



003058071

На правах рукописи

Тарасова Анжела Вячеславовна

**ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО
ПОВЕДЕНИЯ ФЕРРОЦЕНА И НЕКОТОРЫХ ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ В
РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ**

02.00.04 – физическая химия

А в т о р е ф е р а т

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Красноярск – 2007

Работа выполнена на кафедре неорганической и физической химии Сибирского государственного технологического университета высшего профессионального образования «Сибирский государственный технологический университет» (г Красноярск)

Научные руководители

доктор химических наук, профессор **ФЁДОРОВ Владислав Андриянович**

кандидат химических наук, доцент

МАТВЕЕВ Владимир Дмитриевич

Официальные оппоненты

доктор технических наук, профессор **СТУПКО Татьяна Владиславовна**

доктор химических наук,
старший научный сотрудник

БУРМАКИНА Галина Вениаминовна


Ведущая организация ФГОУ ВПО «Сибирский федеральный университет» (г Красноярск)

Защита состоится 18 мая 2007 г в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212 253 02 при Сибирском государственном технологическом университете по адресу: 660049, г Красноярск, пр Мира,82

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Сибирский государственный технологический университет», 660049, г Красноярск, пр Мира, 82

Автореферат разослан «13» апреля 2007 г

Ученый секретарь
диссертационного совета

 **Фабинский П В**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Процессы, протекающие в природе, в живых и растительных организмах, в химической технологии, в подавляющем большинстве происходят в растворах. Поэтому вполне понятен неослабевающий интерес к этой области химических знаний, которую называют химией растворов. Несмотря на огромное количество работ в этой области, теория растворов еще далека от завершения

Термодинамические данные о химических равновесиях и их компонентах в различных средах зависят как от природы растворителей, так и от природы растворяемых веществ, основной характеристикой которых является их растворимость, непосредственно связанная со стандартной энергией Гиббса процесса растворения, а также через температурную зависимость растворимости с величинами энтальпии и энтропии процесса сольватации

Знание растворимости веществ в различных растворителях необходимо, прежде всего, для химиков-синтетиков, аналитиков, технологов. Например, при проведении процессов в растворах обычно необходим такой подбор растворителей для конкретных исходных реагентов, чтобы их растворимость была максимальной, что способствует максимальной скорости химической реакции. С другой стороны, при выделении веществ из растворов (уже после проведения реакции) требуется растворитель, в котором конечный продукт имел бы минимальную растворимость, что увеличивает выход этого продукта

Теоретические обобщения в области прогнозирования растворимости в зависимости от природы растворителя и растворенного вещества отсутствуют, либо существуют в виде разрозненных данных. Пока единственно возможный выход относительно проблемы жидкого состояния – накопить обширную базу данных и по результатам сделать соответствующие выводы.

Хорошим объектом для изучения влияния природы растворенного вещества на растворимость является ферроцен. Ферроцен и его многочисленные производные широко известны и практически используются. До недавнего времени производные ферроцена успешно применяли в качестве присадок к моторным топливам, свое место нашли соединения ферроцена в органическом синтезе и аналитической химии, в медицине, в сельском хозяйстве и т.д.

Ферроцен – неполярная, высокосимметричная молекула, которая легко модифицируется путем замещения водорода в пентадиенильных кольцах на различные заместители, превращаясь в полярные молекулы

Изучение растворимости ферроцена и его производных в широком ряду индивидуальных и смешанных растворителях является прекрасным материалом для проверки справедливости разных теорий растворов

Весьма актуально стоит и вопрос относительно окислительно-восстановительных свойств ферроцена и его производных в различных средах, так как эти свойства тесно связаны с вопросом стабильности таких систем, которые используются на практике.

Цель работы На основании вышеизложенного в работе были поставлены следующие задачи.

- изучить политермическую растворимость ферроцена и некоторых его кислородсодержащих производных в органических и в смешанных водно-органических растворителях Обсудить характер изменения термодинамических параметров этого процесса с учетом особенностей природы растворителя,

- с точки зрения теории масштабной частицы рассчитать термодинамические параметры, необходимые для размещения ферроцена в полости растворителя,

- потенциметрическим методом определить коэффициенты активности u_{\pm} катиона ферроцена в смешанных водно-этанольных, водно-изопропанольных, водно-ацетоновых растворителях различного солевого состава,

- проанализировать зависимость коэффициентов активности катиона ферроцена от ионной силы раствора, природы электролита,

- определить константы ассоциации комплексных соединений Fe^{2+} с I^{-} и ClO_4^{-} в широком диапазоне ионных сил с учетом влияния на них эффектов неидеальности среды

Научная новизна. Впервые были систематизированы наши и литературные данные по растворимости ферроцена и некоторых его кислородсодержащих производных в широком ряду органических растворителей. Впервые была исследована растворимость ферроцена в смешанных водно-органических растворителях в широком температурном (0–55 °С) и концентрационном (0,003 – 0,882 мольной доли орга-

нического компонента) интервалах. Исследована термодинамика растворения ферроцена и четырех его производных в водно-диоксановом растворителе. Рассчитаны и проанализированы термодинамические составляющие для всех производных ферроцена и во всех изученных водно-органических растворителях. Потенциометрическим методом в смешанных водно-органических растворителях на фоне некоторых электролитов при постоянной температуре (25 °С) были определены единные коэффициенты активности катиона ферроцена. На их основе вычислены константы комплексообразования катиона ферроцена с анионами солевого фона.

Апробация работы. По материалам диссертации опубликовано 11 печатных работ, из них три статьи в центральных научных журналах. Результаты исследований были представлены на Международных конференциях в г. Красноярске (1996, 2006 гг.), Иваново (2001г.), Плесе (2004г.)

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и библиографического списка. Общий объем диссертации составляет 126 страниц, включая 29 таблиц, 19 рисунков. Библиография содержит 133 наименования.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы

В литературном обзоре охарактеризованы растворы неэлектролитов и электролитов. Проанализированы теории, используемые для расчета термодинамических функций различных соединений в растворах. Далее рассмотрены процессы комплексообразования и сольватации молекул и ионов в растворах электролитов, предложены схемы образования сольватных оболочек при термодинамических равновесиях. Отмечено влияние диэлектрической проницаемости (ϵ) на электролитическую диссоциацию. Показана значимость и необходимость использования u_{\pm} в частности, для расчета констант ассоциации. Завершен обзор характеристикой ферроцена как железоорганического соединения. Представлены основные положения теории масштабной частицы (SPT), предложены уравнения, позволяющие рассчитывать термодинамические функции образования полости с точки зрения SPT. Показано, что энтальпия и энергия Гиббса зависят от молекулярной структуры и физико-химических свойств растворителя и растворенного вещества.

Экспериментальная часть и математическая обработка данных

В качестве объектов исследования были выбраны ферроцен (Fes) и четыре его производных ацетилферроцен (acFes), диацетилферроцен (ДАФ), (α -гидрокси-изопропил)ферроцен (ФК-4) и ферроценил- β -дикетон (FcAcAc) Двумя методами – растворимости и электрохимическим – изучалось их поведение в чистых и в смешанных (СР) водно-органических растворителях.

Метод растворимости Растворимость Fes и его производных изучали в смешанных водно-органических растворителях с различным содержанием в них органического компонента (молярная доля N) от 0 003 м.д. до 0 882 м.д. Температура варьировалась от 0 °С до 55 °С (50 °С для ацетона) Достижение термодинамического равновесия между донной фазой и раствором контролировалось путем периодического отбора проб Концентрацию Fes и его производных определяли спектрофотометрическим методом, используя две модификации в зависимости от концентрации раствора Экспериментальные данные по растворимости ($-\lg S$) Fes и его производных на примере их растворимости в ацетоне и 1,4-диоксане (ДО) приведены в таблицах 1 и 2

Таблица 1 Растворимость Fes ($-\lg S \pm 0 01$) в ацетоне

Ацетон мас.%	М. д ацетона	$-\lg S$ при t °С, равных							
		0	5	10	15	25	35	45	50
0	0	–	–	–	4 30	4 16	3 93	3 87	3 82
1	0 003	4 67	4 59	4 45	4 36	4 22	4 04	3 89	3 77
2	0 006	4 65	4 55	4 43	4 34	4 18	4 02	3 87	3 73
3	0 0095	4 60	4 51	4 38	4 28	4 13	3 95	3 77	3 69
4	0 013	4 58	4 49	4 35	4 22	4 06	3 89	3 69	3 60
5	0 016	4 46	4 33	4 24	4 18	3 98	3 87	3 67	3 57
10	0 033	4 27	4 14	4 03	3 96	3 78	3 63	3 43	3 35
20	0 072	3 93	3 82	3 73	3 61	3 42	3 12	3 00	2 80
30	0 117	3 56	3 41	3 32	3 20	3 00	2 78	2 56	2 50
40	0 171	3 00	2 96	2 83	2 75	2 52	2 35	2 18	2 06
50	0 237	2 54	2 48	2 40	2 28	2 15	1 96	1 79	1 71
60	0 318	2 00	1 96	1 92	1 82	1 74	1 58	1 45	1 36
70	0 420	1 67	1 62	1 54	1 50	1 44	1 28	1 15	1 11
80	0 553	1 34	1 29	1 25	1 12	0 98	0 83	0 75	0 68
90	0 736	1 02	0 98	0 94	0 88	0 76	0 60	0 52	0 46
96	0 882	0 84	0 78	0 73	0 67	0 58	0 48	0 40	0 34

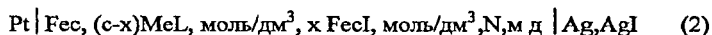
Анализ данных таблиц 1 и 2 показал, что зависимости логарифмов растворимости от обратной температуры практически линейны:

$$-\lg S = a + b/T \quad (1)$$

Таблица 2 Растворимость Feс ($-\lg S_{298} \pm 0.01$) и ряда его производных в ДО

	Мольная доля 1,4-диоксана							
	0	0 02	0 05	0 12	0.24	0.45	0 65	1 00
Feс	4.16	3 65	3.27	2 52	1 87	1.18	0 77	0 15
ФК-4	2.43	2 38	2.29	2 13	1 81	1 28	0 86	0 23
acFeс	1.75	1.18	1 02	0.79	0 57	0 42	0 36	0 29
ДАФ	1 59	1.36	1.32	1 24	1 08	0 84	0 65	0 37
FcAcAc	1 68	1.67	1 61	1 50	1 31	0.98	0 73	0 25

Электрохимический метод Определяли кажущиеся стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при 25 °С с использованием гальванического элемента без переноса ионов



Здесь с – общая концентрация фоновго электролита, моль/дм³, х – концентрация иодида ферроцена, моль/дм³; N – мольная доля органического компонента бинарного смешанного растворителя

Для вычисления среднеионных u_{\pm} потенциалобразующих ионов использовали уравнение:

$$E^0_{\text{каж}} = (E + 59.16 \lg [\text{Feс}^+][\text{I}^-]) = E^0 + 118.32 \lg u_{\pm} \quad (3)$$

Таблица 3 Значения $E^0_{\text{каж}}$ в зависимости от концентрации фоновго электролита (NaClO₄ / NaI) при 25 °С

с, моль/ дм ³	Мольная доля изопропилового спирта					
	0	0.010	0.031	0 056	0.092	0 136
0	755 8	753.2	751 2	749 5	749 2	751 3
0 1	752.9/736.6	742.3/733.2	738.2/733.7	736.8/725.1	735.4/713.3	734.0/708.7
0 5	743 8/712 3	723.7/707 6	717 5/701 5	712.8/687.1	708 5/674.1	707 3/642 5
1 0	736 7/696 5	712.0/680 9	703 2/673 0	696.5/660.5	691.1/624.5	689 3/614.7
1 5	730 9/680 2	703.5/676 4	693 1/654 3	686.5/642.4	679.8/608 7	677 7/599 7
2 0	726 0/669.5	696 6/671 6	685 2/640 0	676.2/629.0	671.1/601.3	669.3/588 2
2 5	722 0/660.9	690 6/643 1	679 2/628 7	669 7/621 1	663.7/594 3	664 2/578 9
3 0	718.8/651.4	686 3/633.7	673.7/619 6	664 4/612 1	658 7/586.2	660 8/571.7
3 5	715 9/640 5	682.7/625.5	669.8/612.3	659.4/604.9	655.0/576.4	661.8/565 7
4 0	713 9/627 1	679 1/618.3	666 1/605 4	656 5/597 6	651.8/566.9	662 0/559 8
4 5	712 0/616 3	676.8/611.7	662 8/599 2	653 5/590 1	649 8/558.8	662 0/553 3
5 0	710 2/608.7	674.9/605.8	659 8/593 6	650 6/583.0	647.8/553.5	662 6/546 8
5 5	-/602 4	673.3/600.5	657 7/588 6	639.6/576 5	646 3/548 9	663 6/541 5
6 0	-/594 1	570 8/594.3	655 8/583 4	646 5/570 1	645 3/540 1	668 1/535 7

К растворам с ионной силой до 0,5 и несколько выше для расчета среднеионных коэффициентов активности применяли уравнения Гуттенгейма и Дэвис, которые представляли в виде:

$$E^0_{\text{каж}} + 0,5107/(1 + \sqrt{I}) = E^0 + B\sqrt{I} \quad (4)$$

Экспериментальные данные, соответствующие линейным участкам зависимости E , мВ - $\lg[\text{Fe}^{3+}]$, обрабатывали с помощью МНК. Тангенс угла наклона таких зависимостей соответствовал теоретическому значению в изученном интервале концентраций фонового электролита с точностью не менее 1,5%. Это позволяло вычислять $E^0_{\text{каж}}$ для изученных электрохимических систем по уравнению (3). Пример средних значений $E^0_{\text{каж}}$ в зависимости от природы и концентрации фонового электролита и мольной доли органического компонента в смешанном растворителе для некоторых систем приведен в таблице 3

Таблица 4 Значения E^0 , мВ, рассчитанные по уравнению В.П. Васильева

Мол доля ацетона	0	0 0101	0 0324	0 0578	0 0952	0 1406
E^0 , мВ	755 7	753 9	751 8	749 9	749 7	752 8
Мол доля этанола	0	0 0127	0 0404	0 0716	0 1169	0 1704
E^0 , мВ	755 8	753.1	751 1	749 3	748 9	753 5

по уравнению Дэвис

Мол доля ацетона	0	0 0101	0 0324	0 0578	0 0952	0 1406
E^0 , мВ	753 9	752.8	749 9	748 2	747 9	752 1
Мол доля этанола	0	0 0127	0 0404	0 0716	0 1169	0 1704
E^0 , мВ	754 0	751 3	749 2	747 5	747 1	751 8

по уравнению Куусика-Мейснера

Мол доля ацетона	0	0 0101	0 0324	0 0578	0 0952	0 1406
E^0 , мВ	739 2	736 4	734 1	731 9	732 3	736 6
Мол доля этанола	0	0 0127	0 0404	0 0716	0 1169	0 1704
E^0 , мВ	739 1	736 3	734 8	732 3	732 9	736 1

по уравнению Бромли

Мол доля ацетона	0	0 0101	0 0324	0 0578	0 0952	0 1406
E^0 , мВ	730 2	728 5	726.3	724.7	724.6	727 4
Мол доля этанола	0	0 0127	0 0404	0 0716	0 1169	0 1704
E^0 , мВ	730 1	728 3	726 2	724 3	723 7	728 1

по системе уравнений Питцера

Мол доля ацетона	0	0 0101	0 0324	0 0578	0 0952	0 1406
E^0 , мВ	735 1	733 5	731 6	729 7	729 3	732 6
Мол доля этанола	0	0 0127	0 0404	0 0716	0 1169	0 1704
E^0 , мВ	735 8	733 3	731 9	729 0	728 5	733 1

К растворам с ионной силой выше 1 0 для расчета y_{\pm} применяли уравнения Куусика-Мейснера, Бромли, Питпера и Васильева В П

Стандартные значения ЭДС (E^0) гальванического элемента (2) при различной N органического компонента в СР для различных фоновых электролитов приведены в таблице 4

Для расчета констант образования использовали функцию закомплексованности В качестве стандартного состояния выбраны конечные по концентрации растворы фоновых солей йодидов натрия и калия и перхлоратов лития и натрия

$$\varnothing = y_{\pm} (MCl) / y_{\pm} (ML) = K_1 [L^-] + K_2 [L^-]^2 \quad (5)$$

Здесь \varnothing – функция закомплексованности, y_{\pm} – коэффициенты активности иодида ферроцена, определенные на фоне различных солей, $M = Na, K, L = I, ClO_4, [L]$ – равновесная концентрация аниона, K_1 и K_2 – концентрационные константы образования комплексов ML и ML_2^- Значения величин K_1 и K_2 в таблице 5.

Таблица 5 Значения концентрационных констант образования (K) комплексов ML и ML_2^-

Электролит	K	K при N ацетона					
		0	0.0101	0.0324	0.0578	0.0952	0.1406
LiClO ₄	K ₁	0 358	0 381	0.449	0 538	0 690	0.993
	K ₂	0 005	0.006	0 006	0 006	0 005	0.005
NaClO ₄	K ₁	0 563	0 686	0.737	0 865	1 020	1.290
	K ₂	0 481	0.461	0 449	0.451	1.040	1 900
LiI	K ₁	0 941	1 060	1 320	1.970	3.110	5.440
	K ₂	0 158	0 221	0 368	0 631	0 718	1 050
NaI	K ₁	1 190	1 210	1 770	2 220	3 280	5 440
	K ₂	0 362	0.508	0 511	0.598	1.080	1 520
KI	K ₁	3 640	3 750	3 910	4 630	6 890	9 030
	K ₂	0 328	0 341	0 368	0 371	0 379	0 488
Электролит	K	K при N этанола					
		0	0.0127	0.0404	0.0716	0.1169	0.1707
LiClO ₄	K ₁	0 361	0 375	0 412	0 524	0 631	0 691
	K ₂	–	–	0 016	0 016	0 017	0 016
NaClO ₄	K ₁	0 529	0.589	0 675	0.778	1.078	1.422
	K ₂	0 056	0.073	0 078	0 075	0 078	0 095
LiI	K ₁	0 985	1 030	1 140	2 060	3 840	5 560
	K ₂	0 161	0 217	0 409	0 641	0 768	1.030
NaI	K ₁	1 0280	1 320	1 610	2 180	4 180	5 570
	K ₂	0.322	0 489	0 527	0 611	1 070	1 510
KI	K ₁	3.780	4 040	4 180	4.710	6 570	9 070
	K ₂	0 321	0.320	0 341	0 347	0 341	0 376

Обсуждение результатов

В данной работе была исследована растворимость Фес и ФК-4 в некоторых органических растворителях, и рассчитаны термодинамические функции процесса растворения. Проведена сравнительная характеристика параметров растворимости Фес, ФК-4, асФес и ДАФ в ряде органических растворителей.

Таблица 6 Термодинамические характеристики ферроцена в некоторых органических растворителях при 25 °С

Растворитель	$-\lg S \pm 0.04$	$\Delta G^0 \pm 0.2$	ΔH^0	$T\Delta S^0$
Бензол	0.07	0.4	12.8 ± 0.7	12.4 ± 0.5
Толуол	0.15	0.9	11.3 ± 0.2	10.4 ± 1.5
П-ксилол	0.23	1.3	11.2 ± 0.3	9.9 ± 1.2
1,4-Диоксан	0.15	0.9	14 ± 2	13.8 ± 1.8
Циклогексан	0.35	2.0	20 ± 3	18 ± 2
Ацетон	0.58	2.9	15.8 ± 0.2	13 ± 0.5
Гексан	0.58	3.3	20 ± 3	17 ± 2
Гептан	0.59	3.4	22 ± 2	18 ± 2
Октан	0.82	4.7	—	—
Декан	0.80	4.6	—	—
Этанол	1.14	7.6	20.5 ± 1	17 ± 2
Изопропанол	1.08	6.2	19.2 ± 2	13 ± 2
Вода	4.16	23.7	24.4 ± 0.3	0.7 ± 2

Как видно из таблицы 6, максимальная растворимость Фес в ароматических углеводородах, причем она уменьшается (примерно на одинаковое количество лог ед ~ 0.08) при введении в бензольный цикл одной и далее второй метильной группы, что, по-видимому, свидетельствует об аддитивном влиянии групп $-CH_3$ на процесс сольватации. В предельных углеводородах растворимость Фес уменьшается. В гексане и гептане практически одинаковое значение, небольшие расхождения и между растворимостью в октане и декане (расхождения немногим более 3%), но при этом разница в значениях растворимости этих пар углеводородов уже ощутимая – около 0.2 лог.ед. В спиртах (этиловом и изопропиловом) его растворимость еще уменьшается (в среднем до 1.1 лог ед). По растворимости в 1,4-диоксане Фес приближается к значениям растворимости в ароматических углеводородах (0.15), а растворимость в ацетоне такая же, как в гексане и гептане – 0.58. Циклогексан занимает промежуточное положение по растворимости в нем Фес между ароматическими и предельными углеводородами. Самой низкой растворимостью среди изученных растворителей Фес обладает в

воде, что неоднократно подтверждалось и литературными данными, чьи средние значения соответствуют нашему – 4 16

Процесс растворения Fc сопровождается положительными изменениями термодинамических функций энтальпии и энтропии ΔH^0 и ΔS^0 , что свидетельствует об эндотермичности реакций. Сопоставляя данные о термодинамике растворения Fc в различных растворителях, следует отметить, что наименьшие значения изменения энтальпии наблюдаются при растворении Fc в ароматических углеводородах (среднее значение $\Delta H^0 = 11.8$ кДж), при этом вклад энтропийного фактора почти полностью компенсирует действие энтальпийной составляющей ($\Delta S^0 = 11$ кДж). Ответственным за это является, по-видимому, межмолекулярное π - π взаимодействие пентаденильных колец ферроцена с бензольными кольцами растворителей (имеет место вклад взаимодействия растворитель – растворенное вещество).

При переходе к предельным углеводородам энтальпия растворения Fc резко увеличивается (до 20-22 кДж), а также возрастает и энтропийный вклад (17-18 кДж). Такое увеличение значений термодинамических функций обусловлено тем, что здесь отсутствует π - π взаимодействие растворитель – растворенное вещество, а имеет место только дисперсионное взаимодействие.

При растворении Fc в спиртах также увеличиваются ΔH^0 и ΔS^0 по сравнению с ароматическими углеводородами. Это может быть связано с необходимостью разрыва водородных связей в спиртах, что и дает большие положительные значения термодинамических функций.

Процесс растворения Fc в воде почти не сопровождается изменением энтропии. Это свидетельствует о том, что наибольшей стабильностью обладает структура воды, сетка водородных связей практически не нарушается, а высокое значение энтальпии связано с тем, что требуется больше энергии для «расширения» стенок полости и последующего размещения в ней молекулы Fc .

Из этого должно следовать, что термодинамические характеристики процесса растворения (в частности, растворимость) тесно связаны с физико-химическими свойствами растворителей. В последнее время для расчета термодинамических параметров обычно используют теорию масштабных частиц (SPT). В данной

работе мы попытались рассчитать энергию образования, необходимую для размещения молекулы ферроцена в полости растворителя

$$-RT \ln S = 25.4 - 25.3 (n^2 - 1)/(n^2 + 2) \sigma_{12}^3 + 14.2 RT \mu_1^2 / V_1^0 \sigma_{12}^3 + 2460 RT / V_1^0 \varepsilon \quad (6)$$

где n – показатель преломления, $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$, σ_1 и σ_2 – диаметры молекул растворителя и растворенного вещества, μ_1 – дипольный момент растворителя (дипольный момент Fes μ_2 , ввиду его высокой симметрии, равен нулю), V_1^0 – мольный объем чистого растворителя

Диаметры молекул растворителей σ_1 и молекулы Fes σ_2 были оценены на основе OPLS. В частности, диаметр молекулы Fes был принят, равным 0.8464 нм. Погрешность в определении коэффициентов в уравнении (6) составила 4–5%. Графики зависимости $\Delta G^0_{\text{раств}}$ от расчетной энергии Гиббса представлены на рисунках 1 (а и б). Коэффициенты корреляции (R^2) 0.70 (рис 1а) и 0.96 (рис 1б). В корреляцию на рисунке 1(а) вошли десять растворителей, на рисунке 1(б) – семь растворителей. Хотя значение R^2 на рис 1(а) относительно низкое, что, по-видимому, является следствием действия неучтенных факторов, однако, оно больше половины. Напротив, высокое значение R^2 на рис 1(б) предполагает правильность выбора физико-химических свойств растворителей и диаметра молекулы Fes.

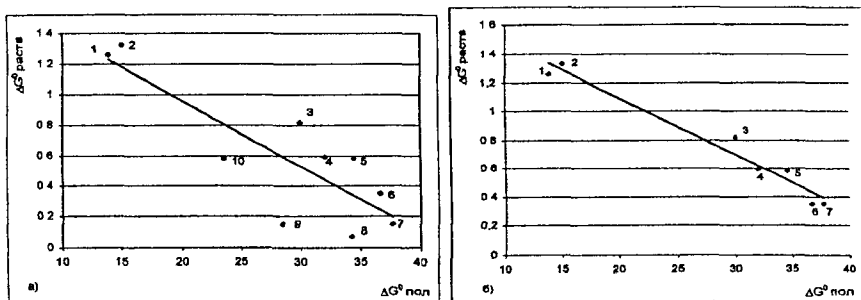
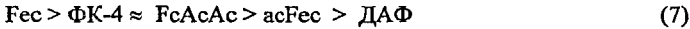


Рисунок 1 Зависимость стандартной энергии Гиббса ферроцена ($\Delta G^0_{\text{раств}}$) в некоторых растворителях от энергии образования полости $\Delta G^0_{\text{пол}}$ (1 – i-PrOH, 2 – EtOH, 3 – октан, 4 – гептан, 5 – гексан, 6 – циклогексан, 7 – ДО, 8 – бензол, 9 – толуол, 10 – ацетон)

Введение заместителей в пентаденильные кольца ферроцена превращает производные Fes в полярные молекулы. Наибольшее искажение в распределении электронной плотности в ферроценильном ядре вносит карбонильная группа в пентаденильных радикалах ДАФ, FcAcAc и acFc. Эти производные среди

изученных обладают наибольшей растворимостью в воде (табл 1) Подобная зависимость наблюдается и в смешанных водно-ДО растворителях

Диметилкарбинол-радикал $(-C(CH_3)_2-OH)$ значительно меньше искажает ферроценильное ядро, поэтому ФК-4 в воде растворяется заметно хуже. Ряд растворимости этих соединений в ДО, ϵ которого равна 28, обращается по сравнению с рядом растворимости в воде и в СР (табл 1):



Растворимость Fes в ДО наибольшая среди изученных производных ($S = 0.71$ моль/дм³) В СР с увеличением мольной доли ДО растворимость всех изученных производных ферроцена увеличивается. Таким образом, растворимость Fes и его кислородсодержащих производных в воде и в смешанных водно-ДО растворителях определяется, в первую очередь, ϵ растворителя и величиной дипольного момента этих молекул.

Энтальпия растворения Fes и его производных в изученных растворителях положительна и уменьшается с увеличением мольной доли ДО. Однако для Fes, ФК-4 и acFes наблюдаются экстремумы в области 0.02 м.д. ДО (рис.2), что связано, по всей видимости, с введением небольших количеств органического растворителя, заполняющего пустоты в структуре воды и за счет этого укрепляющего ее

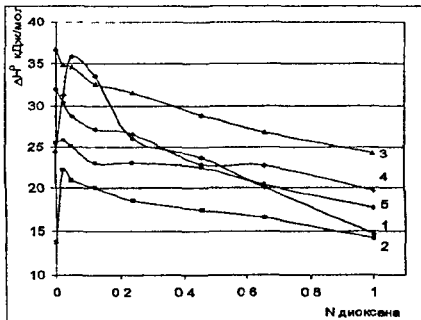


Рисунок 2 Зависимость изменения энтальпии для процесса растворения (1 - Fes, 2 - ФК-4, 3 - FcAcAc, 4 - ДАФ, 5 - acFes) от N ДО

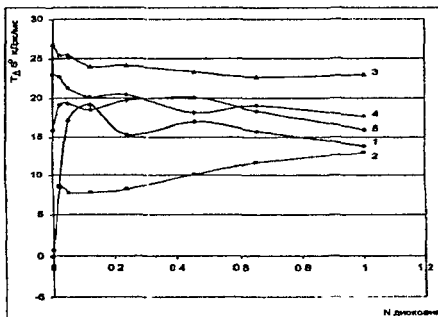


Рисунок 3 Зависимость изменения энтропии для процесса растворения (1 - Fes, 2 - ФК-4, 3 - FcAcAc, 4 - ДАФ, 5 - acFes) от N ДО

Уменьшение энергетических параметров растворения acFes по сравнению с ДАФ и FcAcAc обеспечивается большей сольватирующей способностью молекул растворителя по отношению к молекулам acFes, меньшим по размерам

Дальнейшее уменьшение ΔH^0 с ростом мольной доли ДО в составе смешанного растворителя, скорее всего, связано с разрывом связей вода-вода и образованием линейных связей между молекулами апротонного растворителя ДО и молекулами воды, что и будет облегчать образование полости в структуре смешанного растворителя, необходимой для размещения молекул Fes и его производных

Для Fes, асFes, ДАФ, FcAcAc (рис 3) изменения энтропии растворения уменьшаются с увеличением мольной доли ДО, а для ФК-4 – увеличивается Это может означать, что ФК-4 среди изученных ферроценов сольватирован в наибольшей степени, причем, преимущественно молекулами воды, а Fes, асFes, ДАФ и FcAcAc сольватированы, напротив, молекулами ДО.

С помощью уравнения Вант-Гоффа были рассчитаны изменения энтальпии (ΔH^0) растворения по температурной зависимости растворимости Fes Затем по обычным термодинамическим соотношениям были определены изменения стандартной энергии Гиббса (ΔG^0) и энтропии ($T\Delta S^0$) На рисунках 4 – 6 приведены найденные значения термодинамических функций при различных составах смешанных растворителей

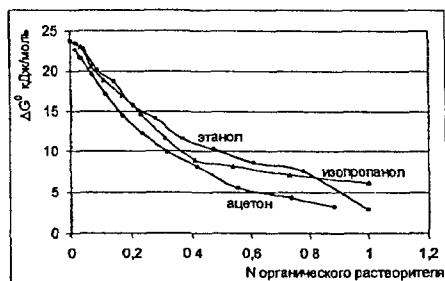


Рисунок 4 Зависимость ΔG^0 для процесса растворения Fes в водно-органических растворителях

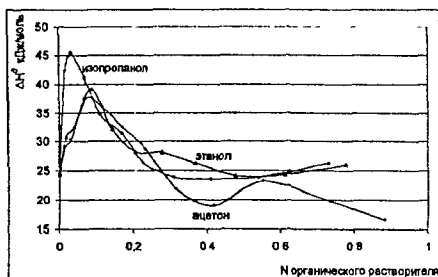


Рисунок 5 Зависимость ΔH^0 для процесса растворения Fes в водно-органических растворителях

Процесс растворения Fes сопровождался положительными изменениями ΔH^0 и $T\Delta S^0$. Изменение ΔG^0 носит монотонный характер, а энтальпийный и энтропийный вклады имеют экстремумы Подобную зависимость мы объясняем наличием трех концентрационных областей в водно-органических смесях В области малых концентраций органического компонента преобладает, так называемый, пустот-

ный механизм. Наблюдаемый максимум для смесей изопропанола, этанола, ацетона связывают с наличием полостей в структуре растворителя и, как следствие, укреплением этой структуры за счет заполнения пустот гидрофобными группами молекул растворителей. Последующее уменьшение ΔH^0 и $T\Delta S^0$ с ростом мольной доли неводного компонента, по всей видимости, следует связывать с разрывом связей вода – вода и образованием связей вода – спирт или вода – ацетон, которые имеют линейный характер, что в итоге будет облегчать образование полости в структуре смешанного растворителя для размещения молекул Fes. Здесь имеет место наличие второй концентрационной области.

Второй максимум для ацетона наблюдается в значениях обеих термодинамических функций при 0.55 м д ацетона, где преобладающей в составе смешанного растворителя становится структура ацетона, т.е. пустотный и смешанный механизмы сменяются сольватационным, который приводит к образованию ассоциатов.

Так же, как и в случае с *i*-пропиловым спиртом, изучалась растворимость Fes в области низких концентраций ацетона (0.003 – 0.01 м д). На рисунке 7 отражена зависимость логарифма растворимости Fes от мольной доли ацетона.

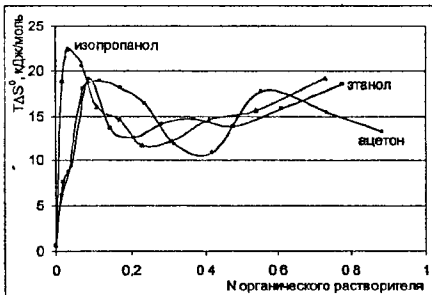


Рисунок 6 Зависимость $T\Delta S^0$ для процесса растворения ферроцена в водно-органических растворителях

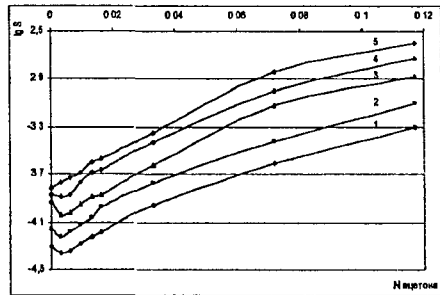


Рисунок 7 Растворимость Fes при низких содержаниях (N) ацетона (1 – 15°C, 2 – 25°C, 3 – 35°C, 4 – 45°C, 5 – 50°C)

Аналогично поведению Fes в *i*-пропиловом спирте, прослеживается закономерность изменения растворимости Fes с ростом температуры. При относительно низких температурах (15 – 35)°C добавление небольшого количества ацетона ведет к локальному уменьшению растворимости Fes в системе. Постепенно с ростом N ацетона увеличивается растворимость Fes. Дальнейшее повышение температуры ликвидирует это явление. Возможно, в этой концентрационной области происхо-

дит уплотнение структуры воды за счет заполнения пустот молекулами органического компонента и усиление межмолекулярного взаимодействия с образованием ассоциатов переменного состава. При увеличении температуры разрушается структура воды, уменьшается вклад пустотного механизма и растет роль сольватационного вклада

Как отмечалось ранее, окислительно-восстановительные (ОВ) свойства Fes и его производных во многом определяют стабильность различных композиций, систем с участием Fes по отношению к кислороду воздуха, возможность использования ферроценовых производных как аналитических реагентов в растворителях различной природы (что нашло свое место в ферроценометрии). Потенциометрическим методом с использованием электрода (2) были измерены значения редокс-потенциалов при переменной концентрации соли ферроцена и при различных концентрациях электролитов (хлоридов, иодидов лития, натрия, калия, перхлоратов лития и натрия) и фиксированных составах СР (вода-этанол, вода-изопропанол, вода-ацетон) В качестве примера на рисунке 8 приведена такая линейная зависимость ($E_{\text{изм}} - \lg[\text{Fes}^+]$) Значения $E_{\text{изм}}$ на оси ординат представляет собой стандартный электродный потенциал (E^\ominus) для конкретного солевого состава и фиксированной концентрации СР

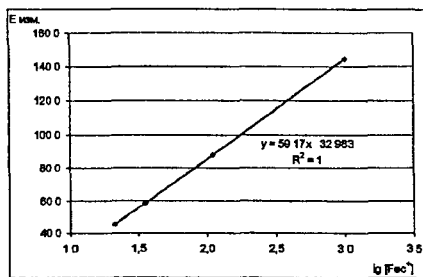


Рисунок 8 Зависимость $E_{\text{изм}}$ от $-\lg[\text{Fes}^+]$

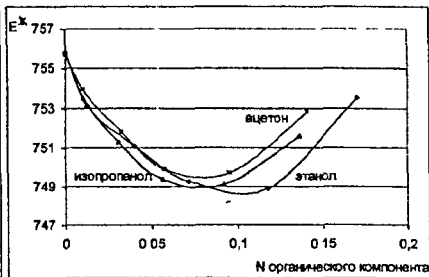


Рисунок 9 Зависимость E^x от N неводного растворителя

Величины E^\ominus экстраполировали по уравнению Васильева В П на нулевую ионную силу с получением стандартных электродных потенциалов E^x , соответствующих нулевой ионной силе и определенному составу СР (рис 9) До содержания этанола, изопропанола и ацетона, равных $\sim 0,095$ м.д. значения E^x практически не зависят от природы корастворителя, но уменьшаются с ростом N При N больше

0,095 ВВ потенциалы дифференцируются и увеличиваются с ростом N (причем в большей степени в системе вода-ацетон, в меньшей – вода-этанол). Отметим, что значения $E^{\#}$ в чистой воде (а это E^0 – стандартный электродный потенциал) неплохо согласуются с литературными данными

Далее по данным о E^0 при разных концентрациях одного и того же электролита (при фиксированном составе СР) рассчитывали так называемые единые коэффициенты активности Fec^+ ($\lg \gamma_{Fec^+}$) (рис 10). Эти зависимости имеют традиционный вид (для 1-1 электролитов), сначала уменьшаются (вклад электростатических взаимодействий), проходят минимум и далее либо возрастают, либо медленно уменьшаются. Обычно второй тип зависимости связывают с образованием ассоциатов в растворе, в данном случае катиона ферроцена с иодид- и перхлорат-анионами

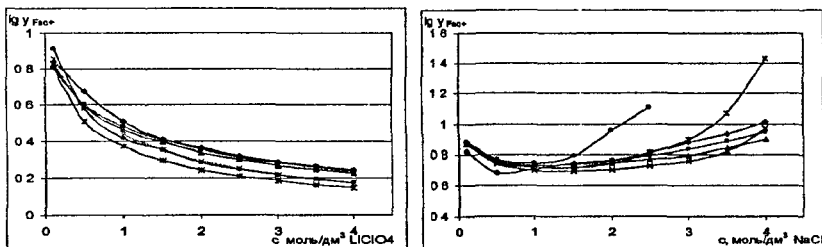


Рисунок 10 Зависимость коэффициентов активности γ_{Fec^+} от концентрации фоновго электролита c , моль/дм³

По соотношению (5) рассчитали ступенчатые константы ассоциации (табл 5), используя \varnothing . Расчет констант показал, что ассоциация Fec^+ с I^- и ClO_4^- в водно-этанольных, водно-изопропанольных и в водно-ацетоновых смешанных растворителях описывается двумя константами K_1 и K_2 . Причем, по нашему мнению, величина K_2 отражает эффект изменения коэффициентов активности (вторичный эффект неидеальности водно-органических солевых растворов). Наблюдаются практически постоянные значения K_2 , не зависящие от N , для $LiClO_4$ и KI в изученных смешанных растворителях для солей, у которых катион и анион одинаково влияют на структуру воды. В то же время прослеживается зависимость K_2 от N для LiI и NaI . Для всех фоновых солей наблюдается увеличение значений величины K_1 с ростом мольной доли органического компонента в смешанных растворителях

С целью выяснения природы образующихся ассоциатов иона Fe^{3+} с различными анионами были построены зависимости $\lg K_{\text{асс}}$ от величины, обратной ϵ смешанного растворителя. Оказалось, что эти зависимости

удовлетворительно линейны с $R^2 = 0.91-0.93$. При этом для каждого фонового электролита наблюдали отдельные линейные корреляции (рис. 11). Например, для ассоциатов $\text{Fe}^{3+}\Gamma^-$ на фоне NaI и KI отдельные зависимости, так же как и для $\text{Fe}^{3+}\text{ClO}_4^-$ на фоне LiClO_4 и NaClO_4 .

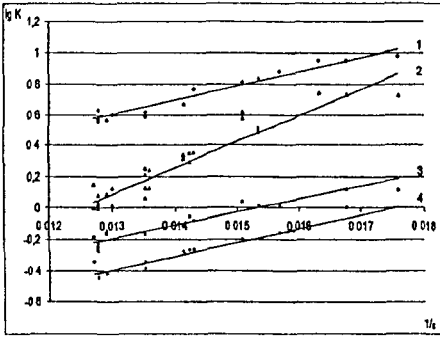


Рисунок 11 Зависимость $\lg K_{\text{асс}}$ от $1/\epsilon$ (1 — $\text{Fe}^{3+}\Gamma^-$ на фоне KI , 2 — $\text{Fe}^{3+}\Gamma^-$ на фоне NaI , 3 — $\text{Fe}^{3+}\text{ClO}_4^-$ на фоне NaClO_4 , 4 — $\text{Fe}^{3+}\text{ClO}_4^-$ на фоне LiClO_4)

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1 На основе полученных данных о политермической растворимости Fe^{3+} в неводных растворителях рассчитаны термодинамические параметры растворения, обсужден характер их изменения с учетом особенностей природы растворителя. Показано, что Fe^{3+} , имеющий ароматический характер, более всего растворим в ароматических углеводородах и менее всего — в воде.

2 По растворимости Fe^{3+} и четырех его производных в 1,4-диоксане при разных температурах рассчитаны изменения энтальпии и энтропии при их растворении. Показано, что растворимость ферроцена и его кислородсодержащих производных определяется диэлектрической проницаемостью растворителя и количеством полярных заместителей в молекулах производных Fe^{3+} .

3 В рамках теории масштабных частиц рассчитана энергия образования полости при растворении Fe^{3+} в изученных растворителях (всего 13). Относительно низкое значение R^2 предполагает влияние неучтенных факторов, а высокое значение R^2 — правильность выбора физико-химических свойств растворителей (молярный объем, показатель преломления и ϵ), а также диаметров молекул растворителя и растворенного вещества.

4 С помощью данных о политермической растворимости ферроцена в смешанных водно-(1,4-диоксановых, -этанольных, -i-пропанольных и -ацетоно-

вых) растворителях в широком диапазоне температур и концентраций органического компонента установлено наличие трех концентрационных областей для водно-органических систем. Для каждой концентрационной области характерны определенные механизмы образования раствора: пустотный, пустотно-сольватационный и сольватационный механизмы.

5 Прослежена закономерность растворения ферроцена в водно-ацетоновом и водно-изопропиловом растворителях в области низких концентраций неводного компонента. Обсужден механизм уплотнения структуры воды в этой концентрационной области за счет заполнения пустот молекулами органического растворителя и усиление межмолекулярного взаимодействия с образованием ассоциатов переменного состава. При увеличении температуры разрушается структура воды, уменьшается вклад пустотного механизма, растет роль сольватационного вклада, что приводит к увеличению растворимости.

6 Рассчитаны стандартные значения единичных коэффициентов активности йодида ферроцена $\gamma_{\pm}(\text{FeCl})$ в водно-(этанольных, -1-пропанольных и -ацетоновых) растворителях различного солевого состава. Подтверждено, что значения γ_{\pm} , определенных на фоне солей щелочных металлов уменьшаются в ряду катионов $\text{M}^+ \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$.

7 Расчет констант ассоциации FeCl^+ с анионами солевого фона показал, что ассоциация FeCl^+ с I^- и ClO_4^- в водно-(этанольных, -1-пропанольных и -ацетоновых) СР описывается двумя константами K_1 и K_2 . Для всех фоновых солей наблюдалось увеличение значений величины K_1 с ростом N органического компонента.

8 Выяснено, что образующиеся ассоциаты иона FeCl^+ с различными анионами солевого фона имеют электростатическую природу, вследствие удовлетворительной линейной корреляции $\lg K$ от величины, обратной ϵ СР.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1 Федоров, В. А. Сопоставление восстановительных свойств ферроцена и ферроценилкарбинолов в водно-органических растворителях [Текст] / В. А. Федоров, А. В. Гавва, А. М. Робов, Г. А. Дмитренко // Межд. конф. «Теория и практика процессов сольватации и комплексообразования в смешанных растворителях» г. Красноярск, 1996 г. – С. 136.

2 Федоров, В. А. Комплексообразование катиона ферроцена с некоторыми ацидологандами в смешанных водно-изопропанольных растворителях [Текст] / В. А. Федоров, А. В. Гавва, В. Д. Матвеев, Сиб. гос. технол. ун-т - Красноярск, 1998 – 12 с. – Библиогр.: 21 назв. – Деп. в ВИНТИ 16.12.98, № 3723-В98.

3 Федоров, В А Эмпирические корреляции между термодинамическими параметрами растворения ферроцена и некоторых его кислородсодержащих производных в органических и смешанных водно-органических растворителях [Текст]/ В Д Матвеев, А. В. Гавва, В А Федоров, Сиб. гос технол ун-т - Красноярск, 1999 – 12с. – Библиогр 8 назв – Деп в ВИНТИ 06 09 99, № 2781-В99

4 Матвеев, В. Д Зависимость единых коэффициентов активности иодида ферроцена в водных и в смешанных водно-изопропанольных растворителях от природы солевого фона [Текст]/ В Д Матвеев, А. В.Гавва, В А.Федоров // Журнал общей химии –1999. – Т 69. – Вып.5 – С 762 – 766.

5 Матвеев, В Д. Политермическая зависимость растворимости ферроцена и некоторых его кислородсодержащих производных в смешанных водно-диоксановых растворителях [Текст]/ В Д Матвеев, А. В. Гавва // Химия и химическая технологии: Сборник научных трудов факультета полимерных композиций и топлива. Красноярск: СибГТУ –1999.–С.16– 23.

6 Федоров, В. А Учет эффектов среды при процессах комплексообразования в водно-солевых средах [Текст]/ В А Федоров, А. В.Гавва и др // «XIX Всерос Чугаевское совещание по химии компл. соединений», Иваново, 1999г – С 45

7 Фабинский, П В Термодинамика растворения ферроцена и ряда его производных в смешанных водно-органических растворителях [Текст]/ П В.Фабинский, А. В. Гавва, А В Захаренко и др // VIII Межд конф «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», г Иваново, 2001г – С 286

8 Гавва, А.В Коэффициенты активности иодида ферроцена в солевых водно-органических растворах [Текст]/ А.В Гавва, В Д Матвеев, В А Федоров, Н П Самсонова // Журнал общей химии. –2002 – Т.72 – Вып 6 – С 938 – 943

9 Исаев, М И Сольватационные эффекты ферроцена и некоторых его производных в различных средах [Текст] / М И Исаев, А. В. Тарасова, Е В Тетенкова, П В. Фабинский и др // IX Межд конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», г. Плес, 2004 г – С 405-406

10 Тарасова, А. В. Растворимость ферроцена и диметилферроценилкарбинола в органических растворителях [Текст] / А. В Тарасова, Е. В Тетенкова, П В Фабинский, В А.Федоров // Известия ВУЗов «Химия и химическая технология» – 2005 – Т.48.–Вып 8.–С. 12 – 14.

11 Тарасова, А. В. Растворимость ферроцена в водно-ацетоновых растворителях [Текст]/А.В.Тарасова, В.А.Федоров, В И Шальгина // Всерос симпозиум «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах», Красноярск, 2006 г. – С 77-79

*Сдано в производство 12 04 07
Формат 60x84 1/16 Усл печ л 1,25
Изд № 6-07 Заказ № 2038 Тираж 100 экз*

*Редакционно-издательский центр СибГТУ
660049, г Красноярск, пр Мира, 82*