.

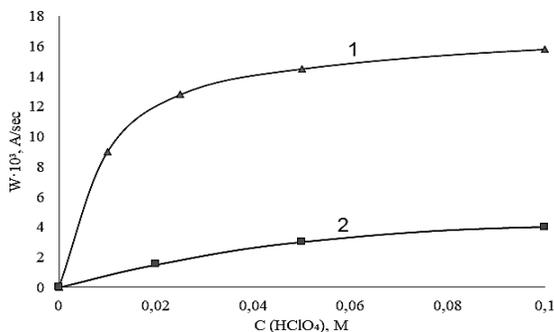


Рис. 5.1. Влияние концентрации HClO_4 на скорость образования катиона ферроцена при протонировании АФ (1) в диоксане. 2 – в присутствии йода.

$$C_{\text{МК}}^0 = 0,003 \text{ М}, C_{\text{I}_2}^0 = 0,004 \text{ М}.$$

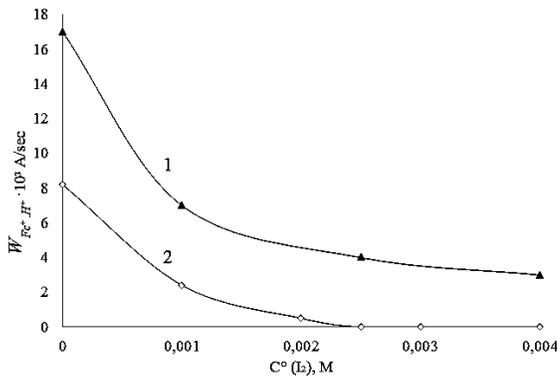


Рис. 5.2. Влияние добавок I_2 на скорость образования катиона ферроцена в диоксане при протонировании АФ (1), ДАФ (2). $C_{MK}^0=0,003 M, C_{NH}^0=0,1 M$.

При более высоких концентрациях НХ и ДАФ, по сравнению с приведенными на рис. 5.2 значениями, и $C_{I_2}^0=0,004 M$, образования катиона ферроцена в реакционной смеси так же не наблюдается.

Для сравнения отметим, что ацетилферроцен не окисляется H_2O_2 в органических растворителях, но окисляется в воде, что объясняется разницей механизмов взаимодействия реагентов в органических растворителях и в воде [104].

В ацетонитриле йод способен окислять только АФ. Введение кислоты в реакционную смесь, содержащую АФ и I_2 , приводит к снижению скорости образования катиона ферроцена в отличие от реакции окисления ферроцена йодом в этом растворителе, которая ускоряется в присутствии кислоты (рис. 5.3). Обращает на себя внимание, что скорость окисления йодом ферроцена в ацетонитриле меньше, чем скорость окисления ацетилферроцена несмотря на то, что последний содержит достаточно сильный электроно-акцепторный заместитель. Причину такого «несоответствия» можно объяснить, если обратиться к механизму окисления ферроцена йодом, рассмотренном в п. 3.4.2.1. Предполагается, что на первичной стадии процесса происходит образование координационного комплекса $Cr_2Fe \cdot I_2$ типа КПЗ за счет взаимодействия высших занятых орбиталей МК ($d_{xy}, d_{x^2-y^2}$), локализованных на атоме железа [44], с вакантной разрыхляющей σ^* орбиталью молекулы окислителя. В АФ появляется возможность координации молекулы йода с атомом металла за счет неподелённых пар электронов, с электрофильным атомом

углерода заместителя, что приводит к увеличению его окислительной способности и, как следствие этого, скорости реакции.

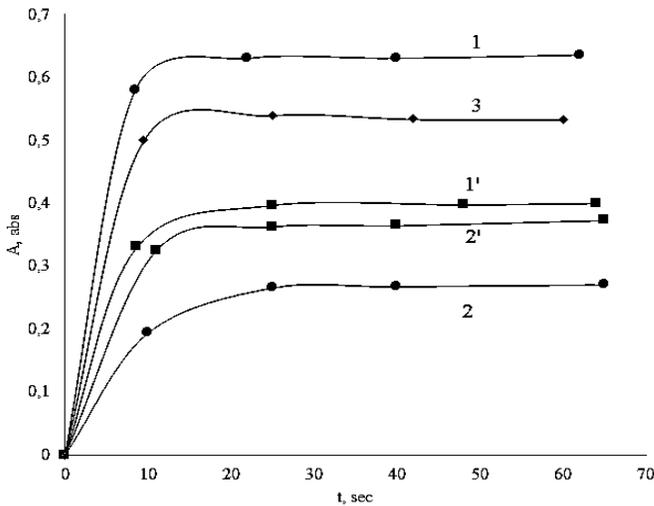


Рис. 5.3. Кинетические кривые накопления катиона ферроцена при окислении АФ (1, 1', 3) и ферроцена (2, 2') йодом в ацетонитриле. 1,2 - без добавок НХ; 1',2' - с добавками НХ, 3 - в смешанном растворителе ацетонитрил-вода (3:1).

$$C_{\text{МК}}^0 = 0,003 \text{ М}, C_{\text{I}_2}^0 = 0,004 \text{ М}, C_{\text{НХ}}^0 = 0,1 \text{ М}.$$

Снижение скорости окисления АФ йодом в ацетонитриле добавками кислоты $W_{\text{Fc}^+, \text{Ox}}$ вместо её ожидаемого увеличения, скорее всего, обусловлено уменьшением текущей концентрации МК за счет его протонирования. Образующийся при этом карбокатион не склонен к редокс-изомерии (рис. 5.4).

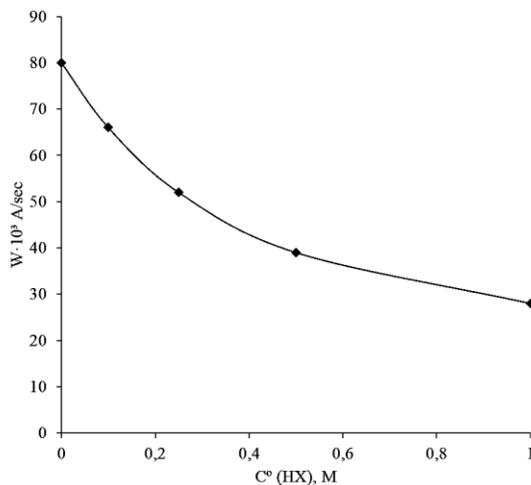


Рис. 5.4. Влияние концентрации HClO_4 на скорость образования катиона ферроцена при окислении АФ йодом в ацетонитриле.

$$C_{\text{МК}}^0 = 0,003 \text{ М}, C_{\text{I}_2}^0 = 0,004 \text{ М}.$$

Веским доводом в пользу этого предположения является ускорение реакции при разбавлении ацетонитрила водой (рис. 5.3.), способствующий регенерации исходного соединения за счет ее реакции с карбокатионом,



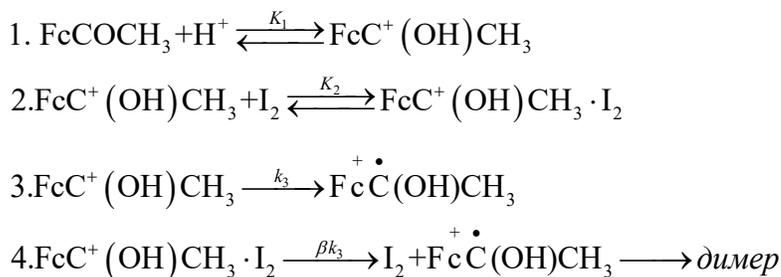
что приводит к увеличению текущей концентрации металлокомплекса.

Таким образом, кинетическая кривая накопления катиона ферроцена 1' в присутствии НХ на рис. 5.3 отражает влияние двух кинетических эффектов – положительного (за счет предполагаемого увеличения скорости реакции МК с I₂) и отрицательного (за счет снижения текущей концентрации МК при его протонировании) на скорость взаимодействия АФ с йодом.

Приближенно оценить уменьшение текущей концентрации МК при их протонировании можно, если предположить, что каталитические эффекты кислоты при окислении ферроцена и АФ в идентичных условиях приблизительно одинаковы. Для ферроцена, по данным приведенным на рис. 5.3 (кривые 2, 2'), $W_{Fc^{+.Ox}} = W_{Fc^{+.Ox}} \cdot 1,45$. Тогда, для АФ (кривая 1), предполагаемое расчетное значение $W_{Fc^{+.Ox}} = 80 \cdot 10^{-3} \cdot 1,45 = 116 \cdot 10^{-3}$ А/сек. По данным эксперимента (кривая 1') $W_{Fc^{+.Ox}} = 46 \cdot 10^{-3}$ А/сек, что ~ в 2,5 раза ниже, чем расчетное значение. Это говорит о том, что текущая концентрация АФ во столько же раз меньше, чем начальная, вследствие его протонирования, подтверждая тем самым предположение о причине снижения скорости окисления АФ йодом в присутствии НХ.

Исходя из изложенного, на примере FcCOCH₃ рассмотрим схемы вероятных процессов, протекающих в реагирующей системе МК+I₂+НХ в диоксане (схема 5.1) и в ацетонитриле (схема 5.2), отражающие влияние растворителя на них.

Схема 5.1



В соответствии со схемой, скорость образования катиона ферроцена $W_{Fc^{+.H^+}}$ в реагирующей системе FcCOCH₃+НХ+I₂ будет равна

$$\begin{aligned}
 W_{Fc^+.H^+} &= (1-x)k_3 [FcC^+(OH)CH_3] + x\beta k_3 [FcC^+(OH)CH_3 \cdot I_2] = \\
 &= (1-x)k_3 K_1 [FcCOCH_3][H^+] + x\beta k_3 K_1 K_2 [FcCOCH_3][H^+][I_2]
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

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; $0 \leq \beta < 1$.

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

$$\begin{aligned}
 [FcCOCH_3]_0 &= [FcCOCH_3] + (1-x)[FcC^+(OH)CH_3] + x[FcC^+(OH)CH_3 \cdot I_2] = \\
 &= [FcCOCH_3] \left(1 + (1-x)K_1 [H^+]_0 + xK_1 K_2 [H^+]_0 [I_2]_0 \right)
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

$$\text{Отсюда} \quad [FcCOCH_3] = \frac{[FcCOCH_3]_0}{1 + (1-x)K_1 [H^+]_0 + xK_1 K_2 [H^+]_0 [I_2]_0} \tag{5.3}$$

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

$$W_{Fc^+.H^+} = \frac{(1-x)k_3 K_1 [FcCOCH_3]_0 [H^+]_0 + x\beta k_3 K_1 K_2 [FcCOCH_3]_0 [H^+]_0 [I_2]_0}{1 + (1-x)K_1 [H^+]_0 + xK_1 K_2 [H^+]_0 [I_2]_0} \tag{5.4}$$

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

$$W_{Fc^+.H^+}^1 = \frac{k_3 K_1 [FcCOCH_3]_0 [H^+]_0}{1 + K_1 [H^+]_0} \tag{5.5}$$

которая заведомо выше, чем $W_{Fc^+.H^+}$, что полностью соответствует полученным экспериментальным данным (рис. 5.2).

При $[H^+] \rightarrow \infty$, $W_{Fc^+.H^+}^1$ стремится к предельному значению при протонировании АФ,

$$W_{Fc^+.H^+}^1 = W_{Fc^+.H^+ \max}^1 = k_3 [FcCOCH_3]_0 \quad (5.6)$$

подтверждая тем самым данные, приведенные на рис. 5.1. При увеличении концентрации I_2 , что соответствует стремлению x к единице, уравнение (5.4) трансформируется в уравнение (5.7)

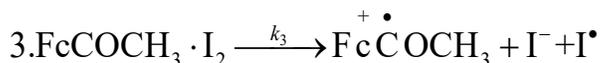
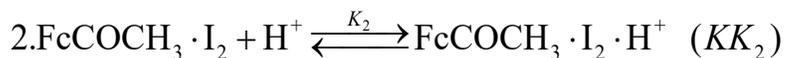
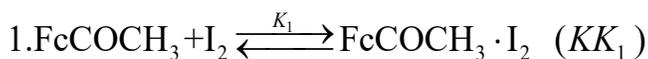
$$W_{Fc^+.H^+}^2 = \beta k_3 [FcCOCH_3] \quad (5.7)$$

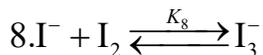
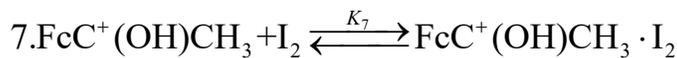
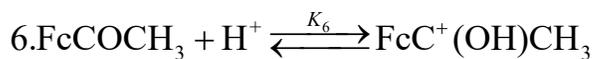
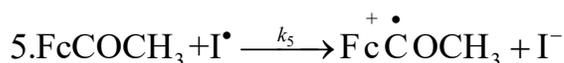
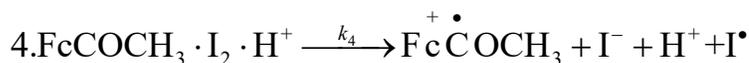
Совершенно очевидно, что при $\beta < 1$, $W_{Fc^+.H^+}^2 < W_{Fc^+.H^+}^1$. Для диацетилферроцена 1,1'-Fc(COCH₃)₂ $\beta = 0$, $W_{Fc^+.H^+}^2 = 0$, что соответствует результатам кинетических исследований, приведенных на рис. 5.2.

Отметим, что из монокарбокатионов, образующихся при протонировании соединений FcCOCH₃ и Fc(COCH₃)₂, карбокатион FcC⁺(OH)CH₃(COCH₃) является менее активным по своей способности к редокс-изомерии вследствие сильного электроно-акцепторного 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. 5.2). 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 Fc(COCH₃)₂ образуется дикарбокатион [110], то его способность к редокс-изомерии, скорее всего, близка к нулю, что уже обсуждалось выше.

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

Схема 5.2





Принимается, что схема окисления FcCOCH_3 в ацетонитриле в целом аналогична схеме окисления ферроцена в этаноле и ацетонитриле, включающей образование трийодида ферроцена при избытке концентрации I_2 по сравнению с МК. Особенность заключается в том, что йодистоводородная кислота, как и хлорная, в ацетонитриле диссоциирована нацело [105]. Стадии 2 и 4 схемы 5.2 учитывают каталитический эффект кислоты, установленный при окислении ферроцена йодом в этаноле и в ацетонитриле (рис. 5.3).

В соответствии со схемой, скорость образования катиона ферроцена

$W_{\text{Fc}^+.\text{Ox}}$ может быть представлена уравнением (5.8)

$$\begin{aligned} W_{\text{Fc}^+.\text{Ox}} &= k_3 (1-x) [\text{FcCOCH}_3 \cdot \text{I}_2] + k_4 (1-x) [\text{FcCOCH}_3 \cdot \text{I}_2 \cdot \text{H}^+] + k_5 (1-x) [\text{FcCOCH}_3] [\text{I}^\bullet] = \\ &= k_3 K_1 (1-x) [\text{FcCOCH}_3] [\text{I}_2] + k_4 K_1 K_2 (1-x) [\text{FcCOCH}_3] [\text{I}_2] [\text{H}^+] + k_5 (1-x) [\text{FcCOCH}_3] [\text{I}^\bullet] \end{aligned} \quad (5.8)$$

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 $[\text{H}^+]_0 \gg [\text{I}_2]_0 > [\text{FcCOCH}_3]_0$:

$$\begin{aligned} [\text{FcCOCH}_3]_0 &= [\text{FcCOCH}_3] + (1-x) (K_1 [\text{FcCOCH}_3] [\text{I}_2] + K_1 K_2 [\text{FcCOCH}_3] [\text{I}_2] [\text{H}^+]) + \\ &+ x (K_6 [\text{FcCOCH}_3] [\text{H}^+] + K_6 K_7 [\text{FcCOCH}_3] [\text{I}_2] [\text{H}^+]) \end{aligned} \quad (5.9)$$

$$[\text{FcCOCH}_3] = \frac{[\text{FcCOCH}_3]_0}{1 + (1-x) \left(K_1 [\text{I}_2]_0 + K_1 K_2 [\text{I}_2]_0 [\text{H}^+]_0 \right) + x \left(K_6 [\text{H}^+]_0 + K_6 K_7 [\text{I}_2]_0 [\text{H}^+]_0 \right)} \quad (5.10)$$

Из уравнения (5.10) 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 (5.10) для текущей концентрации АФ, уравнение для скорости реакции $W_{\text{Fc}^+.\text{Ox}}$ будет иметь вид:

$$W_{\text{Fc}^+.\text{Ox}} = \frac{2k_3 K_1 (1-x) [\text{FcCOCH}_3]_0 [\text{I}_2]_0 + 2k_4 K_1 K_2 (1-x) [\text{FcCOCH}_3]_0 [\text{I}_2]_0 [\text{H}^+]_0}{1 + (1-x) \left(K_1 [\text{I}_2]_0 + K_1 K_2 [\text{I}_2]_0 [\text{H}^+]_0 \right) + x \left(K_6 [\text{H}^+]_0 + K_6 K_7 [\text{I}_2]_0 [\text{H}^+]_0 \right)} \quad (5.11)$$

Коэффициент «2» в числителе уравнения (5.11) появляется в результате учета выражения для скорости окисления МК атомом йода при нахождении его концентрации, которая считается стационарной.

При $[\text{H}^+]_0 = 0$, $x = 0$ и уравнение (5.11) преобразуется в уравнение (5.12),

$$W_{\text{Fc}^+.\text{Ox}}^1 = \frac{2k_3 K_1 [\text{FcCOCH}_3]_0 [\text{I}_2]_0}{1 + K_1 [\text{I}_2]_0} \quad (5.12)$$

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

При $[\text{H}^+] \rightarrow \infty$, $x \rightarrow 1$ $W_{\text{Fc}^+.\text{Ox}}^2 \rightarrow 0$, что полностью соответствует экспериментальным данным об ингибирующем влиянии добавок кислоты на скорость окисления АФ 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 АФ в указанном растворителе.

Примеры влияния природы растворителя на конкуренцию процессов протонирования и окисления FcCOCH_3 можно расширить за счет использования смешанных растворителей диоксана и ацетонитрила с этанолом, что должно приводить, во-первых, к изменению диэлектрической проницаемости растворителя, во-вторых, к нивелированию процесса образования карбокатиона за счет его реакции с этанолом, приводящей к регенерации исходного металлокомплекса.



Оба фактора существенно сказываются на скорости образования катиона ферроцена в реагирующей системе в зависимости от мольной доли этанола в смешанном растворителе, причем это влияние по-разному проявляется для йода и п-хинона, что иллюстрируется рис. 5.5.

Из рис. 5.5 видно, что разбавление диоксана этанолом в отсутствие йода снижает скорость редокс-изомерии карбокатиона $\text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3$ до некоторой минимальной величины (кривая 1, рис. 5.5) за счет реакции (5.13). В присутствии йода зависимость скорости образования катиона ферроцена от мольной доли этанола x (EtOH) в диоксане так же характеризуется наличием минимума (кривая 2, рис. 5.5а). Восходящая ветвь кривой 3 объясняется возможностью окисления FcCOCH_3 йодом, в том числе с участием кислоты, катализирующей этот процесс – $W_{\text{Fc}^+}(2) > W_{\text{Fc}^+}(3)$. Кривая 4 отличается от кривой 2 на рис. 5.5а более высокой концентрацией кислоты.

В присутствии более сильного окислителя п-хинона в смешанном растворителе Diox-EtOH конкурируют два пути образования катиона ферроцена, протекающие с разной скоростью – в результате редокс-изомерии карбокатиона $\text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3$ и окисления МК, что обусловлено участием кислоты в каждом из них. По мере увеличения мольной доли этанола в растворителе и его диэлектрической проницаемости, скорость первого процесса падает, а второго растет, и при полной

замене диоксана на этанол, становится определяющей. Это проявляется в характере зависимости суммарной скорости образования катиона ферроцена в системе $\text{FcCOCH}_3 + \text{HClO}_4 + \text{п-хинон}$ от мольной доли этанола в диоксане, приведенной на рисунке 5.5б.

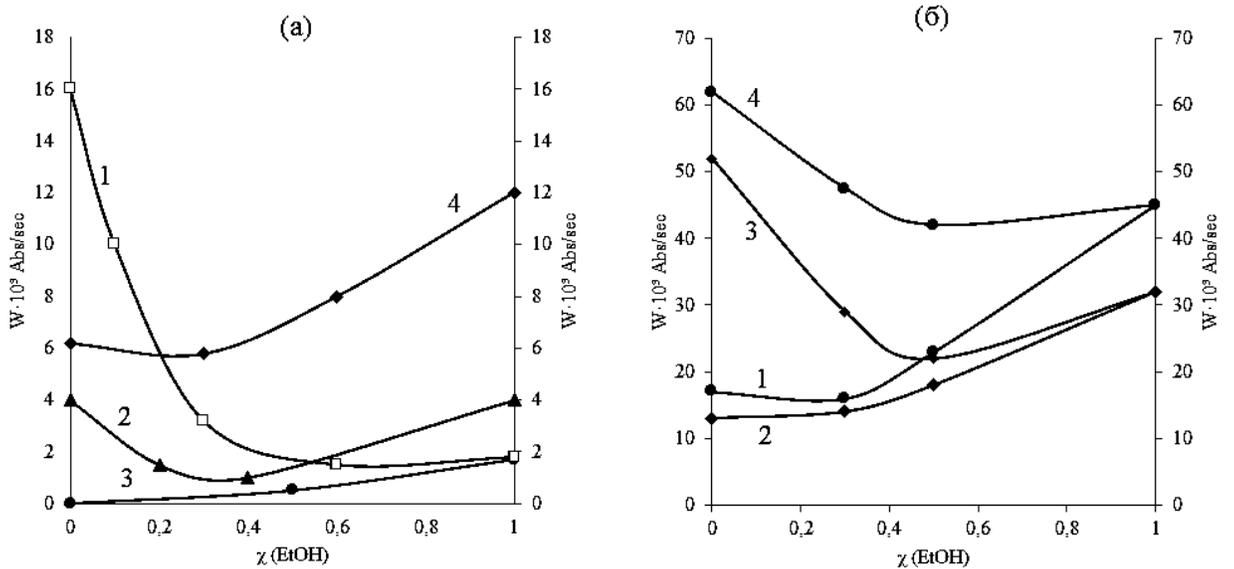


Рис. 5.5. а) Влияние разбавления диоксана этанолом на скорость редокс-изомерии $[\text{FcC}(\text{OH})\text{CH}_3]^+$ (1), скорость окисления FcCOCH_3 йодом (3) и скорость образования катиона ферроцена в системе ($\text{FcCOCH}_3 + \text{HClO}_4 + \text{I}_2$) (2, 4). $C_{\text{МК}}^0 = 0,002$ М (1-4); $C_{\text{I}_2}^0 = 0,004$ М (2-4); $C_{\text{НХ}}^0 = 0,1$ М (1, 2); $C_{\text{НХ}}^0 = 1,0$ М (4).

б) Влияние разбавления диоксана (1,2) и ацетонитрила (3,4) этанолом на скорость образования катиона ферроцена в системе ($\text{FcCOCH}_3 + \text{HClO}_4 + \text{п-хинон}$) при разных концентрациях кислоты.

$C_{\text{МК}}^0 = 0,002$ М; $C_{\text{РН}}^0 = 0,004$ М; $C_{\text{НХ}}^0 = 0,1$ М (1,3); $C_{\text{НХ}}^0 = 1,0$ М (2,4).

Разбавление ацетонитрила этанолом приводит к регенерации FcCOCH_3 за счет реакции (5.13), как и разбавление диоксана. Это должно способствовать увеличению скорости окисления МК п-хиноном. С другой стороны, увеличение мольной доли этанола в ацетонитриле до единицы означает снижение диэлектрической проницаемости растворителя от 35,5 в ацетонитриле до 24,6 в этаноле, что должно приводить к снижению скорости этой реакции. Кроме того,

необходимо учитывать специфическую сольватацию реагентов этанолом, которая обычно приводит к снижению скорости реакции, особенно заметному при небольших концентрациях этанола. Влияние этих факторов на исследуемый процесс проявляется в виде характерных экстремальных зависимостей скорости образования катиона ферроцена от мольной доли этанола в ацетонитриле, приведенных на рис. 5.5.

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что, варьируя природу растворителя можно регулировать скорость процессов протекающих в системе МК + Ох + НХ независимо от природы МК, которая будет сказываться лишь на конкретных значениях $W_{Fc^+.H^+}$ и $W_{Fc^+.Ox}$. Природа окислителя определяет возможность отдельного исследования процессов протонирования МК и их окисления и специфику влияния растворителя на скорость протекающих процессов.

Заключение к главе 3

Редокс-изомерия является уникальным явлением в химии карбокатионов, свойственным только производным ферроцена, в которых окисляемый центр – атом железа и восстанавливаемый – карбокатион входят в состав одной и той же молекулы. На основании результатов проведенного исследования можно сделать вывод, что редокс-изомерия карбокатионов, образующихся при протонировании производных ферроцена с различными функциональными группами сильной кислотой, является одним из фундаментальных свойств ферроцена, подчиняющееся определенным кинетическим закономерностям и зависящим от многих факторов – природы растворителя, природы металлокомплекса и кислоты и соотношения их начальных концентраций. Само протонирование МК по своему конечному результату можно формально рассматривать как специфический механизм их окисления ионом водорода, выступающим не в роли одноэлектронного окислителя, а акцептора электронной пары, локализованной на атоме кислорода заместителя, что кардинально

отличает его от обычных реакций окисления МК, включая природу его реакционных центров.

При введении в систему МК+НСlO₄ разных по природе окислителей – п-хинона или йода, процессы протонирования и окисления МК, оказывают взаимное влияние на скорость протекания каждого из них, что проявляется как в установленных зависимостях суммарной скорости накопления катиона ферроцена от концентрации реагентов, так и в кинетических уравнениях, описывающих исследуемые процессы. Степень этого влияния зависит от способности растворителя стабилизировать или нейтрализовать карбокатион, природы металлокомплекса и окислителя и соотношения начальных концентраций МК и кислоты. Меняя природу растворителя, способствующего редокс-изомерии карбокатиона или окислению МК, можно влиять на скорость этих процессов и, таким образом, контролировать их конкуренцию в системе МК + окислитель + НХ + растворитель.

Высокая реакционная способность ферроценилкарбениевых ионов по отношению к веществам различной природы позволяет рассматривать их в качестве перспективных интермедиатов для получения новых соединений с заданными свойствами, которые могут быть востребованы в различных областях химии и биохимии.

Исходя из изложенного, проведенное исследование с учетом полученных результатов и его научной новизны, можно рассматривать как существенный вклад в развитие химии карбокатионов вообще и химии ферроцена в частности.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено систематическое исследование кинетики и механизма процессов протонирования ряда функциональных производных ферроцена - FcCH_2OH , FcCH_2COOH , FcCOOH , FcCOCH_3 , $\text{Fc}(\text{COCH}_3)_2$ - в протонных и апротонных растворителях, изучены их общие и специфические закономерности.

2. Впервые установлено, что выход ферроценилкарбениевых ионов при протонировании МК (а) и их способность к редокс-изомерии (б) зависят от сольватирующих свойств растворителя:

а) $\text{Diox} \approx \text{MeCN} > \text{ТГФ} \gg \text{Diox} - \text{H}_2\text{O} (1:1) > \text{EtOH} > \text{ДМФА} \approx \text{ДМСО}$;

б) $\text{Diox} \gg \text{ТГФ} \geq \text{Diox} - \text{H}_2\text{O} (1:1) > \text{MeCN} \geq \text{EtOH} > \text{ДМФА} \approx \text{ДМСО}$,

природы металлокомплекса:

$\text{FcCH}_2\text{OH} > \text{FcCH}_2\text{COOH} > \text{FcCOCH}_3 > \text{Fc}(\text{COCH}_3)_2 > \text{FcCOOH}$,

кислоты:

$\text{HClO}_4 > \text{CF}_3\text{COOH} \gg \text{HCl} \geq \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

и соотношения начальных концентраций МК и НХ, влияющего на координацию образующегося карбокатиона с материнским соединением.

3. Впервые показано, что стабилизация карбокатионов за счет их координации с материнским соединением при $[\text{МК}]_0 \gg [\text{НХ}]_0$ приводит к частичной или полной потере ими способности к редокс-изомерии, что проявляется в виде экстремальных зависимостей скорости накопления катиона ферроцена от концентрации металлокомплекса.

4. Показано, что по своему конечному результату - образованию катиона ферроцена - процесс протонирования функциональных производных ферроцена формально можно рассматривать как специфический механизм их окисления ионом водорода, выступающим не в роли одноэлектронного окислителя, а акцептора электронной пары, локализованной на атоме кислорода заместителя. Ключевой стадией процесса является образование оксониевого иона, протекающее с выделением

значительного количества энергии, которая компенсирует затраты энергии на его последующее превращение в карбокатион.

5. Показано, что в присутствии окислителя процессы протонирования и окисления МК конкурируют между собой, оказывая взаимное влияние на скорость протекания каждого из них. Степень этого влияния зависит от сольватирующей способности растворителя, природы МК и окислителя, соотношения начальных концентраций МК и НХ.

6. На примере системы FcCOCH_3 ($\text{Fc}(\text{COCH}_3)_2$) + I_2 + НХ установлено, что, меняя природу растворителя и МК можно влиять на скорости его окисления и редокс-изомерии образующихся карбокатионов и, таким образом, контролировать конкуренцию этих процессов в системе МК + НХ + Ох + растворитель за счет ингибирующих эффектов йода на редокс-изомерию карбокатионов в диоксане и кислоты на окисление МК в ацетонитриле.

7. Предложены вероятные механизмы исследованных процессов, получены кинетические уравнения, описывающие экспериментально установленные зависимости скорости образования катионов ферроцена при протонировании и окислении МК от начальных концентраций реагентов при их разных соотношениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meerwein H., Emster K.V., "Über die Gleichgewichts-Isomerie zwischen Bornylchlorid, Isobornylchlorid und Camphen-chlorhydrat", Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), Vol. 55, No. 8, 1922. pp. 2500-2528.
2. Olah G.A. My Search for Carbocations and Their Role in Chemistry (Nobel Lecture) // ChemInform Abstract. 1994. pp. 149-176.
3. Бутин К.П., "Механизмы органических реакций: достижения и перспективы", Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), Т. XLV, № 2, 2001. С. 11-34.
4. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия в 4-х частях. 9-е изд.-е изд. Москва: Лаборатория знаний, 2021. 764 с.
5. Шубин В.Г., Штейнгарц В.Д. Углерод с плюсом // Наука из первых рук. 2011. № 2. С. 58-66.
6. Бартон Д., Оллис У.Д. Общая органическая химия. Т. 1. Москва: Химия, 1981. 736 с.
7. Бетел Д., Голд В. Карбониевые ионы. Москва: Мир, 1970. 416 с.
8. Матье Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии. Москва: Мир, 1975. 556 с.
9. Ким А.М. Органическая химия. 3-е изд, испр и доп.-е изд. Новосибирск: Сиб. Унив. изд-во, 2002. 971 с.
10. Хаджиев С.Н. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. Москва: Химия, 1982. 280 с.

11. Ингольд К.К. Механизм реакций и строение органических соединений. Москва: Изд-во иностр. лит., 1959. 673 с.
12. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования. 5-е изд., стер.-е изд. Москва: Издательский центр «Академия», 2010. 368 с.
13. Alamiddine Z., Humbel S., "Hyperconjugation in Carbocations, a BLW Study with DFT approximation.", *Frontiers in Chemistry*, 2014. P. 1.
14. Olah G.A., G. S.P., and Rasul G., "Ab Initio/GIAO-CCSD(T) Study of Structures, Energies, and ^{13}C NMR Chemical Shifts of C_4H_7^+ and C_5H_9^+ Ions: Relative Stability and Dynamic Aspects of the Cyclopropylcarbinyl vs Bicyclobutonium Ions.", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 130, No. 28, 2008. pp. 9168–9172.
15. Voronkov E., Rossikhin V., Okovytyy S., Shatckih A., Bolshakov V., and Leszczynski J., "Novel physically adapted STO###-3G basis sets. Efficiency for prediction of second-order electric and magnetic properties of aromatic hydrocarbons.", *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 112, No. 12, 2011. pp. 2444–2449.
16. Stoyanov E.S., Nizovtsev A.S., "Stabilization of carbocations CH_3^+ , C_2H_5^+ , $i\text{-C}_3\text{H}_7^+$, tert-Bu^+ , and cyclo-pentyl $^+$ in solid phases: experimental data versus calculations.", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 19, No. 10, 2017. pp. 7270–7279.
17. Duncan M.A., "Infrared spectroscopy of mass-selected carbocations.", *AIP Conf. Proc.*, Vol. 1642, No. 1, 2015. pp. 404-408.

18. Топольян ПА, "Стабильные карбокатионы как масс-спектрометрические метки для детекции биомолекул," Ин-т биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН., Москва, дисс. к.х.н. 2017. 218 с.
19. John N., George S. Raman Spectroscopy // In: Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization. 2017. P. 95.
20. Курамшин А.И., Колпакова Е.В. Теоретические основы химии металлоорганических соединений переходных металлов и применение комплексов переходных металлов в катализе: учебное пособие. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2016. 135 с.
21. Richards J.H., Hill E.A., " α -Metallocenyl carbonium ions", J. Amer. Chem. Soc., Vol. 81, No. 13, 1959. pp. 3484-3485.
22. Rubalcava H.E., Thomson J.B., "A spectroscopic study of the protonation of acylferrocenes", Spectrochimica Acta, Vol. 18, No. 4, 1962. pp. 449-459.
23. Несмеянов А.Н., Шульпин Б.Г., Рыбинская В.М., Петровский И.П. Спектры ядерного магнитного резонанса ^{13}C ацилферроценов в протонных кислотах // ДАН СССР. 1974. Т. 215. С. 599.
24. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г., Леонтьева Л.И., Григорьева О.В. Реакции циклопентадиенил-(ферроценилметил)-дикарбонилжелеза с электрофильными реагентами // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 1171.
25. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г., Устынюк Ю.А. Гидролитическое расщепление четвертичных аммониевых солей // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. С. 1036.

26. Uršić S., Ašperger S., "Participation of the ferrocenyl group in the solvolysis of ferrocenylmethyltrimethylammonium ion.", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol. 41, No. 9, 1979. pp. 1329–1331.
27. Allenmark S., "Stereoselective routes to endo- and exo-1,2-(α -aminotetramethylene)-ferrocene", *Tetrahedron Letters*, 1974. P. 371.
28. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г., Устынюк Ю.А. Ферроценилметиллитий // *ДАН СССР*. 1960. Т. 133. № 5. С. 1105–1107.
29. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г., Устынюк Ю.А. Получение литийорганических соединений с α -ферроценилалкильными группами // *Изв. АН СССР. ОХН*. 1963. С. 1972.
30. Goldberg S.I., Loeble W.D., and Tidwell T.T., "Alumina-catalyzed dehydration of 1-ferrocenylethanol. Formation of 1,3-diferrocenyl-1-butene.", *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 32, No. 12, 1967. pp. 4070–4071.
31. Horspool W.M., Thomson B.J., "Stereospecificity in the ring-opening of ferrocenylcyclopropyl carbinols.", *Tetrahedron Letters.*, Vol. 15, No. 39, 1974. pp. 3529–3530.
32. Weliky N., Gould E.S., "Studies in the Ferrocene Series. I. Some Reactions of Compounds Related to Monobenzoylferrocene", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 79, No. 11, 1957. pp. 2742-2746.
33. Rausch M.D., Pryde C.A., "Studies on some ferrocenyl ketones and pinacols", *J. Organometal. Chem.*, Vol. 26, No. 1, 1971. pp. 141-146.

34. Chen S.C., Lee C.C., and Sutherland R.G., "A Convenient Synthesis of Ferrocenylalkenes", *Synth. and Reactive. Inorg. and Metal-organic. Chem.*, Vol. 7, No. 6, 1977. pp. 565-569.
35. Schlögl K., Mohar A., "Eine schonende Methode zur Dehydratisierung von Ferrocenyl-carbinolen", *Naturwissenschaften*, Vol. 48, No. 9, 1961. pp. 376-377.
36. Cais M. *Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity*. New York: Acad. Press, 1971. P. 96.
37. Davis R.E., Simpson H.D., Grice N., and Pettit R., "Structure of.alpha.-cyclobutadienyliron tricarbonyl carbonium ions", *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 93, No. 24, 1971. pp. 6688-6690.
38. Schmitt G., Özman S., Hoffman B., and Fleischhauer J., "Oxidation metallorganischer verbindungen", *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol. 114, No. 2, 1976. pp. 179-192.
39. Коридзе А.С. Ферроценилкарбкатионы и родственные катионные комплексы. Строение и механизм стабилизации // *Успехи химии*. 1986. Т. 15. № 2. С. 277-302.
40. Gleiter R., Seeger R., "The Structure of the Ferrocenyl-Methyl Cation. Preliminary communication", *Helvetica Chimica Acta*, Vol. 54, No. 4, 1971. pp. 1217-1220.
41. Dannenberg J.J., Levenberg M.K., and Richards J.H., "The structure and bonding of ferrocenylcarbonium ions", *Tetrahedron*, Vol. 29, No. 11, 1973. pp. 1575-1584.
42. Jutz C., "Methinfarbstoffe metallorganischer verbindungen diferrocenylmethin-perchlorat", *Tetrahedron Letter*, Vol. 1, No. 21, 1959. pp. 1-4.

43. Несмеянов А.Н., Сазонова В.А., Дрозд В.Н., Родионова Н.А. а-Ферроценилкарбониевые соли // ДАН СССР. 1965. Т. 160. С. 355.
44. Несмеянов А.Н. Методы элементоорганической химии. Железоорганические соединения. Москва: Наука, 1983. 544 с.
45. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г., Леонтьева Л.И., Устынюк Ю.А. Реакции гидрохлорида триферроценилхлорметана // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. С. 558.
46. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г., Леонтьева Л.И. Взаимодействие солей триферроценилметильного катиона с нуклеофильными реагентами // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. С. 142.
47. Bunton C.A., Carrasco N., Davoudzadeh F., and Watts W.E., "Spontaneous and base-catalyzed elimination from 1-ferrocenylalkyl cations", J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1981. pp. 924-930.
48. Ritchie C.D., Wright D.J., Huang D.S., and Kamego A.A., "Cation-anion combination reaction. XII. Rates, equilibriums, and activation parameters for reactions of triarylmethyl cations in aqueous solution.", Journal of the American Chemical Society, Vol. 95, No. 5, 1975. pp. 1163–1170.
49. Несмеянов А.Н., Сазонова В.А., Дрозд В.Н., Родионова И.А. Свойства а-ферроценилкарбониевых ионов // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. С. 2061.
50. Несмеянов А.Н., Зубкова Г.И., Сазонова В.А. Восстановление п-диметиламинодифенилферроценил- и п-диметиламинотрифенилметил-катионов // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1969. С. 1171.

51. Gal A., Cais M., and Kohn D.H., "Organometallic polymers I. Solution polymerization of α -ferrocenylmethylcarbonium fluoborate", *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, Vol. 9, No. 7, 1971. pp. 1853–1863.
52. Несмеянов А.Н., Крицкая И.И. Образование простых эфиров ферроценилкарбинолов и гидролиз их в условиях адсорбционной хроматографии // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1964. С. 2160.
53. Horspool W.M., Sutherland R.G., and Thomson B.J., "Enigmatic reactions of α -ferrocenyl cations in sulphuric acid.", *J. Chem. Soc.*, No. 12, 1970. pp. 729–730.
54. Horspool W.M., Sutherland R.G., and Thomson B.J., "Dimers of 2-Ferrocenylpropene", *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, Vol. 2, No. 2, 1972. pp. 129–134.
55. Несмеянов А.Н., Сурков Б.А., Сазонова В.А. Димеризация и фрагментация α -ферроценилкарбониевых ионов // *ДАН СССР*. 1974. Т. 217. С. 840.
56. Abram T.S., Watts W.E., "Stable carbocations. Part VIII. Fragmentation reactions of ferrocenylalkylium ions.", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, Vol. 1, No. 2, 1975. P. 113.
57. Watts W.E., "Stable carbocations. Part X. Generation, observation, and reactions of ferrocenyl-stabilised cyclopropylalkylium and related ions", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, Vol. 1, No. 7, 1976. pp. 804-810.
58. Turbitt T.D., Watts W.E., "Stable carbonium ions. Part VII. Cycloaddition reactions of ferrocenylalkylium ions with cyclopentadiene", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, Vol. 2, 1974. pp. 195-200.

59. Несмеянов А.Н., Пушин А.Н., Сазонова В.А. О реакции ферроценилметильных производных 3-дикетонов с кислотами Льюиса // ДАН СССР. 1980. Т. 252. С. 30.
60. Connor J.A., Lloyd J.P., "Reaction between mono-olefins and ferrocenylcarbene complexes of chromium; formation of 3-amino- and 5-amino-pent-1-enes.", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, Vol. 1, 1973. pp. 17-21.
61. Lee C.C., Chen S.C., Pannekoek W.J., and Sutherland R.G., "Carbon-13 magnetic resonance studies on the formation of secondary α -ferrocenyl carbocations from tertiary carbinols.", *Journal of Organometallic Chemistry.*, Vol. 118, No. 2, 1976. pp. C47–C52.
62. Lee C.C., Chen S.C., Pannekoek W.J., and Sutherland R.G., "Secondary α -ferrocenyl substituted carbocations from tertiary carbinols.", *Canadian Journal of Chemistry*, Vol. 55, No. 6, 1977. pp. 1024–1027.
63. Turbitt T.D., Watts W.E., "Rearrangements of ferrocenylcarbonium ions by a novel inter-cation exchange mechanism", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, Vol. 16, 1972. pp. 947-948.
64. Turbitt T.D., Watts W.E., "Stable carbonium ions. Part VI. Inter-cation exchange rearrangements of ferrocenylalkylium ions", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, Vol. 2, 1974. pp. 189-195.
65. Abram T.S., Watts W.E., "Stable carbocations. Part IX. Reactions involving sterically crowded ferrocenylalkylium ions", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1.*, Vol. 2, 1975. P. 116.

66. Rinehart K.L., Michejda C.J., and Kittle P.A., "1,2-Diferrocenylethane from an unusual reaction.", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 81, No. 12, 1959. pp. 3162–3163.
67. Cais M., Ashkenazi P., Dani S., and Gottlieb J., "Formation of nitroxide radicals in the α -ferrocenylcarbonium ion-nitrosobenzene system", *J. Organometal. Chem.*, Vol. 124, 1977. pp. 49-58.
68. Березин И.В., Мартинек К.М. Основы физической химии ферментативного катализа. Москва: Высшая Школа, 1977. 280 с.
69. Несмеянов А.Н., Крицкая И.И. 1,2-Диферроценил-1,2-дифенилэтан и 1,1-диферроценил-1,2-дифенилэтан // *Изв. АН. СССР, ОХН*. 1962. С. 352.
70. Bublitz D.E., McEwen W.E., and Kleinberg J., "Biomimetic polymers : Based on the proc. of the Amer. chem. soc. symp. on enzyme mimetic a. related polymers", *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 84, 1962. pp. 1845–1849.
71. Ashkenazi P., Cais M., "Reaktionen von Ferrocenylmethylum-Ionen mit Nitrosobenzol.", *Angewandte Chemie.*, Vol. 84, No. 22, 1972. pp. 1106–1107.
72. Cameron T.S., Maquire J.F., Turbitt T.D., and Watts W.E., "The crystal structure of the product from the reaction of cyclopentadiene with the 2-ferrocenyl-2-propyl cation V76 V76 V 3", *J. Organometal. Chem.*, Vol. 49, No. 2, 1973. pp. C79-C81.
73. Kondo T., Yamamoto K., and Kumada M., "Reaction of ferrocenylmethyl derivatives of silicon and germanium with methanol: Anomalous solvolysis of the metal-carbon bond", *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol. 35, No. 1, 1972. pp. C30–C32.

74. Moynahan E.B., Popp F.D., and Werneke M.F., "Ferrocene studies III. Platinum and palladium complexes of [(dimethylamino)methyl]ferrocene", *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol. 19, No. 1, 1969. pp. 229–232.
75. Cais M., Eisenstadt A., "Organometallic Studies. Reductive Dimerization of α -Metallocenylcarbonium Ions", *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 30, No. 4, 1965. pp. 1148–1154.
76. Rinehart K.L., Kittle P.A., and Ellis A.F., "1,1-Diferrocenylethane. a Friedel-crafts rearrangement", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 82, No. 8, 1960. pp. 2082–2083.
77. Tirouflet J., Laviron E., Moïse C., and Mugnier Y., "Recherches dans la série des métallocènes", *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol. 50, No. 1, 1973. pp. 241–246.
78. Cully N., Quail W.D., and Watts W.E., "A mechanistic study of the fragmentation of ferrocenyldiarylmethyl ions in aqueous acidic acetonitrile", *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol. 152, No. 1, 1978. pp. C9–C12.
79. Astruc D., "Why is Ferrocene so Exceptional?", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017. pp. 6-29.
80. Saleem M., Wang L., and Zain-ul-Abdin K., "Review on synthesis of ferrocene-based redox polymers and derivatives and their application in glucose sensing", *Analytica Chimica Acta*, Vol. 876, 2015. pp. 9–25.
81. Dive D., Biot C., "Ferrocene conjugates of chloroquine and other antimalarials: the development of ferroquine, a new antimalarial", *ChemMedChem*, Vol. 3, 2008. pp. 383–391.
82. Biot C., Taramelli D., Forfar-Bares I., Maciejewski L.A., Boyce M., and Nowogrocki G., "Insights into the mechanism of action of ferroquine. Relationship between

- physicochemical properties and antiplasmodial activity", *Mol. Pharmaceutics*, Vol. 2, 2005. pp. 185-193.
83. Hayashi T., Yamamoto K., and Kumada M., "Asymmetric catalytic hydrosilylation of ketones preparation of chiral ferrocenylphosphines as chiral ligands", *Tetrahedron Letters*, Vol. 15, 1974. pp. 4405–4408.
84. Hayashi T., "Chiral monodentate phosphine ligand MOP for transition-metal-catalyzed asymmetric reactions", *Accounts of Chemical Research*, Vol. 33, 2000. pp. 354-362.
85. Neuse E.W., "Macromolecular Ferrocene Compounds as Cancer Drug Models", *J. Inorg. Organomet. Polym.*, Vol. 15, 2005. pp. 3–31.
86. Trifan D.S., Bacskai R., "The role of iron in carbonium ion reactions of ferrocene derivatives", *Tetrahedron Letters*, Vol. 1, No. 34, 1960. pp. 1–8.
87. Neuse E.W., Trifan D.S., "Polycondensation of Ferrocenylcarbinols and Substitution Orientation Effects", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 85, No. 13, 1963. pp. 1952–1958.
88. Beer P.D., Gale P.A., "Erkennung und Nachweis von Anionen: gegenwärtiger Stand und Perspektiven.", *Angewandte Chemie.*, Vol. 113, 2001. pp. 502–532.
89. Fabbrizzi L., "The ferrocenium/ferrocene couple: a versatile redox switch", *ChemTexts*, Vol. 6, No. 4, 2020. pp. 22-42.
90. Бабин В.Н., Белоусов А.Ю., Борисов И.В., "Ферроцены как потенциальные противоопухолевые препараты: факты и гипотезы", *Известия Академии наук. Серия химическая*, № 11, 2014. С. 2405-2422.
91. Бабин В.Н., Белоусов Ю.А., А. Б.Т., Борисов Ю.В., Гуменюк В.С., *Изв. АН. Сер. хим.*, 2011. С. 2044; S.-С.

92. Chen S.C., "The syntheses and mass spectra of some N-substituted ferrocenylmethyl adenines", *J. Organomet. Chem.*, Vol. 202, No. 2, 1980. pp. 183-189.
93. Снегур Л.В., Сименел А.А., Родионов А.Н., Боев В.И., "Ферроцен-модификация органических соединений для медицинского применения", *Изв. АН. Сер. хим., № 1*, 2014. С. 26-36.
94. Swarts J.C., Neuse E.W., and Lamprecht G.J., "Synthesis and characterization of water-soluble polyaspartamide-ferrocene conjugates for biomedical applications", *J. Inorg. Organometal. Polym.*, Vol. 4, 1994. pp. 143–153.
95. Snegur L.V., Nekrasov Y.S., Sergeeva N.S., Zhilina Z.V., Gumenyuk V.V., Starikova Z.A., and Babin V.N., "Ferrocenylalkyl azoles: bioactivity, synthesis, structure", *Applied Organometallic Chemistry*, Vol. 22, No. 2, 2008. pp. 139–147.
96. Снегур Л.В., Бабин В.Н., Сименел А.А., Некрасов Ю.С., "Противоопухолевая активность соединений ферроцена", *Известия Академии наук. Серия химическая, № 12*, 2010. С. 2113-2124.
97. Jawaria R., Khan M.U., "Synthesis and characterization of ferrocene-based thiosemicarbazones along with their computational studies for potential as inhibitors for SARS-CoV-2.", *Journal of the Iranian Chemical Society*, Vol. 19, No. 3, 2021. pp. 1-8.
98. Жауэн Ж. Биометаллоорганическая химия. Москва: Бином. Лаборатория знаний., 2009. 337 с.
99. Weinmayr V., "Hydrogen Fluoride as a Condensing Agent. V. Reactions of Dicyclopentadienyliron in Anhydrous Hydrogen Fluoride", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 77, No. 11, 1955. pp. 3009-3011.

100. Фомин В.М., Зайцева К.С., Шарова М.Н., Климова М.Н., "Особенности окисления ферроценилметанола пероксидом водорода в кислой среде", Журнал общей химии, Т. 86, № 5, 2016. С. 815-821.
101. Фомин В.М., Кочеткова Е.С., Ключевский К.В., "Редокс-изомерия α -ферроценилкарбениевых ионов", Журнал общей химии, Т. 88, № 5, 2018. С. 805-810.
102. Fomin V.M., Shirokov A.E., "Mechanism of initiation of the radical chain oxidation by molecular oxygen of hydroxymethylferrocene and its ethyl ether in organic solvents", Russian Journal of General Chemistry, Vol. 79, No. 5, 2009. pp. 928-939.
103. Фомин В.М., Широков А.Е., "Кинетика и механизм окисления формил- и ацетилферроцена молекулярным кислородом в органических растворителях", Журнал общей химии, Т. 82, № 6, 2012. С. 921-930.
104. Фомин В.М., Орлова Е.А., Зайцева К.С., "Особенности окисления формил- и ацетилферроцена пероксидами в воде и в органических растворителях", Журнал общей химии, Т. 84, № 4, 2014. С. 645-655.
105. Белл Р. Протон в химии. Москва: Мир, 1977. 384 с.
106. Смит М. Органическая химия Марча. Реакции, механизмы, строение: углубленный курс для университетов и химических вузов: в 4 томах. Т. 1. Москва: Лаборатория знаний, 2020.
107. Olah G.A., Mo Y.K., "Organometallic chemistry. Protonation of acylferrocenes under stable ion conditions in FSO₃H-SO₂ClF solution ", J. Organomet. Chem., Vol. 60, No. 2, 1973. pp. 311-321.
108. Гордон А., Форд Р. Спутник Химики. Москва: Мир, 1979. 542 с.

109. Peljo P., Qiao L., and Murtomäki L., "Electrochemically Controlled Proton-Transfer-Catalyzed Reactions at Liquid-Liquid Interfaces: Nucleophilic Substitution on Ferrocene Methanol", *ChemPhysChem*, Vol. 14, No. 2, 2013. pp. 311-314.
110. Несмеянов А.Н., Шульпин Г.Б., Рыбинская М.И. Ионное гидрирование кетонных, спиртовых и винильных группировок в дизамещенных гетероаннулярных ферроценах // *Известия АН СССР, серия химическая*. 1975. № 12. С. 2824.
111. Кондратьев В.Н. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Москва: Наука, 1974. 333 с.
112. Haloui A., Haloui E., "Proton affinity of para-substituted acetophenones in gas phase and in solution: a theoretical study", *Journal of molecular modeling*, Vol. 19, 2013. pp. 631–646.
113. Anderson P.D.J., Fernandez T.M., Pocsfalvi G., and Mason R.S., "Thermodynamics of gas phase proton transfer reactions involving substituted benzaldehydes", *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1997. pp. 873-880.
114. Яновская Л.А., Юфит С.С. Органический синтез в двухфазных системах. Москва: Химия, 1982. 184 с.
115. Larsen J.W., Ashkenazi P., "Calorimetric study of the stabilities of some.alpha.-ferrocenyl cations in sulfuric acid", *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 97, No. 8, 1975. pp. 2140-2142.
116. Bitterwolf T.E., Ling A.C., "Metallocene Basicity. II. Reaction of the Ferrocenonium Cation with Molecular Oxygen and Sulfur Dioxide", *J. Organometal. Chem.*, Vol. 40, No. 1, 1971. pp. C29-C32.

117. Meot-Ner M., "Ion chemistry of ferrocene. Thermochemistry of ionization and protonation and solvent clustering. Slow and entropy-driven proton-transfer kinetics", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 111, No. 8, 1989. pp. 2830-2834.
118. Фомин В.М., Широков А.Е., Полякова Н.Г., "Об особенностях окисления некоторых гидроксипроизводных ферроцена молекулярным кислородом в органических растворителях", *Журнал общей химии*, Т. 78, № 7, 2008. С. 1125-1135.
119. Фомин В.М., Волкова А.Н., Орлова Е.А., "Кинетика и механизм окисления ферроценилуксусной кислоты и ее метилового эфира пероксидами", *Журнал общей химии*, Т. 83, № 5, 2013. С. 813-822.
120. Clark W.M. *Oxidation-reduction Potentials of Organic Systems*. Baltimore: Williams and Wilkins, 1960. 584 pp.
121. Фомин В.М., Галкина М.С., Ключевский К.В., "Реакционная способность ферроцена и его производных в реакции с хинонами", *Журнал общей химии*, Т. 88, № 10, 2018. С. 1644-1650.
122. Check C.E., Faust T.O., and Baily J.M., "Addition of polarization and diffuse functions to the LANL2DZ basis set for p-block elements", *J. Phys. Chem. A.*, Vol. 105, No. 34, 2001. pp. 8111-8116.
123. Несмеянов А.Н., Юрьева Л.П., Материкина Р.Б., Гетнарский Б.Я. Об устойчивости некоторых солей феррициния // *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* 1965. № 4. С. 731.
124. Разуваев Г.А., Грибов Б.Г., Домрачёв Г.А. *Металлорганические соединения в электронике*. Москва: Наука, 1972. 122 с.

125. Несмеянов А.Н., Кочеткова И.С., Материкова Р.Б., Палицын П.Н., "Взаимодействие производных ферроцена с бромом и йодом", Журнал органической химии, Т. 9, 1973. С. 378.
126. Савицкий А.В., Сыркин Я.К. Кинетика окисления ферроцена йодом // ДАН СССР. 1958. Т. 120. № 1. С. 119-121.
127. Salman H.M.A., Mahmoud M.R., and Abou-El-Wafa M.H.M., "Redox reactions via outer sphere charge transfer complexation: the interaction of ferrocenes with σ - and π -type acceptors", Inorganic Chemistry Communications, Vol. 7, No. 11, 2004. pp. 1209-1212.
128. Logan S.R., Welsh M.R., "Kinetics of the Reaction of Ferrocene with Iodine in Benzene Solution", Zeitschrift für Physikalische Chemie, Vol. 148, No. 2, 1986. pp. 215-220.
129. Hanna J.R.B., Logan S.R., "The photochemical reaction between ferrocene and iodine", Journal of Photochemistry, Vol. 10, No. 3, 1979. pp. 267-271.
130. Anari E.H.B., Romano M., and Teh W.X., "Substituted ferrocenes and iodine as synergistic thermoelectrochemical heat harvesting redox couples in ionic liquids", The Royal Society of Chemistry, Vol. 52, 2016. P. 745.
131. Fomin V., Shirokov A., and Kochetkova K. Oxidation of derivants of ferrocene by molecular oxygen and peroxides. LAP LAMBERT Academic Publishing RU, 2017. 361 pp.
132. Фомин В.М., Терехина А.А., Зайцева К.С., "О механизме взаимодействия 1,1'-диэтилферроцена и декаметилферроцена с пероксидами в органических растворителях", Журнал общей химии, Т. 83, № 12, 2013. С. 2041-2047.