

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.49:54-39

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПРОТОНИРОВАНИЯ ФЕРРОЦЕНИЛКАРБОНОВЫХ
КИСЛОТ КИСЛОТАМИ БРЕНСТЕДА

© 2020 г. В. М. Фомин^{а,*}, Н. Н. Шуклина^а, М. Н. Климова^а

^а Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского,
Ниžний Новгород, Россия

*e-mail: niih325@bk.ru

Поступила в редакцию 02.12.2019 г.

После доработки 02.12.2019 г.

Принята к публикации 17.12.2019 г.

Методом электронной спектроскопии показано, что протонирование ферроценилкарбонной и ферроценилуксусной кислот сопровождается редокс-изомерией образующихся ферроценилкарбениевых ионов. Установлено влияние природы металлокомплексов, кислот Бренстеда и растворителя на скорость редокс-изомерии. Кинетическим методом показано, что стабилизация ацилиевого иона FcC^+O (Fc – ферроценил) за счет координации с $FcCOOH$, обуславливает экстремальный характер зависимости скорости редокс-изомерии от концентрации $FcCOOH$.

Ключевые слова: ферроценилметанол, ферроценилкарбонная кислота, ферроценилуксусная кислота, кислоты Бренстеда, протонирование, карбениевый ион, редокс-изомерия, катион ферроцена

DOI: 10.31857/S0044453720090071

Известно, что органические соединения, содержащие гидроксильную, винильную, карбонильную и карбоксильную функциональные группы, способны протонироваться сильными кислотами Бренстеда с образованием карбениевых и ацилиевых ионов [1]. Не являются исключением в этом смысле и производные ферроцена с теми же самыми функциональными группами [2]. На примере ферроценилметанола и ферроценилметилметанола $FcCH_2OH$ ($R - H, CH_3$), а также винилферроцена $FcCH=CH_2$, было показано, что образующиеся при их протонировании α -ферроценилкарбениевые ионы FcC^+HR проявляют способность к редокс-изомерии с образованием соответствующих катионов ферроцена, которые после их восстановления были выделены в виде димеров 1,2-диферроценилэтана и 1,2-диметилдиферроценилэтана [3, 4].

Карбокатион FcC^+H_2 можно зафиксировать на полосе поглощения с $\lambda_{max} = 600$ нм, что позволило авторам [5, 6] изучить его свойства методом электронной спектроскопии и зафиксировать редокс-изомерию по накоплению катиона ферроцена.

Протонирование производных ферроцена оказывает существенное влияние на реакции с их участием, в частности процессы окисления молекулярным кислородом и пероксидом водорода в присутствии кислот, которое в зависимости от природы металлокомплекса может проявляться

по-разному. Известно, что ферроценилуксусная кислота $FcCH_2COOH$ (соединение I) легко окисляется кислородом в присутствии трифторуксусной кислоты или вообще в отсутствие кислот по радикально-цепному механизму [7]. В присутствии хлорной кислоты поглощения кислорода реакционной смесью фактически не наблюдается, и радикально-цепной процесс не реализуется. Авторы [7] связывают такое влияние хлорной кислоты на окисление I с образованием ферроценилкарбениевых ионов при его протонировании, которые способны ингибировать цепной процесс за счет связывания пероксидных радикалов RO_2^{\bullet} (R – обобщенный фрагмент окисляемого соединения), ведущих цепной процесс, в комплекс донорно-акцепторного типа $FcC^+H_2 \cdots OOR$. Аналогичная картина наблюдается при автоокислении ферроценилметанола $FcCH_2OH$ (II) в присутствии этой же кислоты [8]. При окислении формил- и ацетилферроцена кислородом [9] и пероксидом водорода [10] влияние протонирования металлокомплексов проявляется в виде экстремальной зависимости соответственно либо скорости поглощения кислорода, либо скорости накопления катиона ферроцена от концентрации кислоты.

С целью более детального исследования процесса протонирования производных ферроцена и явления редокс-изомерии образующихся при

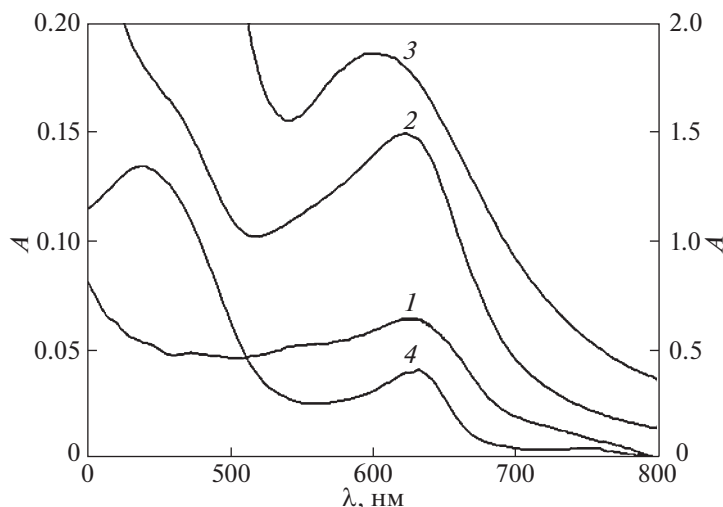


Рис. 1. Электронные спектры реакционных смесей, содержащих HClO_4 и соединения I (1), II (2, 3) и III (4) в диоксане; $C_{\text{I-III}}^0 = 0.001 \text{ M}$, $C_{\text{IV}}^0 = 0.1 \text{ M}$ (1, 2, 4); $C_{\text{II}}^0 = 0.05 \text{ M}$, $C_{\text{IV}}^0 = 0.001 \text{ M}$ (3); $t = 15 \text{ с}$.

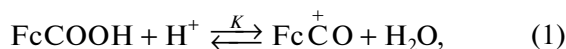
этом ферроценилкарбониевых ионов нами были изучены особенности превращения систем $\text{FcCH}_2\text{COOH-NX}$ и FcCOOH(III)-NX , где $\text{NX} = \text{HClO}_4(\text{IV})$, $\text{CF}_3\text{COOH}(\text{V})$, $\text{HCl}(\text{VI})$, в апротонных и протонсодержащих растворителях. Чтобы минимизировать возможное влияние кислорода воздуха на последующие процессы, все исследования проводили в атмосфере аргона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

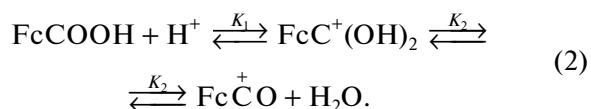
Электронные спектры поглощения снимали на спектрометре ShimadzuUV-1800 в области 200–1100 нм в атмосфере аргона с использованием кварцевых кювет. Работу проводили в режиме сканирования по длине волны с последующей обработкой спектра. Используемые растворители имели квалификацию “х. ч.” и “ч. д. а.” и дополнительной очистке не подвергались¹.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прежде чем приступить к анализу результатов проведенных исследований, рассмотрим, каким образом происходит образование карбокатионов при протонировании III. По данным [11], образуются два типа карбокатионов за счет возможности взаимодействия протона с гидроксильной и карбонильной группами кислоты:

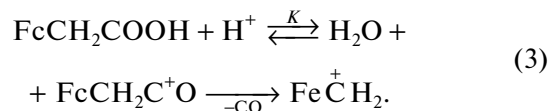


¹ Авторы выражают благодарность ООО “Синор” за предоставленные образцы соединений I–III. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.



Из приведенных уравнений видно, что образование ацилиевого иона может происходить в одну и две стадии, связь между которыми можно выразить соотношением $K = K_1K_2$. Это позволяет в дальнейшем ограничиться реакцией (1) при кинетическом анализе процессов, включающих наряду со стадиями образования карбокатионов, стадии их редокс-изомерии. Образование высокостабильных оксониевых ионов на первичной стадии процесса не учитывается.

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



В соответствии с уравнением (3), имеется реальная возможность зафиксировать образование карбокатиона FcC^+H_2 при протонировании I по полосе поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ нм}$, что и предполагалось сделать в начале наших исследований. Однако оказалось, что в электронном спектре реакционной смеси, содержащей FcCH_2COOH и избыток HClO_4 в диоксане, фиксируется не полоса поглощения карбокатиона, а полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 628 \text{ нм}$, которая однозначно относится к катиону ферроцена (рис. 1).

Обращает на себя внимание, что значение λ_{max} полосы поглощения фиксируемого катиона фер-

роения фактически совпадает с λ_{\max} полосы поглощения катиона ферроения, образующегося при протонировании ферроенилметанола, из чего можно сделать вывод, что протонирование I действительно приводит к образованию карбокатиона FcC^+H_2 , и далее катиона ферроения $\text{Fc}^+\text{C}^*\text{H}_2$. В пользу этого вывода свидетельствуют и наблюдаемое мгновенное изменение окраски раствора I в диоксане с желтой до зеленой при приливании к нему кислоты IV и точно такое же изменение окраски раствора при смешении II и IV, связанное с образованием именно карбокатиона FcC^+H_2 . Со временем растворы приобретают зеленовато-голубой оттенок за счет образования катиона ферроения $\text{Fc}^+\text{C}^*\text{H}_2$ при редокс-изомерии карбокатиона.

Образование катиона ферроения характерно и для взаимодействия III с IV в диоксане. На это указывает появление в электронном спектре реакционной смеси полосы поглощения с $\lambda_{\max} = 632$ нм сразу после смешения реагентов (рис. 1). В этом случае следует сделать вывод о редокс-изомерии ацилиевого иона FcC^+O . Полученные результаты достаточно убедительно свидетельствуют о том, что основным каналом образования катионов ферроения при протонировании I, III является редокс-изомерия образующихся карбокатионов.

Выход катиона ферроения при протонировании I–III существенно зависит от природы кислоты Бренстеда. На примере III показано, что при стократном избытке трифторуксусной кислоты по сравнению с металлокомплексом ($C_{\text{Fc}}^0 = 0.001$ М, $C_{\text{HX}}^0 = 0.1$ М) образования катиона ферроения практически не наблюдается, что указывает на ее низкую протонирующую способность. В присутствии соляной кислоты, которая по силе ($\text{p}K_{\alpha} = -7$) лишь незначительно уступает хлорной ($\text{p}K_{\alpha} = -10$), катион ферроения также не образуется. Причина этого, скорее всего, заключается в том, что образующийся при протонировании III катион ацилия с высокой скоростью нейтрализуется анионом Cl^- . С этим выводом согласуется наблюдаемое торможение скорости реакции, вплоть до ее полной остановки, при введении небольших добавок KI (0.005 М) в реакционную смесь.

Как следует из уравнений (1)–(3), введение воды в реакционную смесь должно приводить к снижению скорости редокс-изомерии карбокатиона, что в действительности и наблюдается на опыте.

Скорость накопления катиона ферроения при протонировании металлокомплексов зависит как от их природы (рис. 2), так и от природы используемых растворителей (рис. 3). Из рис. 2 видно, что начальная скорость реакции W_{Fc^+} па-

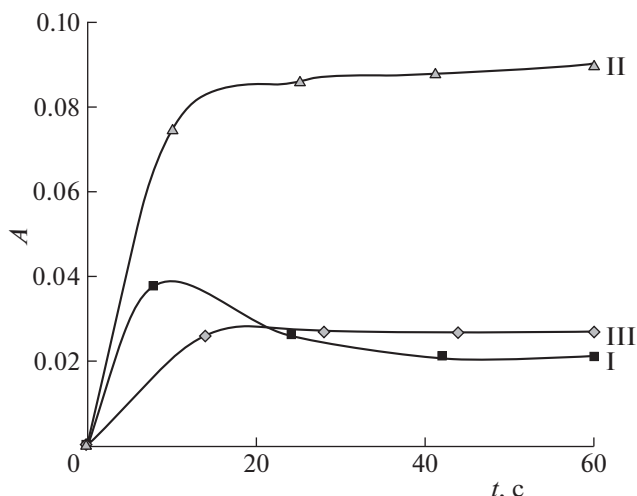


Рис. 2. Кинетические кривые накопления катиона ферроения при протонировании соединений I–III кислотой IV в диоксане; $C_{\text{I–III}}^0 = 0.001$ М, $C_{\text{IV}}^0 = 0.1$ М.

дает в ряду: $\text{II} > \text{I} > \text{III}$. Совершенно очевидно, что более низкая реакционная способность III по сравнению с II обусловлена более высокой стабильностью карбокатиона FcC^+O по сравнению со стабильностью FcC^+H_2 за счет возможности сопряжения вакантной *p*-орбитали атома углерода, принимающей участие в редокс-изомерии, в первом из карбокатионов не только с π -системой Sr-лиганда, но и с орбиталью неподеленной пары электронов кислорода. Образование FcC^+H_2 при протонировании I протекает в результате двухстадийного процесса, описываемого уравнением (3), что и обуславливает положение I в указанном ряду реакционной способности металлокомплексов.

Из рис. 3 следует, что зависимость скорости накопления катиона ферроения при протонировании соединений I–III от природы растворителей соответствует ряду: $\text{Diox} \gg \text{Diox-H}_2\text{O} \geq \text{EtOH} \geq \text{MeCN} \geq \text{DMFA} \geq \text{DMCO}$, который практически повторяет ряд зависимости выхода карбокатиона FcC^+H_2 от природы тех же самых растворителей при протонировании II [7], за исключением одного отличия, которое заключается в том, что образованию карбокатиона FcC^+H_2 способствует не только диоксан, но и ацетонитрил, а редокс-изомерии – только диоксан. Это соответствие рядов растворителей служит веским доказательством зависимости скорости накопления катиона ферроения от концентрации карбокатиона при редокс-изомерии последнего. При рассмотрении приведенного ряда растворителей видно, что скорость накопления катиона ферроения W_{Fc^+} падает симбатно увеличению диэлектрической про-

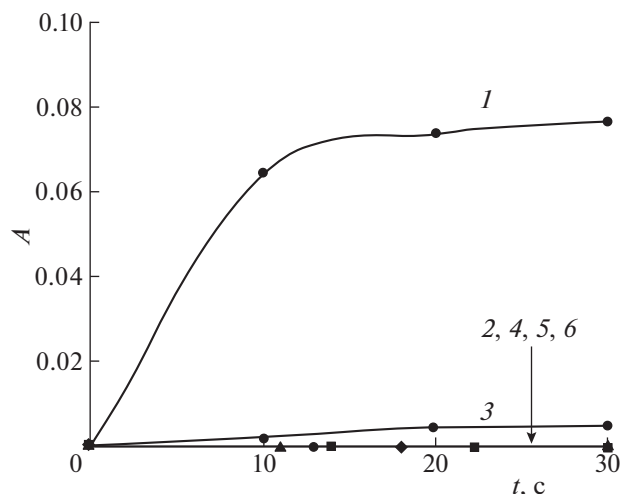


Рис. 3. Влияние природы растворителя на выход катиона ферроцена при протонировании соединения III кислотой IV; $C_{III}^0 = 0.001 \text{ M}$, $C_{IV}^0 = 0.1 \text{ M}$; 1 – диоксан, 2 – этанол, 3 – диоксан–вода (1 : 1), 4 – ацетонитрил, 5 – ДМФА, 6 – ДМСО.

нищаемости растворителя. Это свидетельствует о существенном вкладе неспецифической сольватации в стабилизацию карбокатиона. Ее можно оценить по уравнению

$$\Delta G = -\frac{q^2}{2R} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right), \quad (4)$$

где ΔG – изменение свободной энергии при переносе иона из газовой фазы в диэлектрическую среду или та же самая свободная энергия сольватации [1]. Из приведенного уравнения видно, что стабилизация карбокатиона будет наиболее существенна в растворителях с наиболее высоким значением ϵ , и именно поэтому в диоксане, который характеризуется самым низким значением диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 2.4$) среди используемых растворителей, скорость редокс-изомерии самая высокая, независимо от природы протонируемой ферроценилкарбоновой кислоты. Специфическая сольватация карбокатиона должна влиять прежде всего на его стационарную концентрацию. В случае ДМФА и ДМСО (S), молекулы которых могут существовать в виде резонансных структур с полностью разделенными отрицательными и положительными зарядами [12], предельно низкая концентрация карбокатиона связана, скорее всего, с образованием донорно-акцепторного комплекса $[\text{FcCH}_2\text{S}]^+$, в котором положительный заряд локализован уже на одном из атомов молекулы растворителя. Этанол, как и вода, может вступать в прямое взаимодействие с карбокатионом, давая соответствующий эфир. Ацетонитрил, являющийся *n*-донором электронов, может стабилизировать карбокатион не

только за счет неспецифической сольватации, но и за счет специфической.

Результаты изучения кинетики накопления катиона ферроцена при протонировании I и III хлорной кислотой указывают на существенное влияние соотношения концентраций металлокомплекса на скорость накопления катиона ферроцена, что проявляется в значительном отличии зависимостей $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{МК}]_0)$ и $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{IV}]_0)$ друг от друга (рис. 4). При небольших концентрациях реагентов скорость реакции линейно растет с ростом их концентрации, что свидетельствует о первом порядке процесса по каждому из реагентов:

$$W_{\text{Fc}^+} = k_{\text{эфф}}[\text{FcCOOH}]_0[\text{H}^+]_0. \quad (5)$$

При увеличении концентрации кислоты НХ скорость реакции стремится к предельному значению $W_{\text{Fc}^+\text{max}}$, то время как при возрастании концентрации ферроценилкарбоновой и ферроценилуксусной кислот скорость реакции растет до определенного максимального значения, после чего начинает падать, причем в обоих случаях зависимость $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{МК}])$ является асимметричной – более пологой на ниспадающей ветви.

Наличие экстремума на зависимостях $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{МК}]_0)$ свидетельствует о том, что увеличение концентрации металлокомплекса относительно заданной концентрации кислоты IV приводит к ингибированию процесса редокс-изомерии карбокатиона, которое может быть результатом частичной или полной его дезактивации за счет образования донорно-акцепторных комплексов типа $\text{FcC}^+\text{O} \cdot \text{FcCOOH}$ со свободной молекулой МК, если оно взято в избытке. Естественно, что концентрация комплекса возрастает с ростом концентрации МК.

Стабилизация ферроценилкарбениевого катиона за счет координации с исходным производным ферроцена ранее была отмечена в работах [7, 8].

Рассмотрим схемы 1 и 2 процесса протонирования III, анализ которых позволил бы объяснить экспериментально установленные зависимости $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{H}^+]_0)$ и $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{МК}]_0)$:

Схема 1



В соответствии со схемой 1, скорость накопления катиона ферроцена будет равна:

$$W_{\text{Fc}^+} = k_2[\text{FcC}^+\text{O}]. \quad (6)$$

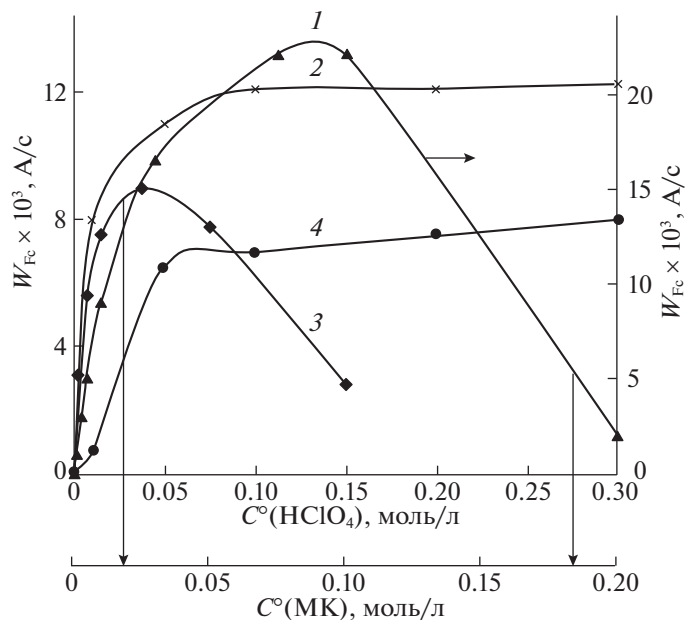


Рис. 4. Зависимости скорости накопления катиона ферроцена при протонировании соединений I (1, 2) и III (3, 4) от концентрации металлокомплекса (1, 3) и кислоты IV (2, 4) в диоксане; $C_{IV}^0 = 0.001$ M (1, 3); $C_{II, III}^0 = 0.001$ M (2, 4).

Если реакция проводится в условиях, когда $[HX]_0 \gg [FcCOOH]_0$, $[FcCOOH]_0 = [FcCOOH] + [FcC^+O]$, то выражение для равновесной концентрации карбокатиона будет иметь вид:

$$[FcC^+O] = \frac{K[FcCOOH]_0[H^+]}{[H_2O] + K[H^+]}. \quad (7)$$

Тогда

$$W_{Fc^+} = \frac{k_2 K [FcCOOH]_0 [H^+]}{[H_2O] + K[H^+]}. \quad (8)$$

Уравнение (8) аналогично уравнению Михаэлис–Ментен для ферментативного катализа. Это свидетельствует о том, что кинетические уравнения, описывающие ферментативный катализ, могут быть использованы для объяснения кинетических закономерностей, характеризующих процессы протонирования производных ферроцена. Поскольку речь идет о начальной скорости реакции, то в уравнении (8) и во всех последующих можно пользоваться начальной концентрацией H^+ .

При малых концентрациях кислоты уравнение (8) трансформируется в уравнение, которое соответствует первому порядку процесса по металлокомплексу и кислоте и минус первому порядку по воде:

$$W_{Fc^+} = \frac{k_2 K [FcCOOH]_0 [H^+]}{[H_2O]}. \quad (9)$$

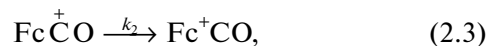
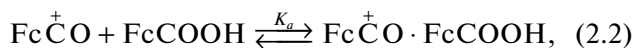
При больших концентрациях кислоты уравнение (8) переходит в уравнение, соответствующее нулевому порядку по кислоте и максимальной скорости накопления катиона ферроцена:

$$W_{Fc^+} = k_2 [FcCOOH]_0 = W_{\max Fc^+}. \quad (10)$$

Таким образом, уравнение (8) адекватно описывает установленную зависимость скорости реакции от концентрации кислоты (рис. 4).

Схема 2 отличается от схемы 1 наличием равновесной стадии образования комплекса $FcC^+O \cdot FcCOOH$ при избытке соединения III.

Схема 2



$$W_{Fc^+} = k_2 [FcC^+O].$$

При $[FcCOOH]_0 \gg [H^+]_0$ выражение материального баланса по концентрации кислоты H^+ имеет вид:

$$\begin{aligned} [H^+]_0 &= [H^+] + [FcC^+O] + [FcC^+O \cdot FcCOOH] = \\ &= [H^+] + [FcC^+O] + K_a [FcC^+O] [FcCOOH]. \end{aligned} \quad (11)$$

Из выражения для константы равновесия K можно найти выражение для равновесной концентрации FcC^+O и далее скорость реакции:

$$[\text{FcC}^+\text{O}] = \frac{K[\text{H}^+]_0[\text{FcCOOH}]}{[\text{H}_2\text{O}] + K[\text{FcCOOH}] + KK_a[\text{FcCOOH}]^2}, \quad (12)$$

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{k_2K[\text{H}^+]_0[\text{FcCOOH}]}{[\text{H}_2\text{O}] + K[\text{FcCOOH}] + KK_a[\text{FcCOOH}]^2}. \quad (13)$$

При небольших концентрациях III уравнение (13) принимает вид, симметричный уравнению (8):

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{k_2K[\text{H}^+]_0[\text{FcCOOH}]}{[\text{H}_2\text{O}] + K[\text{FcCOOH}]}. \quad (14)$$

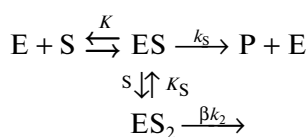
При высоких концентрациях III оно также упрощается, при этом скорость реакции фактически обратно пропорциональна концентрации кислоты:

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{k_2[\text{H}^+]_0}{1 + K_a[\text{FcCOOH}]}. \quad (15)$$

Таким образом, можно считать, что экстремальный характер зависимости $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{III}]_0)$, иллюстрируемый рис. 4 и описываемый уравнением (13), действительно обусловлен образованием донорно-акцепторного комплекса $\text{FcC}^+\text{O} \cdot \text{FcCOOH}$.

Установленные зависимости для W_{Fc^+} от концентрации III аналогичны зависимостям для скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата в условиях субстратного ингибирования (схема 3) [13].

Схема 3



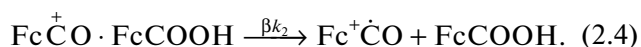
Результатом субстратного ингибирования является экстремальная зависимость начальной скорости реакции от концентрации $[\text{S}]_0$, описываемая уравнением:

$$W = \frac{\left(k_2 + \frac{\beta k_2[\text{S}]_0}{K_s}\right)[\text{E}]_0[\text{S}]_0}{K + [\text{S}]_0 + \frac{[\text{S}]_0}{K_s}}, \quad (16)$$

где K и K_s – константы равновесия стадий диссоциации фермент-субстратных комплексов ES и ES_2 соответственно. Коэффициент β , который может изменяться в пределах $0 \leq \beta < 1$, характеризует способность комплекса ES_2 превращаться в продукты реакции, влияя тем самым на форму

экстремальной зависимости, которая может быть симметричной ($\beta = 0$) и асимметричной ($\beta > 0$).

Согласно этим данным, асимметричный вид экстремальной зависимости $W = f([\text{S}]_0)$ свидетельствует о том, что субстратный комплекс ES_2 не полностью теряет ферментативную активность, а лишь становится менее реакционноспособным. Поскольку зависимость $W_{\text{Fc}^+} = f([\text{III}]_0)$ является асимметричной, то это указывает на то, что карбокатион в составе комплекса $\text{FcC}^+\text{O} \cdot \text{FcCOOH}$ способен к редокс-изомерии, хотя и с меньшей скоростью. Если в схеме 2 учесть это обстоятельство, то, в соответствии с [13], она должна быть дополнена уравнением реакции:



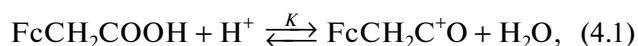
При этом выражение для скорости реакции будет иметь вид, отличный от уравнения (13):

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{(k_2 + \beta k_2 K_a[\text{FcCOOH}])K[\text{H}^+]_0[\text{FcCOOH}]}{[\text{H}_2\text{O}] + K[\text{FcCOOH}] + KK_a[\text{FcCOOH}]^2}. \quad (17)$$

Здесь коэффициент β может принимать значения $0 < \beta < 1$.

Основное отличие в протонировании I и III связано с возможностью фрагментации ацилиевого иона $\text{FcCH}_2\text{C}^+\text{O}$, что уже отмечалось выше. Это позволяет считать, что основной канал образования катиона ферроцена при протонировании I связан с редокс-изомерией FcCH_2^+ , и исключить из рассмотрения редокс-изомерию ацилиевого иона (схема 4). Не исключено, что редокс-изомерия карбокатиона $\text{FcCH}_2\text{C}^+\text{O}$ вообще затруднена вследствие удаленности вакантной p -орбитали карбокатиона от высших заполненных d -орбиталей металлокомплекса, локализованных на атоме железа.

Схема 4



$$W_{\text{Fc}^+} = k_3[\text{FcC}^+\text{H}_2]. \quad (18)$$

Примем, что в условиях, когда $[\text{H}^+]_0 > [\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0$,

$$\begin{aligned} [\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 &= \\ &= [\text{FcCH}_2\text{COOH}] + [\text{FcCH}_2\text{C}^+\text{O}] + [\text{FcC}^+\text{H}_2]. \end{aligned} \quad (19)$$

По аналогии с трехстадийной ферментативной реакцией [13], концентрацию $[\text{FcC}^+\text{H}_2]$ найдем из условия ее стационарности:

$$\frac{d[\text{FcC}^+\text{H}_2]}{dt} = k_2[\text{FcCH}_2\text{C}^+\text{O}] - k_3[\text{FcC}^+\text{H}_2] = 0, \quad (20)$$

а концентрацию $[\text{FcCH}_2\text{C}^+\text{O}]$ – из условия квазиравновесия стадии (4.1)

$$[\text{FcCH}_2\text{C}^+\text{O}] = \frac{[\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0 - [\text{FcC}^+\text{H}_2]}{\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]} + 1} K. \quad (21)$$

Подставляя соотношение (21) в выражение (20), найдем концентрацию $[\text{FcC}^+\text{H}_2]$ и далее скорость реакции:

$$[\text{FcC}^+\text{H}_2] = \frac{\frac{k_2}{k_2 + k_3} K[\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0[\text{H}^+]}{\frac{k_2}{k_2 + k_3} [\text{H}_2\text{O}] + K[\text{H}^+]}, \quad (22)$$

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{\frac{k_3 k_2}{k_2 + k_3} K[\text{FcCH}_2\text{COOH}]_0[\text{H}^+]}{\frac{k_2}{k_2 + k_3} [\text{H}_2\text{O}] + K[\text{H}^+]}. \quad (23)$$

Из уравнения (23) можно получить более простые выражения для скорости процесса при предельных концентрациях H^+ , не отличающиеся от рассмотренных выше. Отметим, что уравнение (23) не отличается принципиально от уравнения (8), которое описывает двухстадийный процесс образования катиона ферроцена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бетел Д., Голд В.* Карбониевые ионы. М.: Мир, 1970. С. 344.
2. Методы элементоорганической химии. Железоорганические соединения / Под редакцией А.Н. Несмеянова, К.А. Кочеткова. М.: Наука, 1983. С. 544.
3. *Rinehart K.L., Jr., Michejda C.J., Kittle P.A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 3162. <https://doi.org/10.1021/ja01521a082>
4. *Weinmayr V.* // Ibid. 1955. V. 77. P. 3009. <https://doi.org/10.1021/ja01616a026>
5. *Фомин В.М., Зайцева К.С., Шарова М.Н., Климова М.Н.* // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. Вып. 5. С. 815.
6. *Фомин В.М., Кочеткова Е.С., Ключевский К.В.* // Там же. 2018. Т. 88. Вып. 5. С. 805.
7. *Фомин В.М., Широков А.Е.* // Там же. 2009. Т. 89. Вып. 5. С. 1782. <https://doi.org/10.1134/S1070363209050119>
8. *Фомин В.М., Широков А.Е.* // Журн. общ. химии. 2008. Т. 78. Вып. 7. С. 1125.
9. *Фомин В.М., Широков А.Е.* // Там же. 2012. Т. 82. № 6. С. 921.
10. *Fomin V.M., Orlova E.A., Zaitseva K.S.* // Russ. Y. Gen. Chem. 2014. V. 84. № 4. P. 645. <https://doi.org/10.1134/S1070363214040215>
11. *Несмеянов А.Н., Шульпин Г.Б., Рыбинская М.Г., Петровский П.В.* // Докл. АН СССР. 1974. Т. 215. № 3. С. 599.
12. *Матые Ж., Панико Р.* Курс теоретических основ органической химии. М.: Мир. 1975. С. 528.
13. *Березин И.В., Мартинек К.* Основы физической химии ферментативного катализа. М.: Высш. школа, 1977. С. 235.