

На правах рукописи

Шуклина Наталья Николаевна

Кинетические аспекты химии ферроценилкарбениевых ионов на примере процессов протонирования функциональных производных ферроцена

Специальность 1.4.4. – Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2024

Работа выполнена на кафедре физической химии химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: **Фомин Владимир Михайлович**, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Официальные оппоненты: **Курский Юрий Алексеевич**, доктор химических наук, старший научный сотрудник, профессор кафедры технологии электрохимических производств и химии органических веществ федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексева».

Галухин Андрей Владимирович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химических исследований Отдела физической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук.

Защита диссертации состоится 27 июня 2024 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета 24.2.340.04 по химическим наукам при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603022, Нижний Новгород, пр-кт. Гагарина 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» и на сайте <https://diss.unn.ru/1451>.

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Буланов Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 сдвигания в ферроцениевой форме, предположительно, путем редокс-изомерии указанных карбокатионов в катион-радикалы $\text{Fc}^+\text{C}^-\text{H}_2$ и $\text{Fc}^+\text{C}^-\text{HCH}_3$ 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 *n*-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) *p*-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 ферроцена.
2. Изучить влияние природы МК и кислоты (НХ) на кинетику образования катиона ферроцена 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 ферроцена 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 МК+НСЮ₄ 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 электронного 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 ($1,1'-Fc(COCH_3)_2$ 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 (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели и задачи работы. В Главе 1 (литературный обзор) приводятся сведения о методах синтеза, факторах стабильности и свойствах органических и ферроценилкарбениевых карбокатионов. В Главе 2 приводятся объекты исследования и методика

эксперимента. В Главе 3 представлены результаты проведенных кинетических исследований, краткое содержание которых приводится ниже.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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

Результаты проведенного исследования на примере протонирования ферроцилметанола, свидетельствуют о том, что наибольший выход карбокатиона достигается в диоксане и ацетонитриле (рис. 1.1а). Однако, образование катиона ферроцена в результате редокс-изомерии наблюдается только в диоксане (рис. 1.1б).

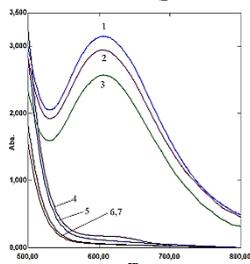


Рис. 1.1а. Влияние природы растворителя на выход карбокатиона Fc^+H_2 при протонировании FcCH_2OH . 1 – Diox, 2 – MeCN, 3 – ТГФ, 4 – Diox – H_2O (1: 1), 5 – EtOH, 6 – ДМФА, 7 – ДМСО. $C_{\text{МК}}^0 = 0.1 \text{ M}$, $C^0(\text{HX}) = 0.005 \text{ M}$.
Diox \approx MeCN > ТГФ >> Diox- H_2O (1:1) > EtOH > ДМСО
 ϵ 2 37 8 28 24 49

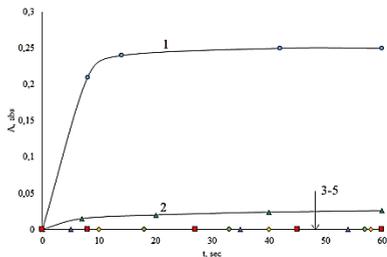


Рис. 1.1б. Кинетические кривые накопления катиона ферроцена при протонировании FcCH_2OH хлорной кислотой в: 1 – Diox, 2 – EtOH, 3 – MeCN, 4 – ДМФА, 5 – ДМСО. $C_{\text{МК}}^0 = 0.001 \text{ M}$, $C_{\text{HX}}^0 = 0.1 \text{ M}$.
Diox > ТГФ >> EtOH > MeCN > ДМФА \approx ДМСО

Та же последовательность растворителей характерна и для протонирования других производных ферроцена. Различие во влиянии растворителей на способность карбокатиона к редокс-изомерии обусловлено *неспецифической* и *специфической* сольватацией.

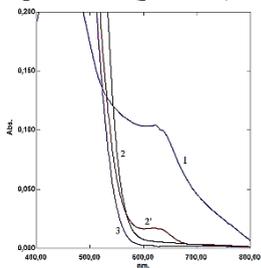
Падение скорости редокс-изомерии в приведенном ряду растворителей симбатно увеличению их диэлектрической проницаемости, что эквивалентно увеличению в этом же ряду энергии *неспецифической* сольватации, стабилизирующей карбокатион, которую можно оценить по уравнению Борна.

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

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

Влияние *специфической* сольватации на выход карбокатиона, обусловлено образованием донорно-акцепторных комплексов карбокатиона с растворителем, особенно заметное в высокоосновных диполярных растворителях типа ДМФА и ДМСО, этанола и воды.

Выход катиона ферроцена так же существенно зависит от природы кислоты Бренстеда (рис. 1.2) и природы металлокомплекса (рис. 1.3).



1.2. 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
 $HClO_4 > CF_3COOH > HCl \geq C_6H_5COOH$

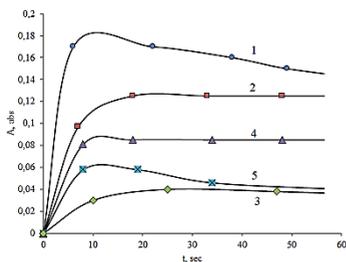


Рис. 1.3. Кинетические кривые накопления катиона ферроцена при протонировании соединений ферроцена хлорной кислотой в диоксане. $C_{MK}^0=0,001$ М, $C_{HX}^0=0,01$ М. 1- FcCH₂OH, 2- FcCH₂COOH, 3- FcCOOH, 4- FcC(O)CH₃, 5- FcC(O)CH₃)₂.
 $FcCH_2OH > FcCH_2COOH > FcCOCH_3 > Fc(COCH_3)_2 > FcCOOH$

3.2. Кинетические закономерности редокс-изомерии ферроценилкарбениевых ионов.

3.2.1. Протонирование FcCH₂OH и FcCH₂COOH.

Процессы протонирования FcCH₂OH и FcCH₂COOH проявляют сходство друг с другом, что проявляется, во-первых, в фиксации катиона ферроцена, образующегося в результате редокс-изомерии карбокатиона в условиях избытка хлорной кислоты при одной и той же длине волны с $\lambda_{max}=628$ нм (кривая 3 и 4, рис. 2.1. (а)); во-вторых, в появлении полосы поглощения с $\lambda_{max}=606-615$ нм (в разных опытах) при протонировании FcCH₂COOH, взятой в избытке, в начальный момент времени после смешения реагентов (кривая 2, рис. 2.1. (а)) и её последующем смещении до полосы поглощения катиона ферроцена с $\lambda_{max}=628$ нм (кривая 4, рис. 2.1. (а)); это говорит о наложении друг на друга полосы поглощения FcC⁺H₂ с $\lambda_{max}=600$ нм, образующегося в начале реакции, и полосы поглощения катиона ферроцена с $\lambda_{max}=628$ нм, образующегося на более поздних стадиях реакции; в-третьих в полной

аналогии в изменении окраски раствора при смешении FcCH_2OH и FcCH_2COOH с хлорной кислотой – сначала с желтой до зеленой, характерной для карбокатиона FcC^+H_2 , и далее до сине-зеленой и голубой, обусловленной образованием катиона ферроценя $\text{Fc}^+\text{C}^+\text{H}_2$ (рис. 2.1. (б)).

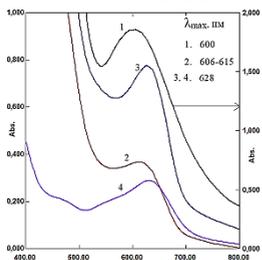


Рис. 2.1. (а) Электронные спектры реакционных смесей: $\text{FcCH}_2\text{OH} + \text{HX}$ (1, 3), $\text{FcCH}_2\text{COOH} + \text{HX}$ (2, 4) в диоксане. 1. $C_{\text{МК}}^0=0,03$ М, $C_{\text{HX}}^0=0,001$ М. 2. $C^0(\text{МК}) = 0,1\text{М}$, $C^0(\text{HX}) = 0,001\text{М}$, 3,4. $C_{\text{МК}}^0=0,001$ М, $C_{\text{HX}}^0=0,1$ М. $t=15$.

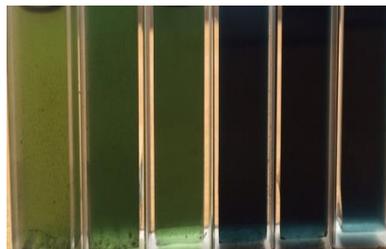


Рис. 2.1 (б) Изменение цвета растворов при переходе от карбокатиона к катионам ферроценя.



Результаты изучения кинетики редокс-изомерии карбокатиона в диоксане для FcCH_2OH и FcCH_2COOH , приведенные на рис. 2.2 свидетельствуют о том, что зависимости скорости накопления катиона ферроценя от концентраций кислоты и МК существенно отличаются друг от друга.

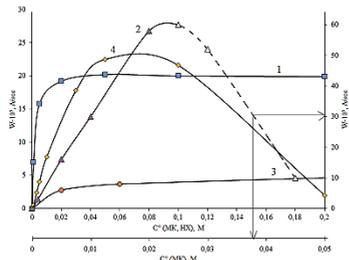
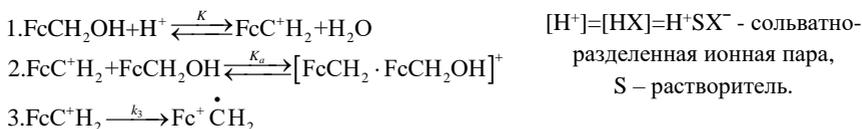


Рис. 2.2. Зависимость скорости накопления катиона ферроценя от концентрации кислоты (1,3) и МК (2,4) при протонировании FcCH_2OH (1,2) и FcCH_2COOH (3,4) в диоксане. $C_{\text{МК}}^0=0,001$ М (1,3), $C_{\text{HX}}^0=0,001$ М (2,4).

При небольших концентрациях реагентов начальная скорость реакции линейно увеличивается с их ростом, при более высоких концентрациях кислоты скорость реакции стремится к предельному значению (кривая 1,3), в то время как при увеличении концентрации МК она растет до некоторого максимального значения, после чего начинает уменьшаться практически до нуля (кривая 2,4), как для FcCH_2OH , так и для FcCH_2COOH .

С учетом полученных зависимостей, рассмотрим схему 1 протонирования FcCH_2OH в диоксане.

Схема 1



Скорость образования катиона ферроцена W_{Fc^+} равна: $W_{\text{Fc}^+} = k_3[\text{Fc}^+\text{CH}_2]$.

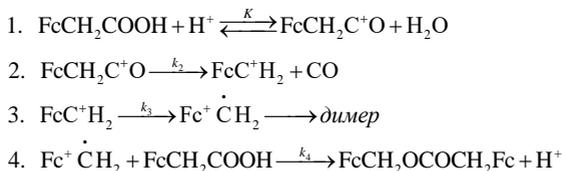
При $[\text{H}^+]_0 \gg [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0$ стадия 2 образования комплекса МК с карбокатионом не учитывается, как и во всех последующих схемах. Концентрацию FcC^+H_2 находим либо из выражения для константы равновесия первой стадии, либо из выражения материального баланса по концентрации реагента, взятого в недостатке.

1. $[\text{H}^+]_0 \gg [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0$	2. $[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 \gg [\text{H}^+]_0$
$[\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 = [\text{FcCH}_2\text{OH}] + [\text{FcC}^+\text{H}_2]$	$[\text{H}^+]_0 = [\text{H}^+] + [\text{FcC}^+\text{H}_2] + K_a [\text{FcC}^+\text{H}_2][\text{FcCH}_2\text{OH}]$
$W_{\text{Fc}^+} = \frac{k_3 K [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 [\text{H}^+]_0}{[\text{H}_2\text{O}] + K [\text{H}^+]_0}$	$W_{\text{Fc}^+} = \frac{k_3 K [\text{H}^+]_0 [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0}{[\text{H}_2\text{O}] + K [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 + K K_a [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0^2}$
$[\text{H}^+] \rightarrow 0 \quad W_{\text{Fc}^+} = \frac{k_3 K [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 [\text{H}^+]_0}{[\text{H}_2\text{O}]}$	$[\text{FcCH}_2\text{OH}] \rightarrow 0 \quad W_{\text{Fc}^+} = \frac{k_3 K [\text{H}^+]_0 [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0}{[\text{H}_2\text{O}] + K [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0}$
$[\text{H}^+] \rightarrow \infty \quad W_{\text{Fc}^+} = k_3 [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0$	$[\text{FcCH}_2\text{OH}] \rightarrow \infty \quad W_{\text{Fc}^+} = \frac{k_3 [\text{H}^+]_0}{K_a [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0}$

Полученные из основных предельные уравнения описывают начальные и конечные участки соответствующих зависимостей.

Схема 2 протонирования FcCH_2COOH отличается от схемы 1 протонирования FcCH_2OH образованием ацилиевого иона на стадии 1, который в результате фрагментации, превращается в карбокатион FcC^+H_2 . В схеме учитывается возможность реакции карбокатиона с материнским соединением ($pK_a=7,9$ против $pK_a=18-19$ для FcCH_2OH), что объясняет ассиметричный характер зависимости 4 на рис. 2.2.

Схема 2



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



$$W_{Fc^+} = \frac{k_3 K [FcCH_2COOH]_0 [H^+]_0}{[H_2O]}$$



$$W_{Fc^+} = \frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3} K [FcCH_2COOH]_0$$

$$2. [FcCH_2COOH]_0 \gg [H^+]_0$$

$$W_{Fc^+} = \frac{K k_2 k_3 [FcCH_2COOH]_0 [H^+]_0}{k_3 [H_2O] + (k_3 K + k_4 [H_2O]) [FcCH_2COOH]_0 + k_4 K [FcCH_2COOH]_0^2}$$



$$W_{Fc^+} = \frac{K k_2 k_3 [FcCH_2COOH]_0 [H^+]_0}{k_3 [H_2O]}$$



$$W_{Fc^+} = \frac{k_2 k_3 [FcCH_2COOH]_0 [H^+]_0}{(k_3 K + k_4 [H_2O]) [FcCH_2COOH]_0 + k_4 K [FcCH_2COOH]_0^2}$$

3.2. 2. Протонирование $FcCOOH$, $FcCOCH_3$ и $Fc(COCH_3)_2$.

Результаты изучения кинетики накопления катиона ферроцена при протонировании $FcCOOH$ и $FcCOCH_3$ говорят о схожем характере зависимостей $W_{Fc^+} = f([MK]_0)$ с ранее полученной экстремальной зависимостью для $FcCH_2OH$ (кривая 2 и 4, рис. 2.4) и соответствующими гиперболическими зависимостями $W_{Fc^+} = f([H^+]_0)$ (кривая 1 и 3, рис. 2.4). Для $Fc(COCH_3)_2$ зависимость $W_{Fc^+} = f([H^+]_0)$ имеет экстремальный и ассиметричный характер (рис. 2.4, кривая 5). Такой вид можно объяснить тем, что при увеличении концентрации кислоты последовательно протонируются сначала одна, потом другая ацетильные группы, а образующийся при этом дикарбокатион уже не склонен к редокс-изомерии.

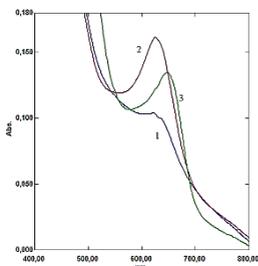


Рис. 2.3. Электронные спектры реакционных смесей при протонировании $FcCOOH$ (1), $FcCOCH_3$ (2) и 1,1'- $Fc(COCH_3)_2$ (3) в диоксане. $C^0(MK) = 0.001$ M, $C^0(HX) = 0.1$ M. $t = 15$ сек.

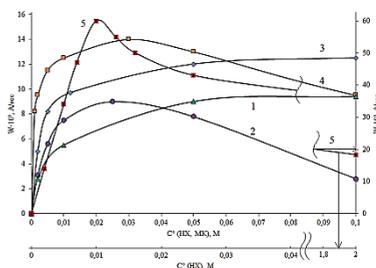


Рис. 2.4. Зависимость скорости накопления катиона ферроцена от концентрации HX (1,3,5) и MK (2,4) при протонировании $FcCOOH$ (1,2), $FcCOCH_3$ (3,4) и 1,1'- $Fc(COCH_3)_2$ (5) в диоксане. $C_{MK}^0 = 0.001$ M. (1,3,5), $C_{HX}^0 = 0.001$ M (2,4).

Общий анализ схем протонирования FcCOOH и FcCOCH_3 аналогичен приведенному для FcCH_2OH в условиях избытка кислоты. При избытке МК необходим учет коэффициента β , характеризующий способность связанных карбокатионов в комплекс, к редокс-изомерии ($0 \leq \beta < 1$), по аналогии с субстратным ингибированием ферментативных реакций. При $\beta=0$ вид экстремальной зависимости симметричный, при $\beta>0$ – ассиметричный.

Схема 3 (на примере FcCOCH_3)

1. $\text{FcCOCH}_3 + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{K} \text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3$
2. $\text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3 + \text{FcCOCH}_3 \xrightleftharpoons{K_a} \text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3 \cdot \text{FcCOCH}_3$
3. $\text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3 \xrightarrow{k_3} \text{Fc}^+ \dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3$
4. $\text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3 \cdot \text{FcCOCH}_3 \xrightarrow{\beta k_3} \text{Fc}^+ \dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3 + \text{FcCOCH}_3$

$$W_{\text{Fc}^+} = k_3 [\text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3] + \beta k_3 [\text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3 \cdot \text{FcCOCH}_3]$$

$$1. [\text{HX}]_0 \gg [\text{FcCOCH}_3]_0$$

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{k_3 K [\text{FcCOCH}_3]_0 [\text{H}^+]_0}{1 + K [\text{H}^+]_0}$$

$$2. [\text{FcCOCH}_3]_0 \gg [\text{H}^+]_0$$

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{(1 + \beta K_a [\text{FcCOCH}_3]_0) k_3 K [\text{FcCOCH}_3]_0 [\text{H}^+]_0}{1 + K [\text{FcCOCH}_3]_0 + K K_a [\text{FcCOCH}_3]_0^2}$$

Вид предельных уравнений аналогичен приведенным выше для FcCH_2OH .

Схема протонирования $\text{Fc}(\text{COCH}_3)_2$ и выражение для экстремальной зависимости $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{H}^+]_0)$ приведены ниже:

Схема 4

1. $\text{FcX}_2 + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{K_1} \text{FcX}^+\text{X}$
2. $\text{FcX}^+\text{X} \xrightleftharpoons{K_2} \text{Fc}(\text{X}^+)_2$
3. $\text{FcX}^+\text{X} + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{K_3} \text{FcX}^+\text{X}^+$
4. $\text{FcX}^+\text{X} \xrightarrow{k_4} \text{Fc}^+\text{X}^+\text{X}$
5. $\text{Fc}(\text{X}^+)_2 \xrightarrow{\beta k_4} \text{Fc}^+\text{X}^+\text{X}$



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

$[\text{H}^+] \rightarrow 0$

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

$[\text{H}^+] \rightarrow \infty$

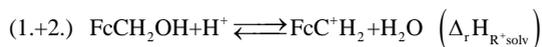
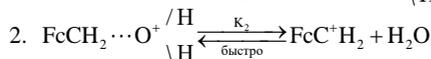
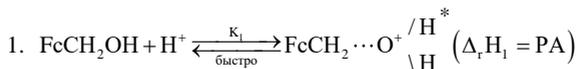
$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{(k_4 + \beta k_4 K_2) [\text{Fc}(\text{COCH}_3)_2]_0}{K_3 [\text{H}^+]_0}$$

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

По своему конечному результату, т.е. образованию катиона ферроцена, протонирование функциональных производных ферроцена формально, но

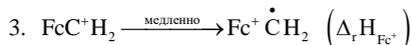
вполне логично можно рассматривать как специфический механизм их окисления ионом водорода.

Схема 5



$$(\Delta_r H_{R^+\text{solv}} = D_{\text{C-O}} + I_{-\text{C}=\dot{\cdot}} - EA_{\text{[OH}_2]}^+ + \Delta_{\text{solv}} H =$$

$$= I_{-\text{C}=\dot{\cdot}} - EA_{\text{[OH}_2]}^+ + \Delta_{\text{solv}} H)$$



$$(\Delta_r H_{\text{Fc}^+} = I_{\text{Fc}} - I_{-\text{C}=\dot{\cdot}})$$



Ион водорода в приведенной схеме протонирования FcCH_2OH выступает не в роли одноэлектронного окислителя и не восстанавливается до молекулярного, а является акцептором электронной пары атома кислорода заместителя в МК и входит в дальнейшем в состав одного из продуктов реакции, карбокатиона или воды.

Стадия 1 схемы 5 является ключевой в этом процессе, поскольку она протекает с выделением значительного количества энергии вследствие высокого сродства к протону функциональных групп, входящих в состав органических соединений и МК. Эта избыточная энергия компенсирует в дальнейшем затраты энергии на гомолиз связи С-О в оксониевом ионе и далее её гетеролиз, обусловленный переносом электрона от ферроценилметильного радикала FcC^+H_2 к катион-радикалу $\cdot\text{O}^+\text{H}_2$, что приводит к образованию ферроценилкарбениевого иона и воды.

Потери энтропии на стадии 1 компенсируются ее возрастанием на стадии 2. Это позволяет говорить о том, что суммарный процесс образования карбокатиона стадий 1 и 2 является самопроизвольным т.е. $\Delta_r G^0 < 0$.

Другими особенностями приведённого механизма являются: 1) противоположное влияние неспецифической сольватации реагентов на скорость образования катиона ферроценция при окислении МК и при редокс-

изомерии карбокатиона – первый процесс ускоряется при увеличении диэлектрической проницаемости растворителя, второй – замедляется; 2) высокая реакционная способность карбокатиона при его превращении в катион-радикал ферроцена и практическое отсутствие окислительной реакции при взаимодействии карбокатиона с ферроценом или его производными, что можно объяснить отсутствием термодинамически невыгодных потерь в энтропии активации в первом процессе ($\Delta_r S^\ddagger \approx 0$) и её большими потерями во втором (до -45 э.е.) – проявление эффекта сближения и ориентации.

4.1. Роль процесса протонирования при окислении $FcCH_2OH$ п-хиноном.

Зависимость скорости образования катиона ферроцена при окислении $FcCH_2OH$ п-хиноном от природы растворителей (рис. 4.1), представлена уже другим рядом, отличающимся от приведенного для процесса редокс-изомерии карбокатиона, учитывающим образование двух катионов ферроцена в результате протонирования МК и его окисления в присутствии кислоты.

ДМФА < Diox-H₂O (29:1) < EtOH < MeCN < Diox-H₂O (1:1) < Diox

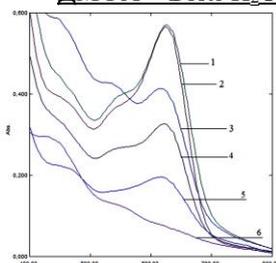


Рис. 4.1. Влияние природы растворителя на скорость образования катиона ферроцена при окислении $FcCH_2OH$ п-хиноном:
 1 - Diox, 2 - Diox-H₂O (1:1), 3 - MeCN, 4 - EtOH, 5 - Diox-H₂O (29:1), 6 – ДМФА, $C_{FcCH_2OH}^0=0.001$ М, $C_{HClO_4}^0=0.1$ М, $C_{пх}^0=0.005$ М. $t=10$ сек.

На рис. 4.2. зависимость (3) в присутствии п-хинона имеет такой же экстремальный характер, как и зависимость (1) в его отсутствии. Причина этого одна и та же - полное израсходование кислоты на протонирование МК по мере роста концентрации п-хинона. Характерный вид зависимости (4) позволяет 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.

На рис. 4.3. представлено влияние растворителя на исследуемый процесс: зависимость (1) в диоксане при небольших концентрациях п-хинона является линейной. В ацетонитриле и в этаноле, где выход карбокатиона близок к нулю, скорость окисления $FcCH_2OH$ стремится к предельному значению при высоких концентрациях окислителя.

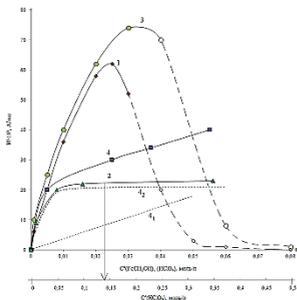


Рис. 4.2. Зависимости скорости накопления катиона ферроцена от концентрации FcCH_2OH (1,3) и HX (2,4) в диоксане в отсутствие п-хинона (1,2) и в его присутствии (3,4). $C_{\text{HClO}_4}^0$ (1,3) = 0.001 M, $C_{\text{FcCH}_2\text{OH}}^0$ (2,4) = 0.001 M, $C_{\text{ПХ}}^0$ (3,4) = 0.005 M.

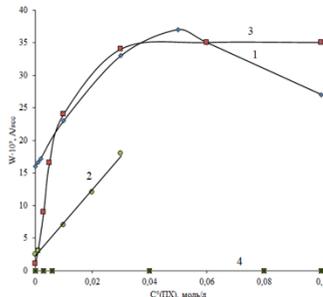


Рис. 4.3. Зависимость скорости накопления катиона ферроцена при окислении FcCH_2OH п-хиноном в различных растворителях от концентрации окислителя. 1,4 – Diox, 2 – Diox- H_2O (1:1), 3 – MeCN. $C_{\text{FcCH}_2\text{OH}}^0$ (1-3) = 0.001 M, $C_{\text{FcCH}_2\text{OH}}^0$ (4) = 0.1 M, $C_{\text{HClO}_4}^0$ (1-3) = 0.1 M, $C_{\text{HClO}_4}^0$ (4) = 0.001 M.

Общая схема процесса окисления FcCH_2OH п-хиноном в диоксане представлена схемой 6; в нее включены только параллельно протекающие процессы протонирования FcCH_2OH и окисления п-хиноном, не осложненные вторичными реакциями.

Схема 6

1. $\text{FcCH}_2\text{OH} + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{K} \text{FcC}^+\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{FcC}^+\text{H}_2 \xrightarrow{k} \text{Fc}^+ \dot{\text{C}}\text{H}_2 \longrightarrow \frac{1}{2} \text{Fc}^+ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Fc}^+$
3. $\text{HOCH}_2\text{Fc} + \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \xrightleftharpoons{K_1} \text{HOCH}_2\text{Fc} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$
4. $\text{HOCH}_2\text{Fc} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{K_2} \text{HOCH}_2\text{Fc} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdots \text{H}^+$
5. $\text{HOCH}_2\text{Fc} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdots \text{H}^+ \xrightarrow{k_1} \text{Fc}^+ \text{CH}_2\text{OH} + \dot{\text{O}}\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \quad (\text{R}\dot{\text{O}})$
6. $\text{FcCH}_2\text{OH} + \text{R}\dot{\text{O}} \xrightarrow{k_2} \text{Fc}^+ \text{CH}_2\text{OH} + \text{RO}^-$
7. $\text{RO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{OH}$

$$W_{\text{Fc}^+} = W_{\text{Fc}^+1} + W_{\text{Fc}^+2} = k[\text{FcC}^+\text{H}_2] + k_1 [\text{HOCH}_2\text{Fc} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdots \text{H}^+] + k_2 [\text{FcCH}_2\text{OH}][\text{RO}^-]$$

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{k K [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 [\text{H}^+]_0}{[\text{H}_2\text{O}] (1 + \frac{K[\text{H}^+]_0}{[\text{H}_2\text{O}]} + K_1 [\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2]_0 + K_1 K_2 [\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2]_0 [\text{H}^+]_0)} + \frac{2k_1 K_1 K_2 [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 [\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2]_0 [\text{H}^+]_0}{1 + \frac{K[\text{H}^+]_0}{[\text{H}_2\text{O}]} + K_1 [\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2]_0 + K_1 K_2 [\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2]_0 [\text{H}^+]_0}$$

Полученное уравнение свидетельствует о том, что процессы протонирования и окисления оказывают взаимное влияние друг на друга, и это влияние обусловлено участием кислоты в образовании карбокатиона и тройного комплекса с участием п-хинона.

4.2. Роль процесса протонирования при окислении FcCH_2OH йодом.

Йод, в отличие от п-хинона, способен проявлять свойства окислителя как в отсутствие кислоты, так и в её присутствии. Как и следовало ожидать, кинетические закономерности окисления FcCH_2OH йодом в отсутствие кислоты аналогичны установленным для окисления ферроцена

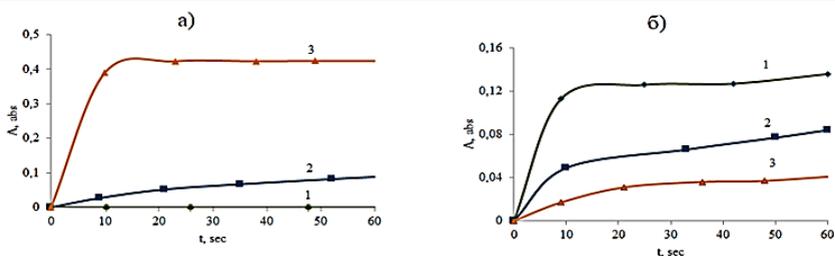


Рис. 4.4. Электронные спектры и кинетические кривые образования катиона ферроцена при окислении FcCH_2OH йодом в отсутствие HClO_4 (а) и в её присутствии (б) в диоксане (1), этаноле (2) и ацетонитриле (3). $C_{\text{МК}}^0 = 0,002 \text{ M}$, $C_{\text{I}_2}^0 = 0,004 \text{ M}$, $C_{\text{HClO}_4}^0 = 0,1 \text{ M}$.

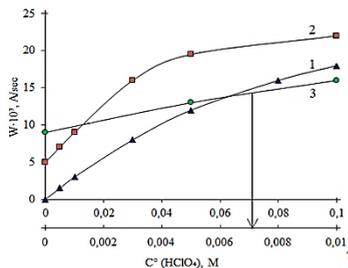


Рис. 4.5. Влияние концентрации HClO_4 на скорость окисления FcCH_2OH йодом в диоксане (1), этаноле (2) и ацетонитриле (3). $C_{\text{МК}}^0 = 0,002 \text{ M}$, $C_{\text{I}_2}^0 = 0,004 \text{ M}$.

$$W_{\text{Fc}^+\text{H}^+} = W_{\text{Fc}^+} + k_{\text{эфф}} [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 [\text{I}_2]_0 [\text{H}^+]_0$$

Зависимость начальной скорости реакции от концентрации кислоты в Diox и MeCN , приведенная на рисунке 4.5, говорит о том, что при небольших

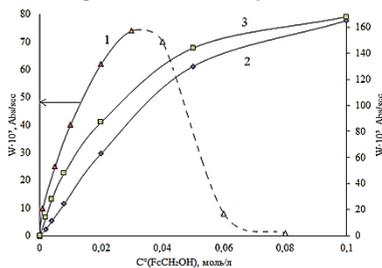


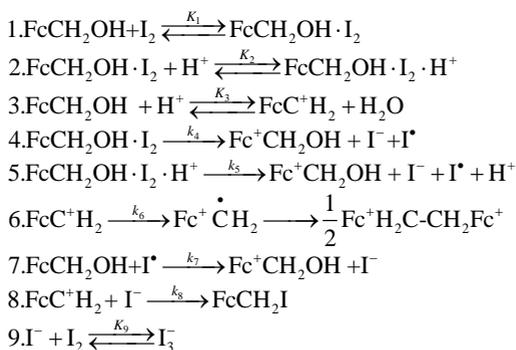
Рис. 4.6. Зависимость скорости накопления катиона ферроцена от концентрации п-хиноном (1) и йодом (2,3) в диоксане. $C_{\text{HClO}_4}^0(1,2) = 0,001 \text{ M}$, $C_{\text{HClO}_4}^0(3) = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{пк}}^0 = 0,005 \text{ M}$, $C_{\text{I}_2}^0 = 0,004 \text{ M}$.

значениях кислоты она описывается уравнением линейного вида, где W_{Fc^+} - скорость реакции в отсутствие кислоты.

При окислении йодом зависимости (2) и (3) на рис. 4.6. не являются экстремальными, в отличие от п-хинона (кривая 1), обнаруживая четкую тенденцию к увеличению скорости накопления катиона ферроцена с ростом концентрации МК (рис. 4.6).

На основании результатов проведенных исследований и установленных ранее механизмов окисления ферроцена йодом и протонирования $FcCH_2OH$ предложена схема 7 безотносительно природы используемого растворителя, и уравнение скорости процесса в общем виде (полный вид уравнения приводится в диссертации).

Схема 6



$$\begin{aligned}
 &W_{Fc^+H^+} = W_{Fc^+H^+}^1 + W_{Fc^+H^+}^2 = \\
 &= k_6[FcC^+H_2] + k_4 K_1 [FcCH_2OH][I_2] + k_5 K_1 K_2 [FcCH_2OH][I_2][H^+] + k_7 [FcCH_2OH][I^*]
 \end{aligned}$$

5. Влияние природы растворителя на конкуренцию процессов протонирования $FcCOCH_3$ и $Fc(COCH_3)_2$ и их окисления I_2 и п-хиноном.

При внесении добавок йода в систему наблюдается ингибирование процесса образования катиона ферроцена за счет координации карбокатиона с йодом (рис. 5.1), скорость которого в случае $Fc(COCH_3)_2$ падает практически до нуля с ростом концентрации I_2 . В диоксане йод не способен окислять указанные комплексы.

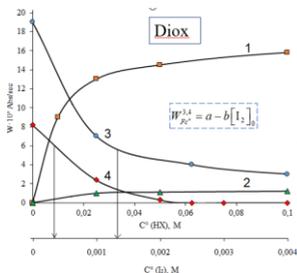


Рис. 5.1. Влияние добавок HClO_4 (1,2) и I_2 (3,4) на скорость образования катиона ферроцена при протонировании FcCOCH_3 (1-3) и $\text{Fc}(\text{COCH}_3)_2$ (4) в диоксане. $C_{\text{МК}}^0=0,003$ М. $C_{\text{I}_2}^0=0,004$ М (1,2). $C_{\text{HХ}}^0=0,1$ М (3).

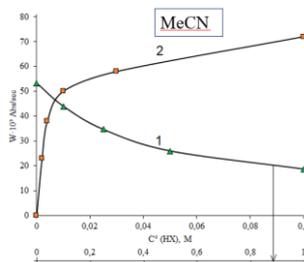


Рис. 5.2. Влияние концентрации HClO_4 на скорость образования катиона ферроцена при окислении FcCOCH_3 йодом (1) и п-хиноном (2) в ацетонитриле. $C_{\text{МК}}^0=0,002$ М, $C_{\text{I}_2}^0=0,004$ М (1), $C_{\text{PH}}^0=0,004$ М (2).

В ацетонитриле выход $\text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3$ при протонировании FcCOCH_3 не ниже, чем в диоксане, однако здесь единственным каналом образования катиона ферроцена является окисление МК, чему способствует высокая диэлектрическая проницаемость растворителя. Увеличение концентрации кислоты вызывает уменьшение скорости окисления МК, т.к. протонирование FcCOCH_3 приводит к снижению его текущей концентрации, что и наблюдается, если в качестве окислителя использовать йод (рис. 5.2, кривая 1).

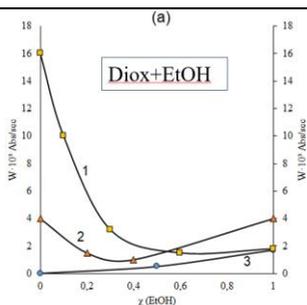


Рис. 5.3. а) Влияние разбавления диоксана этанолом на скорость редокс-изомерии $\text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3$ (1), скорость окисления FcCOCH_3 йодом (3) и скорость образования катиона ферроцена в системе ($\text{FcCOCH}_3 + \text{HClO}_4 + \text{I}_2$) (2). 1. $C_{\text{HХ}}^0=0,1$ М, $C_{\text{МК}}^0=0,002$ М; 2-3. $C_{\text{I}_2}^0=0,004$ М; 2. $C_{\text{HХ}}^0=0,1$ М.

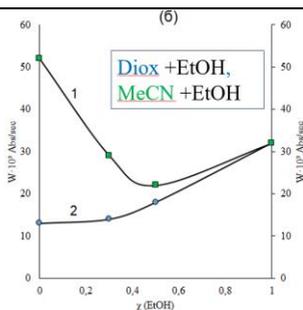


Рис. 5.3. б) Влияние разбавления ацетонитрила (1) и диоксана (2) этанолом на скорость образования катиона ферроцена в системе ($\text{FcCOCH}_3 + \text{HClO}_4 + \text{п-хинон}$). $C_{\text{МК}}^0=0,002$ М; $C_{\text{PH}}^0=0,004$ М; $C_{\text{HХ}}^0=0,1$ М.

Из рис. 5.3 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. 5.3.а) за счет реакции (*). В присутствии йода зависимость скорости образования катиона ферроцена от мольной доли этанола x (EtOH) в диоксане так же характеризуется наличием минимума (кривая 2, рис. 5.3а). Восходящая ветвь кривой 3 объясняется возможностью окисления FcCOCH_3 йодом, в том числе с участием кислоты, катализирующей этот процесс – $W_{\text{Fc}^+}(2) > W_{\text{Fc}^+}(3)$.

В присутствии более сильного окислителя п-хинона в смешанном растворителе Diox-EtOH (рис. 5.3.б)) 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 смешанном растворителе и его диэлектрической проницаемости, скорость первого процесса падает, а второго растет, и при полной замене диоксана на этанол, становится определяющей.

Исходя из изложенного, на примере FcCOCH_3 приведены схемы вероятных процессов, протекающих в реагирующей системе $\text{МК} + \text{I}_2 + \text{HX}$ в диоксане (схема 8) и в ацетонитриле (схема 9), отражающие влияние растворителя на них.

Схема 7, Diox	Схема 8, MeCN
1. $\text{FcCOCH}_3 + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{K_1} \text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3$	1. $\text{FcCOCH}_3 + \text{I}_2 \xrightleftharpoons{K_1} \boxed{\text{FcCOCH}_3 \cdot \text{I}_2}$
2. $\text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3 + \text{I}_2 \xrightleftharpoons{K_2} \text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3 \cdot \text{I}_2$	2. $\text{FcCOCH}_3 \cdot \text{I}_2 + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{K_2} \boxed{\text{FcCOCH}_3 \cdot \text{I}_2 \cdot \text{H}^+}$
3. $\text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3 \xrightarrow{k_3} \text{Fc}\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3$	3. $\text{FcCOCH}_3 \cdot \text{I}_2 \xrightarrow{k_3} \text{Fc}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{OCH}_3 + \text{I}^{\cdot} + \text{I}^+$
4. $\text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3 \cdot \text{I}_2 \xrightarrow{\beta k_3} \text{I}_2 + \text{Fc}\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3 \rightarrow$ $\rightarrow \text{димер}$	4. $\text{FcCOCH}_3 \cdot \text{I}_2 \cdot \text{H}^+ \xrightarrow{k_4} \text{Fc}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{OCH}_3 + \text{I}^- + \text{H}^+ + \text{I}^+$
	5. $\text{FcCOCH}_3 + \text{H}^+ \xrightarrow{k_5} \text{Fc}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{OCH}_3 + \text{I}^-$
	6. $\text{FcCOCH}_3 + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{K_6} \text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3$
	7. $\text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3 + \text{I}_2 \xrightleftharpoons{K_7} \text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3 \cdot \text{I}_2$
	8. $\text{I}^- + \text{I}_2 \xrightleftharpoons{K_8} \text{I}_3^-$

Для аналитического разделения процессов в кинетические уравнения введены параметры x и $(1-x)$:

Diox	$W_{\text{Fc}^+, \text{H}^+} = \frac{(1-x)k_3 K_1 [\text{FcCOCH}_3]_0 [\text{H}^+]_0 + x\beta k_3 K_1 K_2 [\text{FcCOCH}_3]_0 [\text{H}^+]_0 [\text{I}_2]_0}{1 + (1-x)K_1 [\text{H}^+]_0 + xK_1 K_2 [\text{H}^+]_0 [\text{I}_2]_0}$
------	---

x – доля карбокатионов, связанных в комплексе с I_2 ; $(1-x)$ – доля свободных карбокатионов, способных к редокс-изомерии;

$$W_{Fc^{+},Ox} = \frac{2k_3 K_1 (1-x) [FcCOCH_3]_0 [I_2]_0 + 2k_4 K_1 K_2 (1-x) [FcCOCH_3]_0 [I_2]_0 [H^+]_0}{1 + (1-x) (K_1 [I_2]_0 + K_1 K_2 [I_2]_0 [H^+]_0) + x (K_6 [H^+]_0 + K_6 K_7 [I_2]_0 [H^+]_0)}$$

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

Предельные уравнения, вытекающие из приведенных выше общих уравнений в диоксане и ацетонитриле соответственно, получаются при $x \rightarrow 0$ и $x \rightarrow 1$.

ВЫВОДЫ.

1. Впервые проведено систематическое исследование кинетики и механизма процессов протонирования ряда функциональных производных ферроцена - $FcCH_2OH$, $FcCH_2COOH$, $FcCOOH$, $FcCOCH_3$, $Fc(COCH_3)_2$ - 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) $Diox \approx MeCN > TГФ \gg Diox - H_2O (1:1) > EtOH > ДМФА \approx ДМСО$;

б) $Diox \gg TГФ \geq Diox - H_2O (1:1) > MeCN \geq EtOH > ДМФА \approx ДМСО$,

природы металлокомплекса:

$FcCH_2OH > FcCH_2COOH > FcCOCH_3 > Fc(COCH_3)_2 > FcCOOH$,

кислоты:

$HClO_4 > CF_3COOH \gg HCl \geq C_6H_5COOH$

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 $[МК]_0 \gg [НХ]_0$ 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 ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК:

- 1) Фомин В.М. Особенности протонирования ферроценилкарбоновых кислот кислотами Бренстеда» / Фомин В.М., Шуклина Н.Н., Климова М.Н. // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94. – № 9. – С. 1-7.
- 2) Фомин В.М. Протонирование производных ферроцена сильными кислотами. Кинетические закономерности редокс-изомерии ферроценилкарбониевых ионов / Фомин В.М., Маркин А.В., Шуклина Н.Н. // Журнал общей химии. – 2020. – Т. 90. – № 6. – С. 896-905.
- 3) Фомин В.М. О роли протонирования ферроценилметанола п-хиноном в присутствии хлорной кислоты / Фомин В.М., Шуклина Н.Н. // Журнал общей химии. – 2021. – Т. 91. – № 7. – С. 1078–1091.
- 4) Фомин В.М. Закономерности окисления ферроцена йодом в отсутствие и присутствие хлорной кислоты / Фомин В.М., Маркин А.В., Шуклина Н.Н. // Журнал физической химии. – 2022. – Т. 96. – № 1. – С. 62-70.

- 5) Фомин В.М. О механизме протонирования ферроценилуксусной кислоты хлорной кислотой / Фомин В.М., Шуклина Н.Н. // Журнал физической химии. – 2022. – Т. 96. – № 5. – С. 1-5.
- 6) Фомин В.М. Кинетика и механизм окисления ферроценилметанола йодом в отсутствие и в присутствии хлорной кислоты в протонных и апротонных растворителях / Фомин В.М., Шуклина Н.Н. // Журнал физической химии. – 2022. – Т. 96. – № 10. – С. 1436-1443.
- 7) Фомин В.М. О влиянии природы растворителя на образование катионов ферроцена при протонировании ацетил- и 1,1'-диацетилферроцена хлорной кислотой и их окислении йодом / Фомин В.М., Шуклина Н.Н. // Журнал физической химии. – 2023. – Т. 97. – № 7. – С. 932-937.
- 8) Fomin V.M., Effect of the Solvent Nature on Competition of Protonation and Oxidation Processes of FcCOCH₃ with Iodine and p-Benzoquinone / Fomin V.M., Shuklina N.N. // Russian Journal of General Chemistry. – 2023. – V. 93. – № 3. – P. S774–S781.

Тезисы докладов научных конференций:

1. Шуклина Н.Н. Особенности соединений ферроцена с различными функциональными группами. Кинетические закономерности образования ферроценилкарбениевых ионов / Шуклина Н.Н., Фомин В.М. // VI Международная научная конференция Форум молодых ученых: мир без границ. – 2020. – Донецк. – Ч. 2. – С. 414-415.
2. Шуклина Н.Н. Особенности протонирования соединений ферроцена с различными функциональными группами. Кинетика редокс-изомерии образовавшихся ферроценилкарбениевых ионов / Шуклина Н.Н., Фомин В.М. // XXIV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков. – 2021. – Нижний Новгород. – С. 229.
3. Шуклина Н.Н. Особенности протонирования соединений ферроцена с различными функциональными группами. Кинетика редокс-изомерии образовавшихся ферроценилкарбениевых ионов // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных Ломоносов-2021. – 2021. – Москва. – С. 964.
4. Shuklina N.N. The influence of protonation in the oxidation process of ferrocenylmethanol with p-quinone in the presence of perchloric acid / Shuklina N.N., Fomin V.M., Markin A.V. // The XII International Conference on chemistry for young scientists MENDELEEV-2021. – 2021. – Saint Petersburg. – P. 322.
5. Шуклина Н.Н. Кинетика и механизм окисления ферроцена и ферроценилметанола йодом в присутствии и отсутствии кислоты / Шуклина Н.Н., Фомин В.М. // XXVIII Международная Чугаевская конференция по Координационной химии. – 2021. – Туапсе. – С. 329.
6. Шуклина Н.Н. О роли протонирования ферроценилметанола при его окислении йодом в отсутствие и в присутствии хлорной кислоты / Шуклина

- Н.Н., Фомин В.М., Климова М.Н. // XXV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков. – 2022. – Нижний Новгород. – С. 295.
7. Шуклина Н.Н. Ингибирование редокс-изомерии ферроценилкарбениевых ионов добавками йода / Шуклина Н.Н., Фомин В.М. // XIX Международная конференция Спектроскопия координационных соединений. – 2022. – Туапсе. – С. 214.
8. Фомин В.М. О роли растворителя при протонировании ферроценилметанола и ацетилферроцена и их окислении йодом / Фомин В.М., Шуклина Н.Н., Горбунова Е.В. // XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков. – 2023. – Нижний Новгород. – С. 406.
9. Шуклина Н.Н. Влияние природы растворителя на конкуренцию процессов протонирования ацетил- и диацетилферроцена и их окисления йодом / Шуклина Н.Н., Фомин В.М. // X Молодежная конференция ИОХ РАН. – 2023. – Москва. – С. 269.