005052632

На правах рукописи

ШИРОКОВ АЛЕКСАНДР ЕВГЕНЬЕВИЧ

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ МОЛЕКУЛЯРНОГО И РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ РЯДА ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

04 ОКТ 2012

Нижний Новгород – 2012

Работа выполнена на кафедре физической химии Федерального государственного бюджетного учреждения «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Фомин Владимир Михайлович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Яблоков Вениамин Александрович

доктор химических наук, профессор Зеленцов Сергей Васильевич

Ведущая организация: Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

Защита состоится «18» октября 2012 года в 10^{00} часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу 603950, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Автореферат разослан «____» _____ 2012 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
д. х. н., профессор Сулейманов Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Известна обширнейшая химия ферроцена, поэтому несколько неожиданным является практически полное отсутствие в литературе данных по окислению производных ферроцена молекулярным кислородом и пероксидами. Достаточно отметить, что к началу исследований в рамках настоящей работы не было ни одной публикации по окислению этих металлокомплексов, в которых как-то бы затрагивались вопросы их реакционной способности и механизма взаимодействия с кислородом, кроме констатации фактов окисления ферроценилуксусной кислоты, гидроксиферроцена и ферроценилацетона. Между тем способность π-комплексов переходных металлов к взаимодействию с молекулярным кислородом можно рассматривать как одно из фундаментальных свойств этих соединений. Естественно, что отсутствие сведений об особенностях окисления производных ферроцена является основным сдерживающим фактором по практическому использованию реакций такого типа, хотя практическое применение производных ферроцена в различных областях науки и техники очень обширно: достаточно отметить, что это подтверждено более чем 1000 патентов. Не менее значимыми представляются и теоретические аспекты процессов окисления производных ферроцена, которые в силу особенностей своего молекулярного и электронного строения, возможности широкого варьирования природы заместителя с Ср-лиганде, используемого растворителя и кислоты являются чрезвычайно удобными объектами для изучения таких основополагающих вопросов химии π-комплексов переходных металлов, как их устойчивость и реакционная способность по отношению к окислителям, характер связывания атакующих частиц и природа лимитирующей стадии процесса, поведение π-связанных лигандов в процессе окисления комплексов переходных металлов (КПМ), основные маршруты генерирования и состав различных высокореакционных интермедиатов радикальной, перекисной и неперекисной природы, которые могут быть использованы для каталитических и иных превращений различных субстратов. Таким образом, изучение особенностей различных производных ферроцена молекулярным кислородом безусловно является актуальным.

Цель работы. Провести систематическое исследование процессов окисления последовательного ряда производных ферроцена молекулярным кислородом в среде органических растворителей в присутствии и в отсутствие бренстедовских кислот и на основе совокупности полученных результатов выявить общие и специфические закономерности исследуемых процессов и предложить их вероятные механизмы. В соответствии с поставленной целью предстояло решить следующие задачи:

- Установить состав промежуточных и конечных продуктов окисления производных ферроцена с различными заместителями;
- Изучить кинетические закономерности окисления выбранных КПМ;
- Установить влияние природы растворителей и бренстедовских кислот на реакционную способность окисляемых металлокомплексов;

- Установить роль заместителя в процессе окисления исследуемых металлокомплексов и его влияния на реакционную способность последних;
- На основании совокупности полученных результатов выявить общие и специфические закономерности процессов окисления производных ферроцена с различными заместителями и предложить вероятные механизмы этих процессов;
- Провести кинетический и термодинамический анализ предложенных механизмов на предмет их соответствия полученным экспериментальным данным.

Объекты исследования. Изучавшимися в работе веществами являются производные ферроцена, содержащие в циклопентадиенильном лиганде заместители с различными функциональными группами: ферроценилуксусная кислота (ФУК), метиловый эфир ФУК (МеФУК), ферроценилкарбоновая кислота (ФКК), метиловый эфир ФКК (МеФКК), формилферроцен (ФФ), ацетилферроцен (АФ), ферроценилметанол, (ФМ), этиловый эфир ферроценилметанола (ЭтФМ), 1,1'-диэтилферрроцен (ДЭФ). Функциональные группы в заместителях могут рассматриваться в качестве бренстедовского кислотного центра (БКЦ) или льюисовского (ЛКЦ), который обладает определённым сродством к кислороду в нейтральной и восстановленных формах. Это указывает на возможность их прямого участия в процессе окисления металлокомплексов, что даёт основания рассматривать последние в качестве модели простейших бифункциональных ферментативных систем. Указанные комплексы устойчивы к кислороду в твёрдом состоянии, нелетучи и могут быть получены в индивидуальном виде.

Методы исследования. При выполнении настоящей работы были использованы кинетические методы изучения скоростей исследуемых реакций (вакуумная статическая установка для окисления), дополненные методами химического анализа, ГЖХ, хромато-масс-спектрометрии, ТСХ, УФ-спектрофотометрии, расчётными методами с использованием термодинамических данных.

Научная новизна и практическая ценность работы.

- Впервые изучены общие и специфические закономерности автоокисления ряда производных ферроцена с заместителями, содержащими функциональные группы Fc-CH_2COOH, Fc-CH_2COOCH_3, Fc-COOH, Fc-$C(O)OCH_3$, Fc-C(O)H, Fc-$C(O)CH_3$, Fc-CH_2OH и Fc-$CH_2OC_2H_5$ [1].
- Показано, что окисление исследованных КПМ протекает как последовательность двух макростадий, первая из которых представляет молекулярное окисление металлокомплексов, приводящее к генерированию пероксидных радикалов, а вторая – их радикально-цепное окисление, инициируемое последними.
- Получены прямые доказательства участия функциональных групп заместителя как в процессе молекулярного окисления КПМ, так и

[1] Здесь и далее используются следующие сокращения: Fc – $C_5H_5FeC_5H_4$-, Fc^+ – $C_5H_5Fe^+C_5H_4$-.

радикально-цепного. На основании результатов кинетических исследований и данных о составе продуктов окисления металлокомплексов предложены вероятные механизмы молекулярных и радикально-цепных макростадий процесса, проведён их кинетический анализ на соответствие полученным результатам проведённых кинетических исследований.

- Проанализирована реакционная способность исследованных КПМ в качестве бифункциональных реагентов с позиций проявления эффекта сближения и ориентации, как фактора, определяющего активационные параметры ($\Delta S^{\#}$, $\Delta G^{\#}$) молекулярного окисления металлокомплексов и их реакционную способность.
- Показана перспективность использованного в работе метода модельных реакций для термодинамического анализа вероятных механизмов окисления изученных металлокомплексов.
- На примере ММА показано, что системы $C_5H_5FeC_5H_4R$–O_2–HX являются принципиально новыми эффективными инициаторами радикально-цепной полимеризации виниловых мономеров в мягких температурных условиях.

На защиту выносятся результаты работы, сформулированные в выводах.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на XI, XII и XIII нижегородских сессиях молодых ученых (естественнонаучные дисциплины, г. Татинец) и на IX, X научных школах-конференциях по органической химии ИОХ РАН (г. Москва) и ИОХ УНЦ РАН (г. Уфа). Названия и фамилии авторов докладов приведены в диссертации.

Публикации. По результатам проведённых исследований опубликованы 7 статей в рецензируемых журналах (1 статья находится в печати) и 9 тезисов докладов.

Структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 160 страницах, состоит из введения, трёх глав и выводов. Содержит 32 схемы, 36 рисунков и 1 таблицу. Списки цитируемой литературы включают 140 наименований.

В Главе 1 рассмотрены имеющиеся в литературе сведения о процессах окисления КПМ. Глава 2 содержит описание методик проведения экспериментов. Обсуждение полученных результатов приводится в Главе 3.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Окисление ферроценкарбоновых кислот и их метиловых эфиров

Ферроценилуксная кислота (ФУК). Известно, что ферроцен исключительно устойчив к действию кислорода и окисляется им лишь в присутствии сильных кислот Бренстеда. Поэтому логично было начать исследование процессов автоокисления производных ферроцена с изучения особенностей взаимодействия кислорода с ферроценкарбоновыми кислотами и их метиловыми эфирами, поскольку кислотный заместитель входит

непосредственно в состав таких комплексов и важно установить его влияние на процесс их окисления. В качестве первого объекта исследования нами была выбрана ФУК. Интерес к этому соединению обусловлен тем, что оно легко окисляется кислородом в органических растворителях в отсутствие сильных бренстедовских кислот. Вероятный механизм этого процесса приведён на схеме 1 [1].

Схема 1

$$\text{ФУК} + O_2 \overset{K}{\rightleftarrows} C_5H_5FeC_5H_4CH_2C(O)O \cdots O_2 \cdots H \quad (A)$$

$$A \xrightarrow{k_a} C_5H_5Fe^+C_5H_4CH_2C(O)O^- + HO_2^\bullet \quad (a)$$

$$A \xrightarrow{k_b} [C_5H_5Fe^+C_5H_4CH_2C(O)O^\bullet]\ OOH^- \rightarrow Fe(O)OH + CO_2 + \text{орг.прод.} \quad (b)$$

В приведённой схеме сомнение вызывает маршрут (b), поскольку энергии разрыва связи O–H в карбоксильной группе и в анионе HO_2^- составляют ~ 448 и 277 кДж/моль соответственно. Поэтому используя метод модельных реакций, мы оценили вероятность каждого из этих маршрутов. В этом случае модельные реакции имеют вид:

$$PhCH_2COOH + O_2^{\bullet-} \rightarrow PhCH_2COO^- + HO_2^\bullet,\ \Delta_rH_1^\circ \quad (1)$$

$$PhCH_2COOH + O_2^{\bullet-} \rightarrow PhCH_2COO^\bullet + HO_2^-,\ \Delta_rH_2^\circ \quad (2)$$

Вычитая уравнение (2) из уравнения (1) получим уравнение результирующей реакции (3)

$$PhCH_2COO^\bullet + HO_2^- \rightarrow PhCH_2COO^- + HO_2^\bullet,\ \Delta_rH_9^\circ \quad (3)$$

Энтальпия реакции $\Delta_rH_3^\circ$ равна разности энтальпий $\Delta_rH_1^\circ - \Delta_rH_2^\circ$. Эту разность можно принять равной разности энтальпий $\Delta_rH_a^\circ - \Delta_rH_b^\circ$. Можно показать, что $\Delta_rH_3^\circ = \Delta_rH_a^\circ - \Delta_rH_b^\circ = -228$ кДж/моль. Большое отрицательное значение этой величины однозначно указывает на то, что маршрут (a) является энергетически более выгодным, чем маршрут (b). Этот результат свидетельствует также о том, что появление CO_2 в продуктах реакции обусловлено окислением ФУК по другому механизму.

Приведённый приём в различных вариантах использовался в дальнейшем для анализа альтернативных механизмов молекулярного окисления других исследованных производных ферроцена.

В реакцию с кислородом ФУК вступает как бифункциональный реагент, что и обуславливает её высокую реакционную способность. Это особенно наглядно проявляется в инертности ферроцена в модельной системе (уравнение (4))

$$Cp_2Fe + O_2 + PhCOOH \not\rightarrow Cp_2Fe^+ + PhCOO^- + HO_2^\bullet \quad (4)$$

в которой те же самые реакционные центры входят в состав разных молекул. Полученный результат – типичное проявление эффекта сближения и ориентации, обусловленного термодинамически невыгодными потерями энтропии активации, свойственными межмолекулярным взаимодействиям

[1] Фомин В.М., Пухова И.В., Смирнов А.С. // ЖОХ. 2003. Т. 73. №10. С. 1756.

высокого кинетического порядка. В ферментативном катализе, свойственный ему эффект сближения и ориентации оценивается величиной $\Delta G^{\#}_{\text{сближ.ориент.}}$ равной 10-11 ккал/моль.

Радикал $HO_2^{\bullet}$, образующийся по маршруту (а), способен инициировать радикально-цепное окисление металлокомплекса, что не учитывалось в приведённом механизме. Поэтому нами был детально изучен состав продуктов окисления ФУК, который приведён в таблице 1.

Таблица 1. Состав продуктов реакции при окислении ФУК при T=50 °С в отсутствие НХ (процесс 1) и в её присутствии (процесс 2). Для ФМ, ФФ и CO_2 приводятся их выходы (в моль на моль исходного КПМ)

Продукт	Процесс 1 *	Процесс 2 **	Процесс 2 ***
ФМ	0.28	следы	следы
ФФ	0.11	0.30	следы
CO_2	0.24	0.15	0.62
$C_5H_5FeC_5H_4C(O)COOH$	следы	незначительные количества	–
ФКК	следы	–	–
CO	следы	следы	следы

* – полное окисление ФУК (N_{O_2} = 1.3); ** – N_{O_2} = 1.2; *** – полное окисление ФУК ($N_{O_2} \approx 4$)

Кроме того, среди продуктов реакции найдены продукты окислительной деструкции катиона феррициния (циклопентадиен, димер циклопентадиенона, и соединение, дающее качественную реакцию на ионы Fe^{3+}). Обращает на себя внимание, что установленный состав продуктов оказался значительно более богатым, чем было установлено ранее, и кроме того, из него видно, что радикально-цепное окисление затрагивает как метиленовую группу, так и карбоксильную. Важно отметить, что продукты окислительной деструкции соответствующих катионов феррициния, обнаружены и при окислении всех других исследовавшихся в настоящей работе металлокомплексов, о чём в дальнейшем упоминаться не будет.

Другим подтверждение радикально-цепного окисления ФУК является торможение реакции добавками о-фенилендиамина (ОФДА), при этом полной остановки процесса окисления не происходит из-за заметной роли в нём молекулярного маршрута окисления металлокомплекса (рис. 1).

На основании всей совокупности экспериментальных данных предлагается следующий вероятный механизм радикально-цепного окисления ФУК, отражающий лишь его основные стадии:

Схема 2

$$\left.\begin{array}{l} \text{ФУК} + O_2 \rightarrow C_5H_5Fe^{+}C_5H_4CH_2C(O)O^{-} + HO_2^{\bullet} \\ \text{ФУК} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + C_5H_5FeC_5H_4\overset{\bullet}{C}HC(O)OH \\ \qquad\qquad (\overline{R}^{\bullet}) \end{array}\right\} \quad (2.0)$$

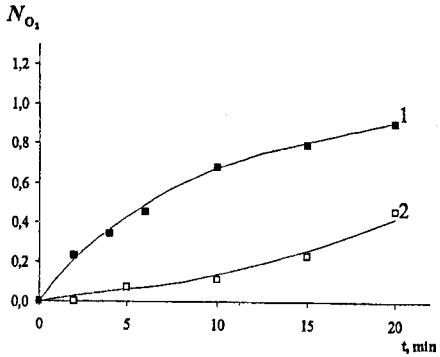


Рис. 1. Влияние о-фенилендиамина (In) на окисление ФУК. 1 – без ингибитора, 2 – с ингибитором.
$C^0_{ФУК} = 0.005$ моль/л;
$C^0_{In}(2) = 10^{-4}$ моль/л,
$p_{O_2} = 0.42 \cdot 10^5$ Па, T=50 °C

Здесь и далее: N_{O_2} – число моль кислорода, поглощённого реакционной смесью в расчёте на один моль исходного металлорганического соединения.

$$\overline{R}^{\bullet} + O_2 \rightarrow \overline{R}O_2^{\bullet} \qquad (2.1)$$

$$\overline{R}O_2^{\bullet} + ФУК \xrightarrow{k_{2.2}} \overline{R}OOH + \overline{R}^{\bullet} \qquad (2.2)$$

$$\overline{R}O_2^{\bullet} + ФУК \xrightarrow{k_{2.3}} \overline{R}OOH + C_5H_5FeC_5H_4CH_2^{\bullet} + CO_2 \quad (\overline{R}_1^{\bullet}) \qquad (2.3)$$

$$\overline{R}_1^{\bullet} + O_2 \rightarrow \overline{R}_1O_2^{\bullet} \qquad (2.4)$$

$$\overline{R}_1O_2^{\bullet} + ФУК \xrightarrow{k_{2.5}} \overline{R}_1OOH + \overline{R}^{\bullet} \qquad (2.5)$$

$$\overline{R}_1O_2^{\bullet} + ФУК \xrightarrow{k_{2.6}} \overline{R}_1OOH + \overline{R}_1^{\bullet} + CO_2 \qquad (2.6)$$

$$\overline{R}O_2^{\bullet} + ФУК \xrightarrow{k_{2.7}} [C_5H_5Fe^{+}C_5H_4C(O)OH]OO\overline{R}^{-} \quad (Fc^{+}OO\overline{R}^{-}) \qquad (2.7)$$

$$\overline{R}_1O_2^{\bullet} + ФУК \xrightarrow{k_{2.8}} [C_5H_5Fe^{+}C_5H_4C(O)OH]OO\overline{R}_1^{-} \quad (Fc^{+}OO\overline{R}_1^{-}) \qquad (2.8)$$

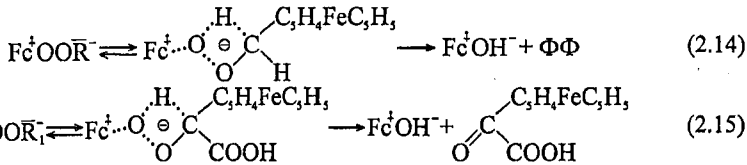
$$\overline{R}OOH \rightarrow H_2O + C_5H_5FeC_5H_4\text{-}C(O)\text{-}C(O)OH \qquad (2.9)$$

$$\overline{R}OOH \rightarrow C_5H_5FeC_5H_4\text{-}CHO + H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2 \quad (ФФ) \qquad (2.10)$$

$$\overline{R}_1OOH \rightarrow C_5H_5FeC_5H_4\text{-}CHO + H_2O \quad (ФФ) \qquad (2.11)$$

$$ФУК + \overline{R}_1OOH \rightarrow C_5H_5Fe^{+}C_5H_4CH_2COO^{-} + \overline{R}_1O^{\bullet} + H_2O \qquad (2.12)$$

$$\overline{R}_1O^{\bullet} \xrightarrow[-S^{\bullet}]{SH} \overline{R}_1OH \quad (ФМ) \qquad (2.13)$$



(2.14)

(2.15)

Приведённый механизм отражает окисление ФУК по двум функциональным группам. В нём реакции (0) – стадия молекулярного окисления ФУК (стадии генерирования радикала, начинающего цепь), реакции 2.1-2.6 – реакции продолжения цепи. Реакции 2.7-2.8 рассматриваются как стадии обрыва цепей, поскольку известно, что ферроцен и его производные легко взаимодействуют с пероксидными радикалами ($k \sim 10^5$ л/моль·с) в соответствии с уравнением:

$$C_5H_5FeC_5H_4X + RO_2^{\cdot} \xrightarrow{k^*} (C_5H_5)Fe^{+\cdot}(C_5H_4X)OOR^-, \qquad (*)$$

где X=H, алкил, CHO, COOH, CN, COR. Квадратичный обрыв цепей на пероксидных радикалах $RO_2^{\cdot}$ не учитывается, поскольку константа скорости их рекомбинации (k_t) соизмерима по величине с k^* (а значит и с $k_{2.7}$, $k_{2.8}$) в то время как концентрация металлокомплекса ($\sim 10^{-2}$ моль/л) много больше концентрации $RO_2^{\cdot}$ ($10^{-6} \div 10^{-8}$ моль/л), так что $k_{2.7}[\text{ФУК}][RO_2^{\cdot}] >> 2k_t[RO_2^{\cdot}]$. Тоже самое для реакции (2.8).

Реакции (3.9) – (3.15) описывают основные пути превращения гидропероксидов $\overline{R}OOH$, $\overline{R}_1OOH$ и ион-радикальных солей $Fc^+OO\overline{R}^-$ и $Fc^+OO\overline{R}_1^-$, ведущие к образованию установленных металлокомплексных продуктов радикально-цепного окисления ФУК.

Принимая во внимание, что вклады скоростей молекулярного и радикально-цепного окисления ФУК в общую скорость процесса (w) соизмеримы между собой, её можно представить как сумму скоростей окисления ФУК по каждому из маршрутов

$$w = k_{эфф}[\text{ФУК}][O_2] = w_0 + w_p \qquad (5)$$

В соответствии со схемой 1 $w_0 = k_a K\,[\text{ФУК}][O_2]$. Чтобы выполнялось соотношение (5) необходимо, чтобы аналогичная зависимость выполнялась для w_p. Результаты кинетического анализа схемы 2, основанного на квазистационарном приближении приводят к следующему выражению для w_p.

$$w_p = \frac{(k_{2.2} + k_{2.3})k_a K}{k_{2.7}}[\text{ФУК}][O_2] \qquad (6)$$

Тогда выражение для общей скорости реакции будет описываться уравнением

$$w = w_0 + w_p = \left(1 + \frac{k_{2.2} + k_{2.3}}{k_{2.7}}\right) \cdot k_a \cdot K \cdot [\text{ФУК}][O_2] = k_{эфф}[\text{ФУК}][O_2] \qquad (7)$$

которое полностью соответствует экспериментально установленному кинетическому закону протекания исследуемого процесса (уравнение (5)).

Поскольку генерирование пероксидных радикалов при молекулярном окислении ФУК происходит при непосредственном участии карбоксильной группы заместителя в этом процессе, то представляло несомненный интерес установить, какое влияние оказывают добавки различных по силе кислот на скорость окисления металлокомплекса. В присутствии хлорной кислоты наблюдается сильное протонирование ФУК, которое накладывается на процесс её окисления, поэтому изучение влияния кислот на исследуемый процесс проводилось с использованием более слабой трифторуксусной кислоты (ТФУК). Из рис. 2 видно, что добавки кислоты приводят к сильному ускорению окисления ФУК в различных растворителях и одновременно к увеличению количества поглощённого кислорода до $N_{O_2} \sim 3$.

Этот результат наряду с тормозящим действием о-фенилендиамина и торможением реакции при замене диоксана на этанол свидетельствует о существенном возрастании роли радикально-цепного направления в брутто-процессе окисления ФУК.

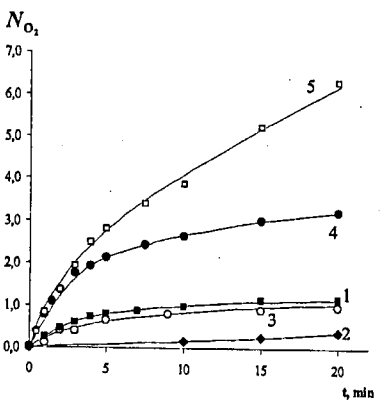


Рис. 2. Влияние природы растворителя на окисление ФУК в отсутствие ТФУК (1,2) и в её присутствии (3-5). 1, 4 – диоксан; 2, 3 – этанол; 5 – метилметакрилат. $C^0_{ФУК}$ = 0.01 моль/л; $C^0_{ТФУК}$ = 0.05 моль/л; p_{O_2} = 0.42·10^5 Па, T=50 °С

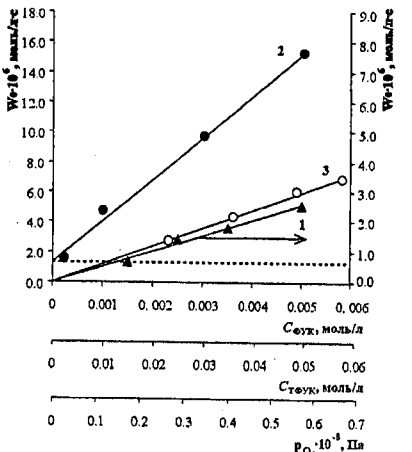


Рис. 3. Зависимость начальной скорости окисления ФУК от её концентрации (1), концентрации ТФУК (2) и давления кислорода (3) в диоксане. T=50 °С.
1 – $C^0_{ТФУК}$ 0.01 моль/л, p_{O_2} 0.41·10^5 Па
2 – $C^0_{ФУК}$ 0.01 моль/л, p_{O_2} 0.41·10^5 Па
3 – $C^0_{ФУК}$ 0.01 моль/л, $C^0_{ТФУК}$ 0.01 моль/л

Результаты исследования кинетических закономерностей окисления ФУК в присутствии ТФУК говорят о том, что для начальной скорости процесса наблюдается первый порядок по исходной концентрации ФУК, кислорода и кислоты (рис. 3), что соответствует следующему кинетическому уравнению:

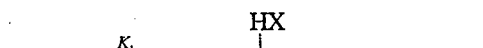
$$W_{эксп.} = k_{эфф.}[ФУК][O_2][HX] \qquad (8)$$

Характерно, что зависимость $W_0 - f(C_{HX})$ выходит не из начала координат, а из некоторой точки на оси ординат, которая соответствует скорости окисления ФУК в отсутствие кислоты, однако в этом случае её вклад в скорость брутто-процесса в целом незначителен. Поэтому уравнение (8) характеризует в основном радикально-цепной маршрут окисления ФУК.

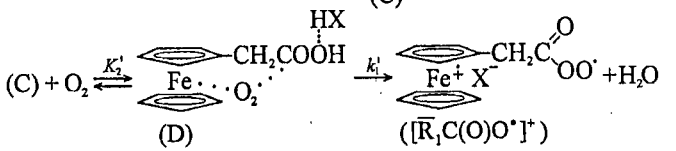
Сравнение составов продуктов окисления ФУК в отсутствие ТФУК (процесс 1) и в её присутствии (процесс 2) свидетельствует том, что в целом они аналогичны, однако имеются существенные отличия в их выходе. Наиболее показательным в этом плане является изменение выхода ФМ, ФФ и CO_2, что иллюстрируется данными таблицы 1.

Сильное ускорение процесса окисления ФУК под действием ТФУК и его преимущественное протекание по радикально-цепному механизму в этих условиях свидетельствует о появлении нового, более мощного канала генерирования радикалов, функционирующего только при непосредственном участии кислоты:

Схема 3



(3.1)



(3.2)

Именно при таком способе координации ФУК и кислоты образующийся комплекс может проявлять свои бифункциональные свойства, при взаимодействии с кислородом, способствующие проявлению эффекта сближения и ориентации и увеличению его реакционной способности. Кроме того, продуктом реакции является перацильный радикал, который значительно активнее в инициировании цепного окисления органических соединений, чем радикал $HO_2^{\bullet}$.

Механизм радикально-цепного окисления ФУК в отсутствие и в присутствии сильной кислоты принципиально не отличаются, хотя последняя может влиять на направление распада образующихся гидропероксидов, соотношение и выход образующихся продуктов реакции.

Участие кислоты в процесс окисления ФУК изменяет кинетические уравнения для молекулярной и радикально-цепной макростадий, которые в этом случае имеют вид (8) и (9) соответственно:

$$W_0' = k_1' K_1' K_2' [\text{ФУК}][O_2][\text{HX}] \quad (8)$$

$$W_p' = \left(\frac{k_{3.2} + k_{3.3}}{k_{3.7}} \right) \cdot k_1' \cdot K_1' \cdot K_2' [\text{ФУК}][O_2][\text{HX}] \quad (9)$$

$$\text{Тогда } W' = W_0' + W_p' = \left(1 + \frac{k_{3.2} + k_{3.3}}{k_{3.7}} \right) k_1' \cdot K_1' \cdot K_2' [\text{ФУК}][O_2][\text{HX}] \quad (10)$$

Уравнение (10) идентично уравнению (8) (обозначение и смысл констант скорости приняты такими же, как и при окислении ФУК в отсутствие кислоты). Таким образом, механизмы молекулярного и радикально-цепного окисления ФУК взаимно дополняют друг друга и в совокупности представляют единый механизм окисления этого металлокомплекса.

В свете полученных результатов становится понятным влияние растворителя на разные макростадии процесса за счёт специфической и неспецифической сольватации. Так тормозящее действие этанола объясняется его способностью образовывать прочные водородные комплексы с радикалами $RO_2^{\bullet}$.

Метиловый эфир ФУК (МеФУК). Замена гидроксигруппы заместителя в ФУК на метокси- приводит к существенному снижению реакционной способности металлокомплекса по отношению к кислороду в идентичных условиях, поскольку он теряет свою способность координироваться с МеФУК так, как это характерно для ФУК. По этой причине МеФУК окисляется с видимой скоростью лишь в присутствии сильных кислот (рис. 4).

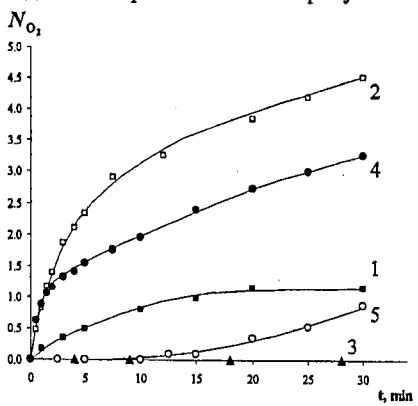


Рис. 4. Сравнительные кинетические кривые окисления ФУК (1, 2) и МеФУК (3-6) в диоксане. 1, 3 – без кислоты; 2, 4 – в присутствии кислоты ТФУК; 5 – в присутствии БК; 6 – с добавкой ОФДА в условиях (4)
$C^0_{ФУК,МеФУК}$ = 0.005 моль/л;
$C^0_{НХ}$= 0.05 моль/л, C(ОФДА)=2.5·10^{-4} моль/л, T=50 °С, p_{O_2} = 0.41·10^4 Па

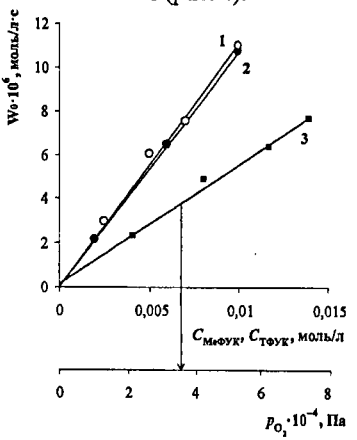


Рис. 5. Зависимость начальной скорости окисления МеФУК от концентрации комплекса (1), кислоты (2) и давления кислорода (3) при T = 50 °С.
1 – $C^0_{ТФУК}$ = 0.01 моль/л, p_{O_2} = 4.1·10^4 Па;
2 – $C^0_{МеФУК}$ = 0.01 моль/л, p_{O_2} = 4.1·10^4 Па;
3 – $C^0_{МеФУК}$ = 0.005 моль/л, $C^0_{ТФУК}$ = 0.01 моль/л

Как и в случае с ФУК, ОФДА оказывает ингибирующее действие на скорость реакции, что говорит о преобладающем вкладе радикально-цепного окисления в брутто-процесс.

Продуктами окисления МеФУК являются: $C_5H_5FeC_5H_4C(O)COOCH_3$, $C_5H_5FeC_5H_4CH(OH)COOCH_3$, ФФ, CH_3OH, CO, CO_2. Выход метанола точно установить не удалось, максимальные выходы CO и CO_2 составляют 0,07 и 0,35 моль на моль окисленного КПМ соответственно. Состав этих продуктов говорит о том, что радикально-цепное окисление МеФУК затрагивает исключительно метиленовую группу.

Приведённые данные в совокупности с результатами кинетических исследований (первые порядки по концентрациям МеФУК, кислорода и ТФУК) позволяют представить вероятные механизмы молекулярного и радикально-цепного окисления МеФУК. Молекулярный механизм аналогичен механизму окисления ФУК в присутствии кислоты с той лишь разницей, что вместо воды образуется метанол (схема 3). Радикально-цепное окисление метиленовой группы приводит к образованию следующих продуктов:

$$C_5H_5FeC_5H_4CH(OOH)COOCH_3 \xrightarrow{HX} \begin{cases} \longrightarrow C_5H_5FeC_5H_4C(O)C(O)OCH_3 + H_2O \\ \longrightarrow C_5H_5FeC_5H_4CHO + HOC(O)OCH_3 \end{cases}$$

$$HOC(O)OCH_3 \rightarrow CH_3OH + CO_2$$

Появление CO можно объяснить окислением ФФ.

Кинетический анализ механизмов молекулярного и радикально-цепного окисления приводит к следующему выражению для скорости реакции, где

$$W = k_p \frac{k_1 K_1 K_2}{k_t} [\text{МеФУК}][O_2][HX] \qquad (11)$$

(k_1, K_1, K_2 имеют тот же смысл, что и k_1', K_1', K_2' ; k_p – константа скорости лимитирующей стадии продолжения цепи, k_t – константа скорости её обрыва).

Таким образом, результаты проведённых исследований процессов окисления ФУК и МеФУК в присутствии и в отсутствие кислот Брёнстеда позволяют сделать два важных вывода, подчёркивающих их специфические особенности: 1. Указанные процессы протекают как последовательность двух макростадий, первая из которых представляет собой молекулярное окисление металлокомплексов, приводящее к генерированию пероксидных радикалов, а вторая – их радикально-цепное окисление, инициируемое этими радикалами. При радикально-цепном окислении металлокомплексы одновременно выступают и как инициаторы процесса, и как его ингибиторы; 2. высокая реакционная способность ФУК по отношению к O_2 по сравнению с модельной системой {ФЦ + слабая карбоновая кислота} обусловлена проявлением эффекта сближения и ориентации, что позволяет рассматривать этот металлокомплекс как модель бифункциональных ферментативных систем в процессах окисления. Как будет показано ниже, эти особенности характерны и для окисления других металлокомплексов.

Ферроценкарбоновая кислота (ФКК) и её метиловый эфир (МеФКК). Продолжая исследование особенностей окисления карбоновых кислот ферроценового ряда, мы изучили автоокисление ФКК и МеФКК. Эту пару металлокомплексов отличает от пары ФУК-МеФУК отсутствие метиленового

фрагмента между карбоксильной группой и Ср-лигандом и вытекающие из этого ярко выраженные электроноакцепторные свойства заместителей, что безусловно должно сказаться на их реакционной способности и механизмах окисления.

ФКК в отличие от ФУК, обладает заметно большей устойчивостью к действию кислорода и окисляется им с заметной скоростью в органических растворителях лишь в присутствии сильных бренстедовских кислот (рис. 6, 7). Скорость окисления металлокомплексов существенно зависит от природы растворителя и природы кислоты, при анализе которого обращают на себя внимание очень низкая скорость окисления ФКК в диоксане в присутствии хлорной кислоты и наличие периода индукции на кинетических кривых окисления в гидроксилсодержащих растворителях.

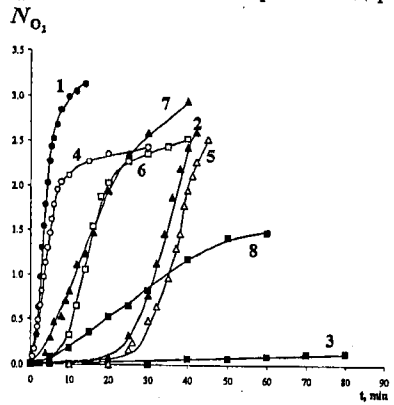


Рис. 6. Влияние природы растворителя на окисление ФКК молекулярным кислородом в присутствии хлорной кислоты (1-6) и ТФУК (7, 8): 1 – ДМФА; 2, 7 – этанол; 3, 8 – диоксан; 4 – ДМФА-вода (1:1); 5 – этанол-вода (1:1); 6 – диоксан-вода (1:1). T=50 °С, $C^0_{ФКК}$=0.01 моль/л, C_{HX}=0.214 моль/л, p_{O_2} =0.67·10^5 Па, T=50 °С

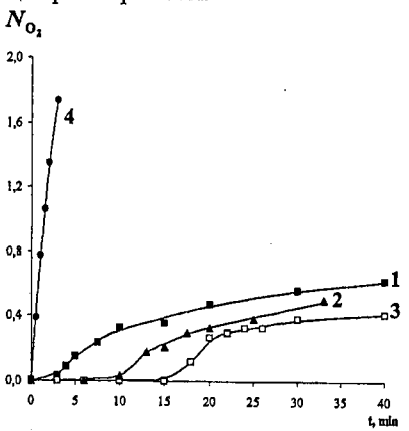


Рис. 7. Влияние добавок ингибиторов на окисление ФКК в диоксане в присутствии ТФУК:
1 – без ингибитора; 2 – с добавкой ионола; 3 – с добавкой о-фенилендиамина. $C^0_{ФКК}$ = 0.01 моль/л; $C^0_{ТФУК}$ = 0.2 моль/л; C^0_{In} = 4·10^{-4} моль/л; p_{O_2} = 0.67·10^5 Па, T=50 °С
Кривая (4) относится к окислению ФУК в аналогичных условиях за исключением того, что $C^0_{ТФУК}$ = 0.05 моль/л

Торможение реакции добавками ингибитора говорит об определяющем вкладе радикально-цепного окисления ФКК (рис. 7). Основным продуктом окисления ФКК, наряду с продуктами его окислительной деструкции, является CO_2, выход которого может достигать 30%. Образование этого продукта следует рассматривать как результат окислительного декарбоксилирования ФКК.

Процесс окисления ФКК описывается кинетическим уравнением первого порядка по концентрации МОС и кислорода (рис. 8). Зависимость скорости от концентрации кислоты имеет экстремальной характер (рис. 9) и

линейная зависимость наблюдается лишь в области малых концентраций кислоты. Причиной такой зависимости является сильное протонирование металлокомплекса кислотами, особенно хлорной с образованием устойчивого к окислению ферроценилацилиевого катиона.

Механизм молекулярного окисления ФКК аналогичен механизму окисления ФУК в присутствии кислоты (см. схему 3). Отдельного внимания заслуживает радикально-цепной маршрут окисления ФКК, поскольку он имеет ряд особенностей (схема 4), объясняющих образование единственного продукта окисления – CO_2.

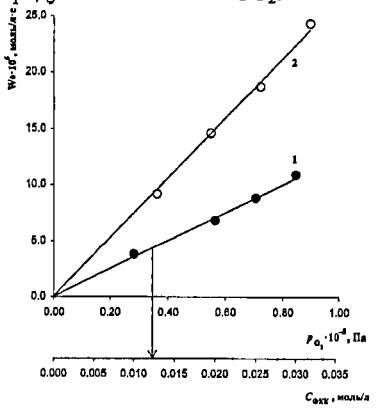


Рис. 8. Зависимость скорости окисления ФКК в ДМФА от концентрации металлокомплекса (1) и давления кислорода (2) в присутствии хлорной кислоты (HX). C^0_{HX} (1, 2) = 0.217 моль/л. T=50 °C $p_{O_2}(1)$=0.66·10^5 Па, $C^0_{ФКК}$ (2) = 0.05 моль/л

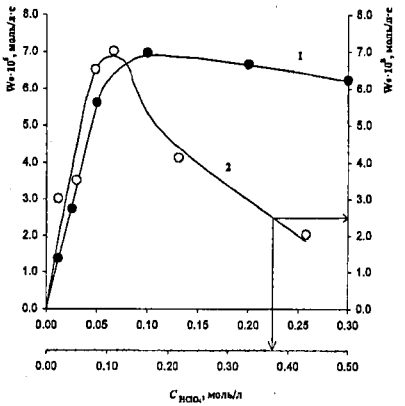


Рис. 9. Влияние концентрации хлорной кислоты на скорость окисления ФКК в ДМФА (1) и диоксане (2). $C^0_{ФКК}$ = 0.02 моль/л, $p_{O_2}(1)$=0.66·10^5 Па, $T(1)$=50 °C, $T(2)$=60 °C

Схема 4

$$\left.\begin{array}{l} ФКК + O_2 + H^+ \xrightarrow{медленно} Fc^+C(O)OO^\cdot + H_2O \\ Fc^+C(O)OO^\cdot + ФКК \xrightarrow{быстро} Fc^+C(O)OOH + FcCOO^\cdot \\ FcCOO^\cdot \xrightarrow{быстро} C_5H_5FeC_5H_4^\cdot + CO_2 \end{array}\right\} \quad (4.0)$$

$$C_5H_5FeC_5H_4^\cdot + O_2 \xrightarrow{k_1} FcOO^\cdot \quad (4.1)$$

$$FcOO^\cdot + ФКК \xrightarrow{k_2} FcOOH + FcCOO^\cdot \quad (4.2)$$

$$FcCOO^\cdot \xrightarrow{k_3} C_5H_5FeC_5H_4^\cdot + CO_2 \quad (4.3)$$

$$FcOO^\cdot + ФКК \xrightarrow{k_4} FcOO^- + Fc^+COOH \quad (4.4)$$

$$FcCOO^\cdot + ФКК \xrightarrow{k_5} FcCOO^- + Fc^+COOH \quad (4.5)$$

$$Fc^+COOH\ (Fc^+C(O)OOH) \rightarrow \text{продукты окислит. деструкции} \quad (4.6)$$

Особенность механизма заключается в том, что процесс генерирования цепьведущего радикала $C_5H_5FeC_5H_4^\cdot$ включает в себя несколько стадий, обусловленных свойствами образующихся промежуточных частиц. Точно также звено цепи включает в себя три элементарные стадии (4.1) – (4.3), необходимые для обеспечения цикличности стадий продолжения цепи, без

чего радикально-цепной процесс невозможен. Обрыв цепи протекает по двух реакциям (4.4), (4.5). Лимитирующей стадией процесса является стадия (4.2). Именно такой механизм обеспечивает взаимодополняемость молекулярной и радикально-цепной макростадий окисления ФКК, что вытекает из соответствия экспериментально установленного кинетического уравнения $W_{эксп.}=k_{эксп.}[ФКК][O_2][HX]$ и уравнения, полученного кинетическим анализом обеих макростадий процесса

$$W=\frac{k_2 \cdot k_1' \cdot K_1' \cdot K_2'}{k_4}[ФКК][O_2][HX]. \qquad (12)$$

(смысл k_1', k_2, K_1', K_2' – см. схему 3).

По своей реакционной способности МеФКК близок к ФКК (рис. 9). В продуктах реакции найдены $C_5H_5FeC_5H_4C(O)OC(O)H$, а также метанол, CO и CO_2. Кинетика этой реакции не изучалась, однако априори можно предположить, что молекулярный механизм окисления металлокомплекса аналогичен механизму окисления ФКК, а радикально-цепной механизм инициируется радикалом $Fc^+C(O)OO^\cdot$ и затрагивает метильную группу, о чём свидетельствует состав продуктов реакции, образование которых можно представить в виде следующей схемы.

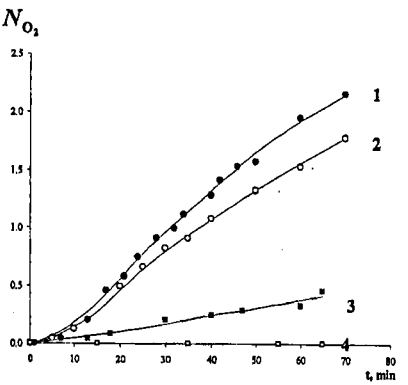


Рис. 9. Влияние природы кислоты на окисление МеФКК в этаноле (1, 3) и в диоксане (2, 4): 1, 2 – ТФУК; 3, 4 – $HClO_4$. $C^0_{МеФКК}$ =0.01 моль/л, C_{HX}= 0.2 моль/л, $p_{O_2}=0.47\cdot10^5$ Па, T=50 °C

Схема 5

$$FcC(O)OC^\cdot H_2 + O_2 \rightarrow FcC(O)OCH_2O_2^\cdot \qquad (5.1)$$

$$FcC(O)OCH_2O_2^\cdot + FcC(O)OCH_3 \rightarrow FcC(O)OCH_2OOH + FcC(O)OC^\cdot H_2 \qquad (5.2)$$

$$FcC(O)OCH_2OOH \xrightarrow{H^+} FcC(O)OC(O)H + H_2O \qquad (5.3)$$

$$FcC(O)OCH_3 + FcC(O)OCH_2O_2^\cdot \rightarrow Fc^+C(O)OCH_3\ OH^- + FcC(O)OC(O)H \qquad (5.4)$$

$$FcC(O)OCH_2O_2^\cdot + FcC(O)OC(O)H \rightarrow FcC(O)OCH_2OOH + FcC(O)OC^\cdot=O \qquad (5.5)$$

$$FcC(O)OC^\cdot=O \xrightarrow{-CO} FcC(O)O^\cdot \xrightarrow{-CO_2} C_5H_5FeC_5H_4^\cdot \qquad (5.6)$$

Вторичные реакции $C_5H_5FeC_5H_4^\cdot$ не приводятся.

2. Окисление формил- (ФФ) и ацетилферроцена (АФ)

Выбор этих соединений в качестве объектов исследования был обусловлен ожидаемым отличием в механизмах их окисления от ранее

изученных карбоксипроизводных и их эфиров, которое должно наблюдаться как следствие различной природы функциональных групп заместителей в сравниваемых металлокомплексах.

ФФ и АФ устойчивы к действию кислорода в органических растворителях и окисляются им лишь в присутствии бренстедовских кислот, что обусловлено сильными электроноакцепторными свойствами заместителей в них. Влияние природы растворителя и кислоты на окисление иллюстрируется на примере ФФ (рис. 9, 10).

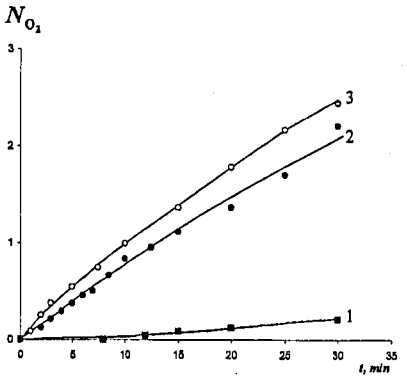


Рис. 9. Влияние природы кислоты (HX) на окисление ФФ в диоксане: 1 – БК, 2 – $HClO_4$, 3 – ТФУК. C_{HX}=0.2 моль/л, $C_{ФФ}$=0.01 моль/л, $p_{O_2} = 0.46 \cdot 10^5$ Па, T=50 °C

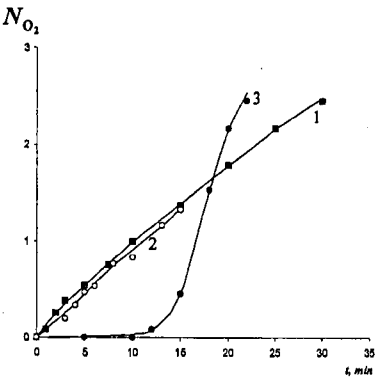


Рис. 10. Влияние природы растворителя на окисление ФФ в присутствии хлорной кислоты (HX): 1 – диоксан, 2 – ДМФА, 3 – этанол. C_{HX}=0.2 моль/л, $C_{ФФ}$=0.025 моль/л, $p_{O_2} = 0.45 \cdot 10^5$ Па, T=50 °C

Введение в реакционную смесь добавок о-фенилендиамина, приводит к существенному торможению процесса окисления комплексов (рис. 11). Кинетические закономерности окисления ФФ и АФ в присутствии ТФУК и $HClO_4$ аналогичны установленным ранее для других металлокомплексов (первый порядок по начальной концентрации каждого из реагентов при малых концентрациях кислот). Зависимость скорости реакции от концентрации хлорной кислоты в широком интервале её значений имеет экстремальный характер, что обусловлено высокой способностью ФФ и АФ к протонированию (рис. 13). Окисление ФФ приводит к образованию ФКК, окисление АФ – этой же кислоты и ферроценилглиоксаля $C_5H_5FeC_5H_4C(O)CHO$, кроме того в продуктах реакции найдены CO и CO_2. (ФФ – N_{CO}=0.1 и N_{CO_2}=0.15; АФ – N_{CO}=0.07 и N_{CO_2}=0.11).

На основе полученных данных предлагается механизм окисления ФФ и АФ, включающий молекулярную и радикально-цепную макростадии процесса. Молекулярный механизм учитывает способность карбонильной группы заместителя координировать нуклеофильные реагенты по атому углерода и кислоты Брёнстеда по атому кислорода.

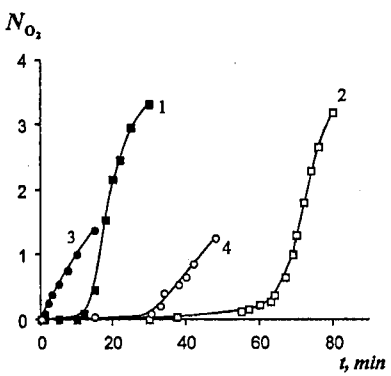


Рис. 11. Влияние ОФДА (In) на окисление ФФ в присутствии хлорной кислоты (HX) в этаноле (1, 2) и в диоксане (3, 4): 1, 3 – без ингибитора, 2, 4 – с ингибитором. $C_{ФФ}$=0.025 моль/л, C_{HX}=0.2 моль/л, $C_{In}=2.5\cdot10^{-4}$ моль/л, $p_{O_2}=0.46\cdot10^5$ Па, T=50 °C

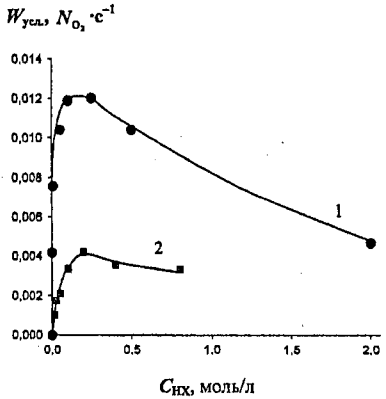


Рис. 12. Зависимость максимальной скорости реакции (1) от концентрации хлорной кислоты при окислении ФФ кислородом в диоксане. $C_{ФФ}$=0.01 моль/л, $p_{O_2}=0.52\cdot10^5$ Па, C_{H_2O}=0.55 моль/л. T=50 °C. Кривая (2) относится к окислению 1,1'-диацетилферроцена в аналогичных условиях.

Схема 6

$$Fc\text{-}C(O)R + HX \underset{}{\overset{K_1'}{\rightleftharpoons}} FcC(R)=O\cdots HX \quad (R=H,\ CH_3) \qquad (6.1)$$

(В)

$$(В) + O_2 \overset{K_2'}{\rightleftharpoons} \text{(Г)} \qquad (6.2)$$

(Г)

$$(Г) \xrightarrow{k'} [Fc^+C(OH)(R)OO^-]X^- \qquad (6.3)$$

Инициируемое на молекулярной стадии радикально-цепное окисление ФФ и АФ протекает в целом аналогично окислению альдегидов и кетонов соответственно и здесь не рассматривается. Различие между окислением последних и металлокомплексов обусловлено различием в механизмах обрыва цепей, который в случае органических соединений осуществляется путём рекомбинации пероксидных радикалов. Кинетическое уравнение реакции, включающее её обе макростадии, аналогично уравнению (11) окисления МеФУК.

3. Окисление ферроценилметанола (ФМ) и его этилового эфира (ЭтФМ)

Изучение процессов окисления ФМ преследовало следующую цель:

1. Сопоставление полученных результатов с имеющимися в литературе данными по окислению гидроксиферроцена (ГФЦ) и ферроцена, что в

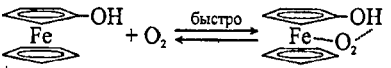
совокупности позволяет оценить изменение механизма окисления в ряду π-комплексов ферроцен – ГФЦ – ФМ.

2. Сопоставление с особенностями окисления других металлокомплексов.

Известно, что моно- и дигидроксиферроцен легко окисляются кислородом воздуха как в среде эфира, так и в кристаллическом состоянии при комнатной температуре в отсутствие каких-либо протонных кислот с разрушением их сэндвичевой структуры и образованием в качестве основных продуктов реакции димера циклопентадиенона и неорганического производного Fe^{3+}.

Высокая реакционная способность этих соединений по отношению к кислороду может быть объяснена их бифункциональным характером, способствующим проявлению эффекта сближения и ориентации, что ранее было отмечено при окислении ФУК.

Схема 7



(A)

$$A \xrightarrow{k} C_5H_5Fe^+C_5H_4CH_2O^- + HO_2^\cdot$$

$$C_5H_5FeC_5H_4\text{-}OH + HO_2^\cdot \rightarrow [C_5H_5Fe^+C_5H_4\text{-}OH]OOH^- \xrightarrow{O_2} P$$

P – продукты окислительной деструкции металлокомплекса

ФМ отличается от ГФЦ наличием метиленового фрагмента между ОН-группой и Ср-лигандом, что приводит к резкому снижению реакционной способности ОН-группы как кислоты и увеличению электроноакцепторных свойств заместителя. По этой причине окисление ФМ протекает лишь в присутствии бренстедовских кислот, таких как ТФУК и БК. В присутствии $HClO_4$ сильно сказывается процесс протонирования ФМ, поэтому этот процесс не изучался. Влияние природы кислоты, растворителя и ингибитора для данного МОС показано на рис. 14, 15. Состав продуктов радикально-цепного окисления ФМ (ФФ, ФКК, CO, CO_2) говорит о преимущественном окислении метиленовой группы, а результаты кинетических исследований свидетельствуют о первом порядке реакции по концентрации МОС, кислорода и кислоты:

$$w = k_{эфф}[ФМ][O_2][HX] \qquad (13)$$

Наиболее вероятный механизм молекулярного окисления ФМ предполагает координацию O_2 с атомом металла и атомом углерода метиленовой группы и координацию кислоты с гидроксигруппой (схема 8).

Возможность координации O_2 с атомом углерода заместителя (уравнение (8.1)) обусловлена значительной полярностью связи С–ОН, в пользу чего говорит высокий заряд на атоме углерода (+0,401)[1] и лёгкость протонирования ФМ сильными кислотами с образованием карбокатиона в заместителе. Радикально-цепное окисление ФМ по метиленовой группе до ФФ и ФКК, CO и CO_2 описывается классической схемой и здесь не

[1] Расчеты выполнены д.х.н. Игнатовым С.В.

приводится. Обрыв цепи осуществляется по реакции ФМ с пероксидным радикалом, ведущим цепь.

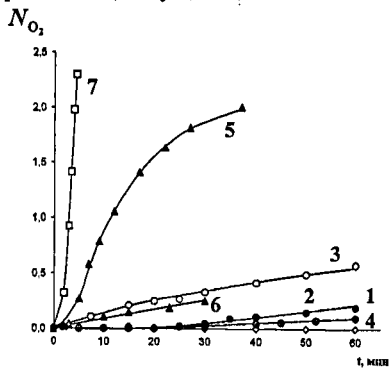


Рис. 13. Сравнительные кинетические кривые окисления ФМ в присутствии БК (1-4) и ТФУК (5, 6, 7) в различных растворителях: 1, 5 – в диоксане, 2 – в толуоле, 3, 6 – в смеси диоксан-вода, 4 – в этаноле, 7 – в ММА. $C^0_{ФМ}$=0.02 моль/л, $C^0_{БК}$=0.55 моль/л, $C^0_{ТФУК}$=0.2 моль/л, C_{H_2O} = 2 моль/л. p_{O_2} =0.47·10^5 Па, T=50 °С

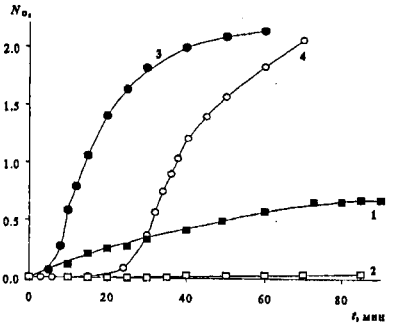


Рис. 14. Влияние *о*-фенилендиамина (In) на скорость окисления ФМ в присутствии БК (1, 2) и ТФУК (3, 4). $C^0_{ФМ}$=0.02 моль/л; C^0_{In}=4·10^{-4} моль/л, $C^0_{БК}$=0.55 моль/л, $C^0_{ТФУК}$=0.2 моль/л; p_{O_2} =0.47·10^5 Па, T=50 °С

Схема 8

$$ФМ + HX \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} C_5H_5FeC_5H_4{-}CH_2{-}O\cdots HX \quad (A) \qquad (8.1)$$

$$A + O_2 \overset{K_2}{\rightleftharpoons} \text{(B)} \qquad (8.2)$$

$$(B) \xrightarrow{k} [Fc^+CH_2OO^{\cdot}]X^- + H_2O \qquad (8.3)$$

Уравнение скорости реакции, полученное при кинетическом анализе механизма окисления ФМ, включающего молекулярную и радикально-цепную макростадии имеет вид, аналогичный экспериментально установленному $w = \dfrac{k_p \cdot k \cdot K_1 \cdot K_2}{k_t}$[ФМ][HX][$O_2$] ($k_p$, k_t – константы скорости реакций продолжения и обрыва цепи соответственно).

Замена атома водорода в ФМ на этильную группу мало сказывается на электронодонорной способности заместителя, и реакционной способности металлокомплексов (рис. 15), но при этом в нём сохраняется электрофильный атом углерода и дополнительно появляется ещё одна реакционноспособная для радикально-цепного окисления метиленовая группа, что приводит к более широкому разнообразию установленных продуктов реакции по

сравнению с ФМ: $C_5H_5FeC_5H_4$-C(O)O-C_2H_5 (ЭтФКК), ФФ, ФКК, этанол, $C_5H_5FeC_5H_4$-C(O)-O-CHO, $C_5H_5FeC_5H_4$-C(O)-O-COOH, CO, CO_2. Как и в случае с ФМ, существование радикально-цепного маршрута при окислении ЭтФМ было установлено методом ингибиторов, а также характером влияния растворителей на скорость процесс (рис. 16).

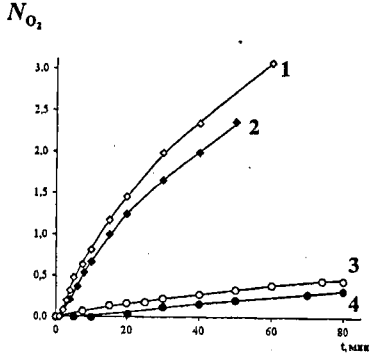


Рис. 15. Сравнительные кинетические кривые окисления ФМ (1,3) и ЭтФМ (2,4) в присутствии кислот ТФУК (1,2) и БК (3, 4) в диоксане. $C^0_{ТФУК}(1,2)=0.05$ моль/л, $C^0_{БК}(3,4)=0.55$ моль/л, $C^0_{ФМ,ЭтФМ}=0.01$ моль/л, $p_{O_2} = 0.47 \cdot 10^5$ Па, T=50 °C

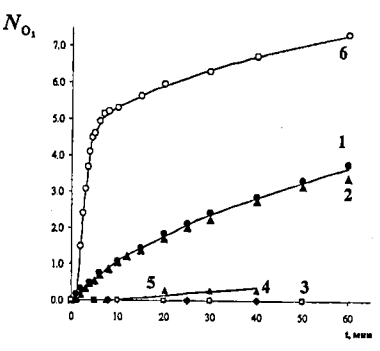


Рис. 16. Влияние природы растворителя на скорость окисления ЭтФМ в присутствии ТФУК. 1 – диоксан, 2 – диоксан-этилбензол (1:1), 3 – диоксан-вода (1:1), 4 – этилбензол, 5 – этанол, 6 – ММА. $C^0_{ЭтФМ}=0.01$ моль/л, $C_{ТФУК}=0.1$ моль/л, $p_{O_2} = 0.42 \cdot 10^5$ Па, T=50 °C

Результаты анализа состава продуктов, данные о значениях энергии связей в метиленовых группах и анализ скоростей отрыва атома водорода от них пероксидным радикалом с использованием метода Поляни–Семёнова говорят о том, что сначала окисляется метиленовая группа в альфа-положении к Ср-лиганду, а затем – входящая в состав этильной группы. В целом же молекулярный и радикально-цепной механизмы окисления ЭтФМ аналогичны таковым для ФМ, что наблюдается, в частности, в схожем характере зависимостей скорости реакции от концентрации реагентов (первые порядки реакции по концентрациям КПМ, кислоты и кислорода). Результаты проведённых исследований свидетельствуют о том, что механизм окисления металлокомплексов кардинально меняется в ряду ферроцен–ГФЦ––ФМ, что обусловлено различием в природе заместителя в них.

В заключение необходимо прокомментировать окисление ФМ и ЭтФМ (рис. 13, 16), а также других металлокомплексов в ММА. Эти процессы характеризуются высоким расходом кислорода, сопровождаемым полимеризацией ММА, который можно объяснить его встраиванием в полимерную цепь, что должно приводить к образованию полимеров с пероксидными фрагментами. Их наличие подтверждено низкой термической стабильностью образующегося полимера, что доказано методом ДТА, а также

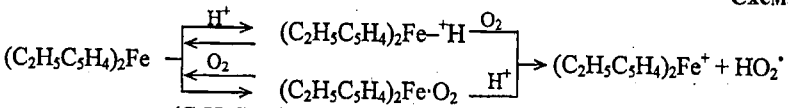
его способностью инициировать полимеризацию новых порций мономера при T=50 °С, что может быть использовано для получения различных сополимеров. Таким образом, системы CpFeCpR–O_2–HX можно рассматривать как новые оригинальные инициирующие системы полимеризации виниловых мономеров, требующие самостоятельного исследования.

4. Окисление диэтилферроцена (ДЭФ)

ДЭФ является единственным производным ферроцена из исследованных нами металлокомплексов, в котором заместители проявляют явно выраженные электронодонорные свойства и не содержат функциональных групп, способных непосредственно участвовать в молекулярном окислении металлокомплекса. Первое обуславливает более высокую реакционную способность ДЭФ по сравнению с ферроценом, что проявляется в возможности его автоокисления не только в присутствии сильных, но и слабых кислот например бензойной (рис. 17).

В присутствии ТФУК ДЭФ количественно окисляется до катиона феррициния и радикально-цепной процесс не разивается, о чём говорит значение $N_{O_2} \sim 0.3 \div 0.5$. В присутствии БК радикально-цепная макростадия вносит определяющий вклад в брутто-процесс окисления ДЭФ (рис. 17), причём N_{O_2} может достигать значений, больших единицы. Продуктами реакции в этом случае являются $C_2H_5C_5H_4FeC_5H_4C(O)CH_3$ и $C_2H_5C_5H_4FeC_5H_4CH{=}CH_2$. Результаты проведённых исследований позволяют представить механизм молекулярного окисления ДЭФ в присутствии сильных кислот в виде схемы 9, которая имеет определённое сходство со схемой окисления ферроцена.

Схема 9



$$(C_2H_5C_5H_4)_2Fe + HO_2^{\bullet} \rightarrow (C_2H_5C_5H_4)_2Fe^{+}OOH^{-}$$

$$(C_2H_5C_5H_4)_2Fe^{+}OOH^{-} + H^{+} \rightarrow (C_2H_5C_5H_4)_2Fe^{+} + H_2O_2$$

При окислении ДЭФ в присутствии БК реакция может протекать лишь через образование тройного комплекса $(C_2H_5C_5H_4)_2Fe{\cdot}O_2{\cdot}HX$ поскольку слабая кислота не способна протонировать металлокомплекс, как показано в схеме 9. Превращение этого комплекса приводит к генерированию радикала $HO_2^{\bullet}$, который инициирует радикально-цепное окисление ДЭФ, затрагивающее метиленовую группу и приводящее к образованию указанных выше продуктов. Обрыв цепи по реакции ДЭФ с пероксидным радикалом подтверждается тормозящим влиянием добавок ферроцена на скорость реакции, окисление которого в присутствии БК исключено.

Образование $C_2H_5C_5H_4FeC_5H_4CH{=}CH_2$ может быть объяснено протеканием следующих реакций:

$$2\ C_2H_5C_5H_4FeC_5H_4C^{\cdot}HCH_3 \rightarrow (C_2H_5C_5H_4)_2Fe + C_2H_5C_5H_4FeC_5H_4CH{=}CH_2$$

$$C_2H_5C_5H_4FeC_5H_4\overset{\overset{\displaystyle HOO}{|}}{C}H\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}H_2 \rightarrow H_2O_2 + C_2H_5C_5H_4FeC_5H_4CH{=}CH_2$$

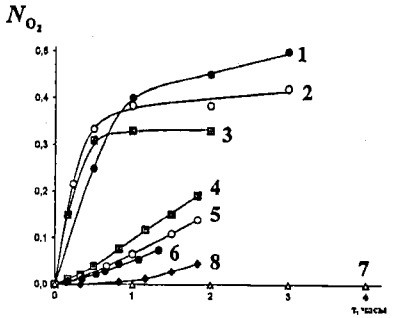


Рис. 17. Окисление ДЭФ (1-6) и ферроцена (7) в толуоле (1, 5, 8), диоксане (3, 4, 6, 7) и метаноле (2) в присутствии ТФУК (1-3) и БК (4-6, 8).
(6) – опыт с добавкой ферроцена ($C_{ФЦ}$ = 0.16 моль/л); (8) – опыт с добавкой ионола (C_{In}= $1.6\cdot10^{-3}$ моль/л)
$C_{ДЭФ}$=0.082 моль/л, $C_{ТФУК}$=0.4 моль/л,
$C_{БК}$= 0.05 моль/л; p_{O_2} = $0.66\cdot10^5$ Па, T=50 °С
Кривые (1-3) получены ампульным методом, остальные – на статической установке.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено систематическое исследование процессов автоокисления ряда производных ферроцена, изучены их общие и специфические закономерности.

2. Показано, что окисление исследованных КПМ протекает как последовательность двух макростадий, первая из которых представляет молекулярное окисление металлокомплексов, приводящее к генерированию пероксидных радикалов, а вторая – их радикально-цепное окисление, инициируемое последними. Исключение составляет только ферроцен. При радикально-цепном окислении металлокомплексы одновременно выступают и как инициаторы процесса, и как его ингибиторы.

3. Получены прямые доказательства участия функциональных групп заместителя в процессе окисления исследованных КПМ, что позволяет рассматривать последние как бифункциональные реагенты и как модель ферментативных систем в процессах окисления.

4. На основании результатов кинетических исследований и данных о составе продуктов реакции и влиянии природы растворителя предложены вероятные механизмы молекулярных и радикально-цепных макростадий изученных процессов подтверждённых их кинетическим и термодинамическим анализом.

5. Для термодинамического анализа механизмов молекулярного окисления исследовавшихся КПМ предложен и использован метод модельных реакций, позволяющий выбрать оптимальный с точки зрения энергетики путь протекания реакции из ряда возможных.

6. Проанализирована реакционная способность исследованных КПМ как бифункциональных реагентов с позиций проявления эффекта сближения и ориентации, как фактора, определяющего активационные параметры молекулярного окисления металлокомплексов. Сформулированы основные

критерии проявления эффекта сближения и ориентации при молекулярном окислении исследованных КПМ.

7. Установлено существенное влияние на скорость окисления металлокомплексов процесса протонирования (кроме ДЭФ) сильными кислотами по функциональной группе заместителя, ведущее к образованию устойчивых к кислороду α-ферроценилкарбениевых ионов, что проявляется в экстремальном характере зависимости $W=f(C^0_{HX})$.

8. На примере ММА показано, что системы $C_5H_5FeC_5H_4R–O_2–HX$ являются принципиально новыми эффективными инициаторами радикально-цепной полимеризации виниловых мономеров в мягких температурных условиях.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

(в изданиях, рекомендованных ВАК России)

1. Фомин В.М., Широков А.Е., Полякова Н.Г. О радикально-цепном механизме окисления ряда замещенных ферроценов кислородом // ЖОХ. 2007. т. 77. № 4. С. 698-699.
2. Фомин В.М., Смирнов П.А., Широков А.Е., Полякова Н.Г., Климова М.Н. Окисление диэтилферроцена молекулярным кислородом в органических растворителях в присутствии сильных и слабых протонсодержащих кислот // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Сер. Химия. Выпуск 1. 2007. С. 95-99.
3. Фомин В.М., Широков А.Е. Об особенностях окисления некоторых гидроксипроизводных ферроцена молекулярным кислородом в органических растворителях // ЖОХ. 2008. т. 78. № 7. С. 1125-1134.
4. Фомин В.М., Широков А.Е. Об условиях проявления эффекта сближения и ориентации при окислении ферроценилуксусной кислоты и её метилового эфира молекулярным кислородом в органических растворителях // ЖОХ. 2011. т. 81. № 1. С. 83-92.
5. Фомин В.М., Широков А.Е. О механизме инициирования радикально-цепного окисления гидроксиметилферроцена и его этилового эфира молекулярным кислородом в органических растворителях // ЖОХ. 2009. т. 79. № 5. С. 756-767.
6. Фомин В.М., Широков А.Е. Об особенностях окисления ферроценилуксусной кислоты молекулярным кислородом в отсутствие и в присутствии бренстедовских кислот // ЖОХ. 2009. т. 79. № 11. С. 1782-1795.
7. Фомин В.М., Широков А.Е. Кинетика и механизм окисления формил- и ацетилферроцена молекулярным кислородом в органических растворителях // ЖОХ. 2012. т. 82. № 6. С. 921-930.
8. Фомин В.М., Широков А.Е. Особенности автоокисления ферроценилкарбоновой кислоты и ее метилового эфира в органических растворителях в присутствии бренстедовских кислот (принята к печати, рег. номер 1-419).

Отпечатано с готового оригинала-макета в РИО НИУ РАНХиГС.

Лицензия ИД №04568 от 20 апреля 2001 г.
Лицензия ПД №18-0140 от 8 октября 2001 г.

Подписано в печать 07.09.2012.
Формат 60×84/16. Печать офсетная. Бумага офсетная.
Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Зак. 6559.

Нижегородский институт управления – филиал Российской академии народного хозяйства
и государственной службы при Президенте Российской Федерации
603950, Нижний Новгород-292, пр. Гагарина, 46
тел./факс: (831) 412-33-01