

УДК 541.8+541.49

ХИМИЯ

М. А. ТРОФИМОВ, П. К. ЛЕОНТЬЕВСКАЯ, А. А. ПЕНДИН,
академик Б. П. НИКОЛЬСКИЙ

ЖИДКИЕ ЭЛЕКТРОНО-ИОНООБМЕННИКИ НА ОСНОВЕ АЛКИЛПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

Жидкие электроно-ионообменники (редокситы) в восстановленной форме были получены растворением алкилпроизводного ферроцена в растворителях: октиловом, нониловом и дециловом спиртах и трибутилфосфате ⁽¹⁾. Окисленная форма редоксита может быть получена двумя способами. Первый из них заключается в гетерогенном окислении восстановленной формы редоксита водными растворами окислителей ($K_2Cr_2O_7$, $Fe(ClO_3)_3$). Второй — в растворении в органическом растворителе перхлоратных солей производных ферриценния.

Для получения перхлоратных солей алкилпроизводных ферриценния с радикалами, содержащими от 4 до 16 атомов углерода, соответствующие алкилпроизводные ферроцена эмульгировались в 0,5 *M* водном растворе $HClO_4$, который содержит перхлорат трехвалентного железа. Количественное окисление производного ферроцена и выделение в твердую фазу перхлоратов ферриценния происходило за 2—3 часа. С целью ускорения окисления допустимо добавление в реакционную смесь гептана. Описанным способом выделены кристаллические перхлораты диэтил-, монооктил-, диизоамил- и диизооктилферриценния. Состав солей был подтвержден спектрофотометрическими и редоксметрическими определениями. Полученные соли хорошо растворимы в ацетоне, эфире, предельных спиртах, нитробензоле, трибутилфосфате. Растворимость в воде существенно зависит от числа углеродных атомов в боковой цепи замещенного ядра. Так, растворимость $(C_2H_5)_2FeClO_4$ в 0,5 *M* $HClO_4$ порядка 0,01 мол/л. Перхлорат диизооктилферриценния настолько мало растворим в воде, что определить спектрофотометрически величину растворимости этой соли не удалось.

Характерной особенностью коэффициентов распределения ($D = C(o) / C(v)$) солей $RFecClO_4$ (R — алкильный радикал) в системе органический растворитель — водные растворы 3 *N* $HClO_4$ является их рост по мере увеличения числа атомов углерода в алкильном радикале (рис. 1). Поэтому при получении жидких редокситов нами использовались алкилферроцены, имеющие 8 и более атомов углерода в алкильном радикале.

Максимальная величина окислительно-восстановительной емкости разработанных электроно-ионообменных материалов определяется растворимостью солей производных ферриценния в органической фазе. Для редоксита на основе монооктилферроцена и октилового спирта емкость составляет ~1 мг-экв/г. Существенно, что изменение емкости редоксита при проведении последовательных циклов окисления — восстановления происходит исключительно в результате вымывания $RFecClO_4$ из органической фазы в водную. Емкость жидкого редоксита на основе диизооктилферроцена и органических спиртов при равенстве объемов обеих фаз остается практически постоянной с точностью 5% при проведении более 10 циклов окисления-восстановления.

Окислительные потенциалы полученных редокситов (окислительные потенциалы гетерогенной системы редоксит — раствор) сложным образом зависят от состава водной фазы. Последнее связано с тем, что окислительные-восстановительные процессы в системе сопряжены с процессами ионно-

го обмена и комплексообразования ферриценильных ядер с анионами фонового электролита. В частности, экспериментальные зависимости формальных окислительных потенциалов ⁽²⁾ от средней активности хлорной кислоты в водной фазе (рис. 2) могут быть объяснены образованием в органическом растворителе комплексных частиц состава $[RFeClO_4]$ и $[RFe(ClO_4)_2]^-$.

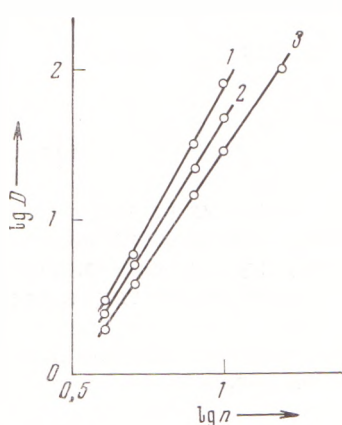


Рис. 1

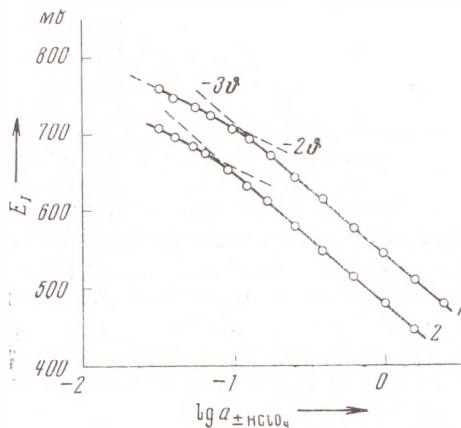
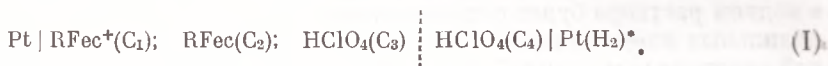


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость логарифма коэффициента распределения (D) алкилферрицинов в системе органический растворитель — водный раствор 3 N $HClO_4$ от логарифма числа углеродных атомов (n) в радикалах алкилпроизводного ферроцена. 1 — октиловый спирт, 2 — нониловый спирт, 3 — дециловый спирт

Рис. 2. Зависимость э.д.с. гальванического элемента (E_I) от логарифма средней активности хлорной кислоты в водной фазе для жидких редоксов на основе диизооктилферроцена — перхлората диизооктилферриция и октилового спирта (1) и ТБФ (2) ($C_{RFe} = C_{RFe^{+}} = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л)

Определение окислительных потенциалов проводилось путем измерения э.д.с. гальванических элементов



При равновесии выражение для потенциала индифферентного электрода в органической фазе имеет вид

$$\varphi = \varphi^0 + \vartheta \lg \frac{a_{RFe^{+}(o)}}{a_{RFe(o)}}, \quad (1)$$

где φ^0 — стандартный окислительный потенциал системы в органическом растворителе, находящейся в равновесии с водным раствором данного состава, a_{RFe} ; $a_{RFe^{+}}$ — активности алкилферроцена и алкилферриция.

$$\vartheta = 2,3 \frac{RT}{F} \approx 59 \text{ мв (при } 25^\circ \text{)}.$$

Поскольку в условиях окислительно-восстановительного равновесия электрохимические потенциалы ионов водорода в органической и в водной фазах равны, для потенциала водородного электрода можно записать выражение

$$\varphi = \varphi^0 + \vartheta \lg a_{H^{+}(o)}, \quad (2)$$

здесь φ^0 — стандартный потенциал водородного электрода в органической фазе.

* В качестве водородного электрода использовался стеклянный электрод с водородной функцией и известным значением стандартного потенциала.

Э.д.с. элемента I равна

$$E_I = (\varphi^0 - \varphi^0) + \vartheta \lg \frac{a_{\text{RFec}^+(o)}}{a_{\text{RFec}(o)} a_{\text{H}^+(o)}}. \quad (3)$$

Учитывая возможное ⁽³⁾ комплексообразование ферриценильного ядра с перхлорат-анионом по первой и второй ступени, уравнение (3) преобразовываем к виду

$$E_I = \varphi^0 - \varphi^{0'} + \vartheta \lg \frac{C_{\text{RFec}^+(o)}}{C_{\text{RFec}(o)}} - \vartheta \lg \left[\frac{y_{\text{RFec}(o)}}{y_{\text{RFec}^+(o)}} a_{\text{H}^+(o)} + \right. \\ \left. + K_1 \frac{y_{\text{RFec}(o)}}{y_{\text{RFecClO}_4(o)}} a_{\text{ClO}_4^-(o)} a_{\text{H}^+(o)} + K_1 K_2 \frac{y_{\text{RFec}(o)}}{y_{\text{RFec}(\text{ClO}_4)_2^-(o)}} a_{\text{ClO}_4^-(o)}^2 a_{\text{H}^+(o)} \right], \quad (4)$$

где $C_{\text{RFec}^+(o)}$ — суммарная концентрация ферриценильных частиц в фазе редоксита; K_1 и K_2 — термодинамические константы образования комплексов $[\text{RFecClO}_4]$ и $[\text{RFec}(\text{ClO}_4)_2]^-$; y_{RFec} ; y_{RFec^+} ; y_{RFecClO_4} ; $y_{\text{RFec}(\text{ClO}_4)_2^-}$ — концентрационные коэффициенты активности соответствующих частиц в органической фазе.

Выбирая для хлорной кислоты одно стандартное состояние как в случае органической фазы, так и водной, записываем равенство

$$a_{\text{ClO}_4^-(o)} = a_{\pm \text{HClO}_4(\text{в})} / a_{\text{H}^+(o)}; \quad (5)$$

здесь $a_{\pm \text{HClO}_4(\text{в})}$ — средняя активность хлорной кислоты в водной фазе.

С учетом (5) уравнение (4) примет вид

$$E_I = \varphi^0 + \vartheta \lg \frac{C_{\text{RFec}^+(o)}}{C_{\text{RFec}(o)}} - \vartheta \lg \left[\frac{y_{\text{RFec}(o)}}{y_{\text{RFec}^+(o)}} a_{\text{H}^+(o)} + \right. \\ \left. + K_1 \frac{y_{\text{RFec}(o)}}{y_{\text{RFecClO}_4(o)}} a_{\pm \text{HClO}_4(\text{в})}^2 + K_1 K_2 \frac{y_{\text{RFec}(o)}}{y_{\text{RFec}(\text{ClO}_4)_2^-(o)}} \frac{a_{\pm \text{HClO}_4(\text{в})}^4}{a_{\text{H}^+(o)}} \right]. \quad (6)$$

Анализируя полученное выражение, можно показать, что конкретный вид зависимости E_I от логарифма средней активности хлорной кислоты в водном растворе будет определяться соотношением концентраций ферриценильных ядер и хлорной кислоты в органической фазе, а также величиной констант комплексообразования.

При условии, что в органической фазе RFecClO_4 достаточно диссоциирован и $C_{\text{RFecClO}_4(o)} \gg C_{\text{HClO}_4(o)}$ (а), активность ClO_4^- -аниона в редоксите является величиной постоянной * и, следовательно:

$$a_{\pm \text{HClO}_4(\text{в})} = a_{\text{H}^+(o)} a_{\text{ClO}_4^-(o)} = a_{\text{H}^+(o)} K, \quad (7)$$

$$a_{\text{H}^+(o)} = a_{\pm \text{HClO}_4(\text{в})} / K,$$

где $K = a_{\text{ClO}_4^-(o)}$. Тогда величина $dE_I / d \lg a_{\pm \text{HClO}_4(\text{в})}$ постоянна во всем интервале изменения концентрации хлорной кислоты в водной фазе при условии (а) и равна -2ϑ . Определение комплексных форм существования ферриценильных ядер в этом случае невозможно. Если $C_{\text{HClO}_4(o)} \gg C_{\text{RFecClO}_4(o)}$ (б), то допустимо представление о том, что

$$a_{\text{H}^+} = a_{\text{ClO}_4^-} = a_{\pm \text{HClO}_4}. \quad (8)$$

Из уравнений (6) и (8) следует, что условию доминирования RFec^+ , $[\text{RFecClO}_4]$ или $[\text{RFec}(\text{ClO}_4)_2]^-$ в фазе редоксита будут соответствовать значения $dE_I / d \lg a_{\pm \text{HClO}_4(\text{в})}$, равные $-\vartheta$, -2ϑ , -3ϑ соответственно. На экспериментальных зависимостях $E_I - \lg a_{\pm \text{HClO}_4(\text{в})}$ наблюдаются линейные участки с угловыми коэффициентами -2ϑ в интервале концентраций

* Этот случай аналогичен случаю твердых ионообменников, когда концентрация необменносорбированного электролита пренебрежимо мала.

Таблица 1

	(C ₈ H ₁₇) ₂ Feс				(C ₈ H ₁₇) ₂ Feс в дециловом спирте	C ₈ H ₁₇ Feс в дециловом спирте
	в ТБФ	в октиловом спирте	в нониловом спирте	в дециловом спирте		
Φ _ф ⁰ , мВ	470 ± 3	545 ± 3	560 ± 3	570 ± 3	565 ± 3	565 ± 3

НClO₄(в) ~ 0,1–0,4 мол/л (lg $a_{\pm\text{HClO}_4(\text{в})}$ ~ от –1,4 до –0,8) и –3φ при C_{HClO₄(в)} ~ от 0,5 до 3 мол/л (lg $a_{\pm\text{HClO}_4}$ ~ от –0,6 до 0,3). Полученные результаты подтверждают представление о том, что образуются ассоциаты [RFeсClO₄] и [RFeс(ClO₄)₂][–] не только в водной (³), но и в органической фазе.

В табл. 1 приводятся значения формальных окислительных потенциалов исследованных редокситов при $a_{\pm\text{HClO}_4(\text{в})} = 1$, отнесенные к стандартному водородному электроду. Из приведенных данных видно, что величина потенциала редоксита почти не зависит от числа углеродных атомов в алкильном радикале и уменьшается при переходе от спиртовых растворов к ТБФ.

В заключение мы благодарны Т. П. Вишняковой и Т. А. Соколинской за предоставленные алкилферроцены.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
12 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. П. Никольский, П. К. Леонтьевская и др., Авт. заявка № 1629446/23–26, 1971. ² Д. Батлер, Ионные равновесия в растворах, 1973. ³ Т. И. Львова, А. А. Пендин, Б. П. Никольский, ДАН, 176, № 3, 586 (1967).