Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1 (2014 7) 134-138
~ ~ ~

УДК 536.66:541.8

Политермическая растворимость ферроценилкарбоновой и ферроценилдикарбоновой кислот в воде

А.А. Червов[а]*, П.В. Фабинский[а], Н.В. Гавголенко[б], В.А. Федоров[а]

[а] *Сибирский государственный технологический университет, Россия, 660049, Красноярск, пр. Мира, 82*

[б] *Сибирский федеральный университет, Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Received 15.03.2012, received in revised form 28.11.2012, accepted 15.12.2013

Изучена политермическая растворимость ферроценилкарбоновой и ферроценилдикарбоновой кислот в воде. По температурной зависимости растворимости рассчитаны термодинамические параметры процесса растворения для обеих кислот.

Ключевые слова: растворимость, ферроценилкарбоновая и ферроценилдикарбоновая кислоты.

Введение

Растворимость является одной из важнейших физико-химических характеристик химического соединения. Знание растворимости, её температурной зависимости позволяет быстро и эффективно выделять вещество из раствора, проводить его очистку от примесей, вести аналитическое определение и т.д. Кроме того данные по растворимости служат одним из основных параметров, которые лежат в основе построения теоретических представлений о растворах. Важность изучения физико-химических свойств ферроцена и его кислородсодержащих производных, включая политермы растворимости, определяется широким применением данных соединений в различных областях человеческой деятельности. В ряде наших работ [1, 2, 3, 4] была изучена политермическая растворимость ферроцена и ряда его кислородсодержащих производных (гидроксо-, ацетил-, ацетилацетонато-) в воде и в смешанных водно-органических растворителях. В литературе же отсутствуют прецизионные данные по растворимости карбоксильных производных ферроценового ряда в зависимости как от температуры, так и природы растворителя. Поэтому целью настоящего исследования являлось установление закономерно-

© Siberian Federal University. All rights reserved
* Corresponding author E-mail address: anton-chervov@mail.ru

стей в растворимости кислородсодержащих производных ферроцена в воде, оценить характер изменения с термодинамических позиций.

Экспериментальная часть

Ферроценилкарбоновая (ФКК) и ферроценилдикарбоновая (ФДКК) кислоты были получены и очищены по известным методикам [5]. Водные растворы ФКК и ФДКК готовили на бидистиллированной воде. Для определения растворимости использовали метод изотермического насыщения растворов [6]. Изотермические условия при насыщении растворов задавалось режимом работы шейкера, совмещенного с термостатом и водяной баней и контролировалось с помощью ртутного термометра (± 0,2 °С). Истинное равновесие процесса растворения устанавливалось в течение нескольких часов (до 5-6 часов). Подход к равновесию осуществляли как со стороны низких температур, так и со стороны более высоких температур, при этом получали сходящиеся в пределах ошибок определения результаты. Каждый опыт проводили, как минимум, в трех параллелях.

Растворимость ФКК и ФДКК в воде определяли спектрофотометрическим методом. Все измерения оптической плотности растворов были проведены на спектрофотометре СФ-26 с толщиной светопоглощающего слоя 1 см. Калибровку, пробоотбор, приготовление фотометрируемых растворов и измерения осуществляли при тщательном контроле воспроизводимости. Определение концентрации растворов осуществляли по методике, описанной в работе [7].

Обсуждение результатов

Температуры плавления кислот (ФКК – 210 °С, ФДКК – 300 °С) соответствуют литературным данным [5]. Для дополнительной идентификации были сняты электронные спектры поглощения (рис. 1). При длинах волн в видимой области спектра, соответствующих максимуму поглощения для ФКК – 440 нм, а для ФДКК – 470 нм были построены калибровочные графики для определения растворимости.

Следует отметить, что растворы обеих кислот обладают светочувствительностью, поэтому колбы, в которых определяли растворимость, предохраняли от действия света. В связи с высокой степенью светочувствительности ФДКК при температурах выше 25 °С растворимость данного соединения была определена только до этой температуры. Опытные данные по растворимости приведены в табл. 1.

Увеличение растворимости при переходе от ферроцена к его изученным кислотам, конечно, связано с появлением одной (ФКК) или двух (ФДКК) карбоксильных групп и участием их в образовании водородных связей с молекулами воды. Растворимость изученных кислот в воде находится по численным значениям между гидроксильными и β-дикарбонильными производными ферроцена. Это можно объяснить, с одной стороны, увеличением полярности карбоксильной группы по сравнению с гидроксильной заместителя в ферроценовом кольце, а, с другой стороны, меньшим объемом молекул карбоксильных производных по сравнению с β-дикарбонильными соединениями ферроцена.

При всех температурах растворимость ФКК больше, чем ФДКК. С увеличением температуры растворимость обеих кислот увеличивается, что свидетельствует об эндотермичности процессов их растворения.

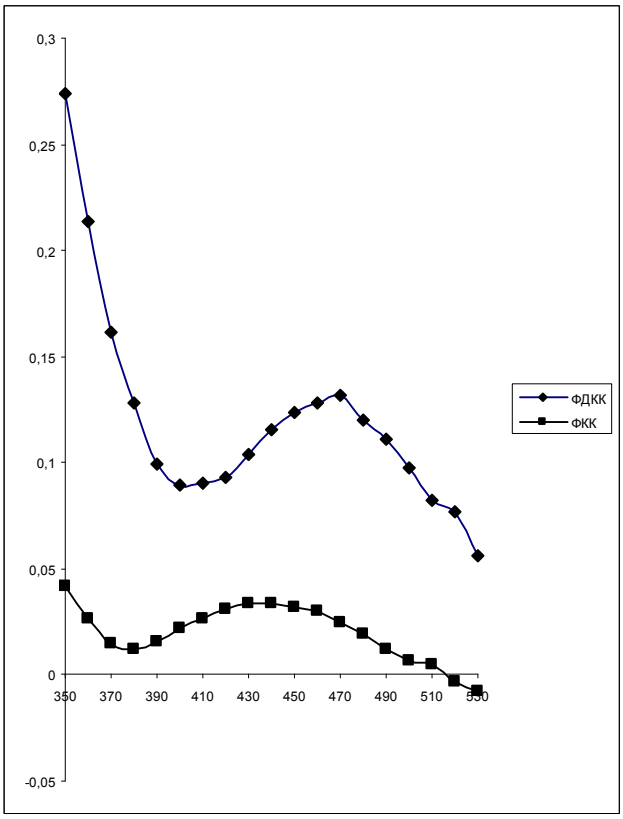

Рис. 1. УФ спектры поглощения ФКК и ФДКК в воде

Таблица 1**.** Данные по растворимости ФКК и ФДКК в воде при различных температурах

ФКК		ФДКК	
t, C°	растворимость, -lgS±0,02	t, C°	растворимость, -lgS±0,01
15	3,07	10	3,74
20	2,97	12,5	3,70
25	2,92	15	3,66
30	2,89	17,5	3,62
35	2,83	20	3,58
40	2,71	25	3,52
45	2,64		

Для определения изменения энтальпии при растворении использовали уравнение изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d\lg S}{d\left(\frac{1}{\grave{O}}\right)} = -\frac{\Delta \mathrm{H}}{2{,}303R}$$

Графические зависимости логарифма растворимости (S – растворимость, моль/л) от 1/T являются линейными (рис. 2). По тангенсу угла наклона этих линейных зависимостей опреде-

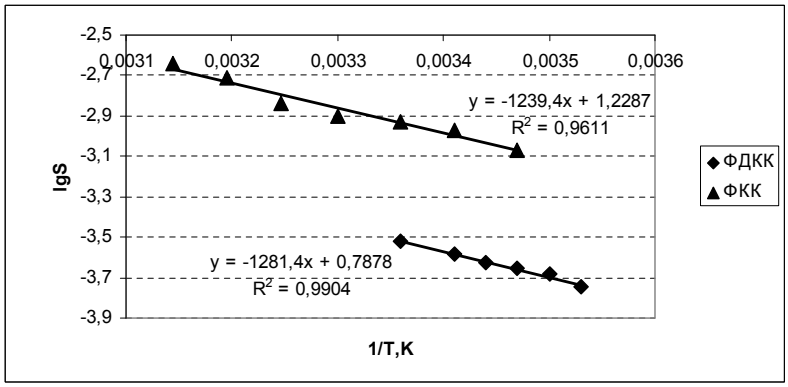

Рис. 2. Зависимость логарифма растворимости ФКК и ФДКК от обратной абсолютной температуры

Таблица 2. Термодинамические характеристики (кДж/моль) процессов растворения ферроцена и его кислот в воде

Термодинамическая характеристика	Ферроцен	ФКК	ФДКК
ΔG^o	23,6±0,4	16,7±0,2	20,1±0,2
ΔH	24,8±0,3	23,6±1,1	24,5±0,2
$T\Delta S^o$	1,2±0,7	6,9±0,7	4,5±0,2
$\Delta(\Delta G^o)$		6,9	3,5
$\Delta(\Delta H)$		1,2	0,3
$\Delta(T\Delta S^o)$		-5,7	-3,3

лены значения изменения величины энтальпии процесса растворения (ΔH). Далее по обычным термодинамическим соотношениям находили величину изменения значения стандартной свободной энергии Гиббса процесса растворения:

$$\Delta G^o = – RT \ln S^o$$

и затем изменение значения стандартной энтропии:

$$T^o\Delta S^o = \Delta H – \Delta G^o$$

Результаты расчета термодинамических функций процесса растворения ФКК и ФДКК в воде приведены в табл. 2. Увеличение растворимости при переходе от ферроцена к его карбоксильным производным обусловлено действием энтальпийного фактора, в тоже время, как энтропийный фактор при этом оказывает противоположенное действие. Для оценки «энергетических затрат» в балансе действия этих двух факторов только на введенный(е) заместитель(и) в ферроценовое кольцо определены как разности между кислотой и ферроценом и представлены в табл. 2. Незначительное возрастание экзотермического взаимодействия СООН-группы приводит к значительному понижению энтропийной составляющей в системе. Это, по-видимому, связано с вовлечением карбоксильных групп в сетку водородных связей воды и тем самым

увеличивается растворимость, структурированность возрастает, а энтропия системы понижается.

Список литературы

1. Фабинский П.В., Демьяненко Е.А., Сачивко А.В. и др. Термодинамика растворения ферроцена и некоторых ферроценилкарбинолов в воде / /Координационная химия. 1997. Т. 23. № 5. С. 366-367.

2. Сергеев Е.Е., Фабинский П.В., Федоров В.А. Термодинамика растворения ферроцена и его кислородсодержащих производных в воде // Вестник Красноярского государственного университета. Естественные науки. 2006. № 2. С. 94-96.

3. Захаренко А.В., Федоров В.А. Растворимость ацетил- и диацетилферроцена в смешанных водно-спиртовых растворителях // Ж. общей химии. 2003. Т. 73. Вып. 1. С. 74-78.

4. Сергеев Е.Е., Фабинский П.В., Федоров В.А. Температурные зависимости растворимости ацетоацетил- и 1,1'-бис-(ацетоацетил)ферроцена в смешанных водно-метанольных растворах // Ж. физической химии. 2007. Т. 81. № 7. С. 1204-1208.

5. Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И. Железоорганические соединения. Ферроцен. – М.: Наука, 1983. 554 с.

6. Экспериментальные методы химии растворов / В кн. В.А. Абросимова, В.В. Королева, В.Н. Афанасьева и др. М.: Наука. 1997. 351 с.

7. Фабинский П.В., Скворцова В.С., Федоров В.А. Термодинамика высаливания диметилферроценлкарбинола из водных растворов различных электролитов // Координационная химия. 1997. Т. 23. № 4. С. 316-320.

Polythermal Solubility of Ferrocenylcarboxylic and Ferrocenyldicarboxylic Acids in Water

Anton A. Chervov[a], Pavel V. Fabinskii[a], Nina V. Gavgolenko[b] and Vladislav A. Fedorov[a]

[a]Siberian State Technological University, 82 Mira, Krasnoyarsk, 660049, Russia

[b]Siberian Federal University, 79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia

Studied the polythermal solubility ferrocenylcarboxylic and ferrocenyldicarboxylic acids in water. The temperature dependence of the solubility calculated thermodynamic parameters of the dissolution process for both acids.

Keywords: solubility, ferrocenylcarboxylic and ferrocenyldicarboxylic acids.