

**КОЗЛОВА Мария Сергеевна**

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА**

Специальность 02.00.04 - физическая химия

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

Нижний Новгород 2003

Работа выполнена на кафедре физической химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и в лаборатории термохимии Научно - исследовательского института химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

**Научный руководитель - доктор химических наук, профессор**  
Карякин Николай Владимирович

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор  
доктор химических наук, профессор

Варущенко Раиса Михайловна  
Тюрин Юрий Михайлович

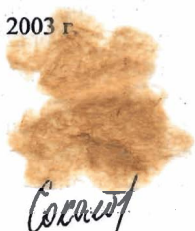
**Ведущая организация - Институт металлоорганической химии**  
им. Г.А. Разуваева РАН (г. Нижний Новгород)

Защита состоится "1" июля 2003 г. в "11" часов на заседании диссертационного совета Д 212.165.06 в Нижегородском государственном техническом университете по адресу: 603950. г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного технического университета.

Автореферат разослан "30" мая 2003 г.

Ученый секретарь  
диссертационного Совета,  
доктор химических наук



*Соколова*

Соколова Т.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Открытие в 1951 году Т. Кили и П. Посоном ферроцена - одно из самых значительных событий в химии XX века. Оно обозначило кризис традиционных представлений о строении молекул и природе химической связи и инициировало бурное развитие химии металлоорганических соединений переходных металлов. Химия ферроцена, ставшего родоначальником обширного класса сэндвичевых металлоценовых соединений, является весьма перспективным направлением современной металлоорганической химии. Ферроцен и его производные нашли широкое применение в технологиях изготовления материалов электронной техники и нелинейной оптики, присадок к топливам, термостойких и светочувствительных покрытий, каталитических систем, в биохимии, медицине, органическом синтезе.

В связи с этим в настоящее время большое внимание уделяется разработке новых путей практического применения, методик синтеза производных ферроцена и выяснению механизмов реакций с их участием.

В то же время, возможность применения в различных областях науки и техники обуславливает необходимость изучения физико-химических и, в частности, термодинамических свойств указанных веществ. Это связано с тем, что без надежных термодинамических данных невозможно проведение термодинамического анализа вновь проектируемых технологических процессов или оптимизации уже существующих. Современные методы вычислительной техники, используемые при термодинамическом анализе, позволяют уже на первых стадиях научной проработки новых технологий решать вопросы выбора оптимальных, с точки зрения выхода целевых продуктов, условий проведения процессов. И в большинстве случаев только отсутствие точных сведений об энтальпиях образования, абсолютных энтропиях и температурной зависимости теплоемкости веществ, участвующих в процессе, не позволяет провести соответствующие расчеты и таким образом сократить время и средства на разработку.

В частности, это касается и производных дициклопентадиенила железа. Только для ферроцена имеется полная информация о термодинамических свойствах в кристаллическом и газообразном состояниях. До настоящего времени термодинамика производных ферроцена практически не изучалась.

Кроме практической ценности, термодинамические данные представляют интерес и для решения задач фундаментальной химии. Они важны для развития теории химической связи и теории катализа; при рассмотрении структуры конденсированного состояния и исследовании фазовых и физических переходов, а также для проведения целенаправленного синтеза веществ с заданными свойствами и моделирования механизмов реакций.

В связи с вышеизложенным, исследование термодинамических свойств производных ферроцена (изучение теплоемкости в широкой области температуры, давления пара, параметров фазовых и физических переходов, стандартных термодинамических функций образования) является **актуальной задачей**.

Диссертация выполнена по планам научно-исследовательских работ Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-03-33055) и ЦКП «Точная калориметрия» (проект №00-03-40136).

**Основные цели работы.** Целью настоящей работы являлось изучение термодинамических свойств ряда производных ферроцена. В качестве объектов исследования выбраны этилферроцен (ЭФ), н-бутилферроцен (н-БФ), N, N-диметиламиноэтилферроцен (ДМАМФ), формилферроцен (ФФ) и ферроценилусусная кислота (ФУ).

**В задачи исследования входило:**

- экспериментальное определение температурной зависимости теплоемкости ЭФ, н-БФ, ДМАМФ, ФФ и ФУ в широкой области температуры и расчет на основе полученных данных стандартных термодинамических функций  $[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]$ ,  $S^{\circ}(T)$ ,  $[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]$  для всех изученных веществ, а также определение термодинамических параметров фазовых и физических переходов в них;
- определение стандартных термодинамических функций образования указанных соединений в конденсированном и газообразном состояниях при  $T = 298.15$  K;
- расчет термодинамических характеристик процессов диссоциации химической связи Fe-(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R) и оценка влияния природы заместителя в циклопентадиенильном кольце на прочность связи в производных ферроцена.

**Научная новизна работы.** Для решения указанных задач получен следующий оригинальный количественный материал.

Методом адиабатической вакуумной калориметрии впервые изучены температурные зависимости теплоемкостей ЭФ в области 7 - 301 K, н-БФ и ДМАМФ от 6 до 300 K, ФУ и ФФ в интервалах температуры 5 - 302 K и 60 - 301 K соответственно, определены термодинамические характеристики фазовых и физических переходов и рассчитаны стандартные термодинамические функции указанных соединений в интервале температур 0 - 300 K.

Методом калориметрии сжигания (в стационарной калориметрической бомбе) определены стандартные энтальпии сгорания изученных производных ферроцена при  $T = 298.15$  K. Рассчитаны стандартные энтропии, энтальпии и функции Гиббса образования ЭФ, н-БФ, ДМАМФ, ФФ и ФУ в конденсированном состоянии при  $T = 298.15$  K.

Эффузионным методом Кнудсена изучены температурные зависимости давления пара жидких ЭФ, н-БФ, ДМАМФ, 1, 1'-диэтилферроцена (ДЭФ) и кристаллических ФФ и ацетилферроцена (АФ), определены энтальпии их испарения и сублимации соответственно.

По данным настоящей работы и имеющимся в литературе сведениям об абсолютных энтропиях, стандартных энтальпиях образования жидкого ДЭФ и кристаллических АФ и 1, 1'-диацетилферроцена (ДАФ), давлении пара и

энтальпии сублимации ДАФ рассчитаны стандартные термодинамические функции образования ЭФ, н-БФ, ДМАМФ, ДЭФ, ФФ, АФ и ДАФ в состоянии идеального газа при  $T = 298.15 \text{ K}$ .

Установлены закономерности изменения всех изучавшихся термодинамических характеристик веществ от молярной массы заместителя в циклопентадиенильном кольце.

Вычислены средние энтальпии, энтропии и функции Гиббса диссоциации химической связи Fe-(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R) в изученных производных ферроцена, где R = -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), -C(O)H, -C(O)CH<sub>3</sub>. Оценено влияние природы заместителя в циклопентадиенильном кольце на прочность связи.

**Практическая значимость работы.** Все полученные в работе сведения о термодинамических характеристиках изученных производных ферроцена, физических и фазовых переходах в них имеют справочный характер, рекомендуются для включения в соответствующие издания и базы данных и могут быть использованы в практических расчетах технологических процессов с участием указанных веществ.

Найденная в работе зависимость абсолютных энтропий и стандартных термодинамических функций образования производных ферроцена в конденсированном и газообразном состояниях от молярной массы заместителя в циклопентадиенильном кольце дает возможность с большой долей вероятности проводить экстраполяцию термодинамических свойств в рядах ферроцен - монозамещенное производное - дизамещенное гетероанулярное производное и получать с достаточной точностью значения абсолютных энтропий и стандартных энтальпий образования неизученных производных.

Полученные в работе экспериментальные данные и сформулированные обобщения могут быть включены в качестве иллюстраций в соответствующие разделы курса физической химии.

**Апробация работы.** Основные результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях:

- Третьей конференции молодых ученых - химиков г. Нижнего Новгорода (ННГУ, Нижний Новгород, 19 - 20 мая 2000)
- Международной конференции "Металлоорганические соединения - материалы будущего тысячелетия" (III Разуваевские чтения) (Нижний Новгород, май 2000)
- Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Молодая наука - XXI веку" (Иваново, 19 - 20 апреля 2001)
- Четвертой конференции молодых ученых - химиков г. Нижнего Новгорода (Нижний Новгород, 15 - 16 мая 2001);
- Седьмой сессии молодых ученых (Нижний Новгород, 21 - 27 апреля 2002)
- Пятой конференции молодых ученых - химиков г. Нижнего Новгорода (Нижний Новгород, 14 - 15 мая 2002)
- XIV Международной конференции по химической термодинамике (Санкт - Петербург, 1 - 5 июля 2002).

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 5 статей в «Журнале физической химии» и тезисы 9 докладов на международных, всероссийских и региональных и конференциях.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, приложения и списка цитируемой литературы (264 ссылки). Работа содержит 182 страницы машинописного текста, включая 44 рисунка и 74 таблицы, в которых представлены экспериментальные значения теплоемкостей, термодинамические функции (в области 0 - 300 К), результаты опытов по определению энтальпии сгорания, стандартные термодинамические функции образования изученных производных ферроцена. Приложение к работе включает 3 таблицы, в которых приводятся абсолютные энтропии и стандартные энтальпии образования некоторых веществ при  $T = 298.15$  К (литературные данные).

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность выполнения работы, формулируются цели и задачи исследования и дается ее общая характеристика.

### ГЛАВА I. ФЕРРОЦЕН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

В главе представлены имеющиеся в настоящее время литературные данные по физико-химическим свойствам производных ферроцена.

Рассмотрено электронное строение, молекулярная и кристаллическая структура; проведен обзор работ, посвященных спектроскопическим исследованиям, изучению электрических, магнитных и др. свойств. Представлены и проанализированы сведения по термодинамическим свойствам (давление пара и энтальпия парообразования, теплоемкость и термодинамические характеристики фазовых и физических переходов, стандартные энтальпии сгорания и стандартные термодинамические функции образования в конденсированном и газообразном состояниях) ферроцена и его производных. Кроме того, приведены результаты теоретических исследований, а также информация о методах синтеза и химических свойствах указанного класса веществ.

Особо отмечено, что до настоящего времени термодинамика производных ферроцена практически не изучалась и необходимо проведение систематического исследования их термодинамических свойств.

### Глава II. АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ. ПРЕПАРАТЫ

**2. 1. Калориметрические установки для измерений теплоемкости в области 5 - 310 К.** Для изучения температурной зависимости теплоемкости веществ в области 5 - 300 К, температур и энтальпий фазовых и физических превращений использовали вакуумные адиабатические калориметры сконструированные и изготовленные в учреждениях Госстандарта СССР и РФ.

Калориметрическая установка конструкции Харьковского физико-технического института низких температур представляла собой адиабатический вакуумный калориметр с автоматической системой поддержания адиабатических условий. Калориметрическая ампула - платиновый цилинд-



рический сосуд объемом  $7.5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ . Для измерения температуры использовали германиевый (в области 5 - 15 К) и платиновый (15 - 300 К) термометры сопротивления, изготовленные и откалиброванные в НИИФТРИ Комитета стандартов СССР. Адиабатические условия создавались и поддерживались автоматически с помощью двух тепловых экранов. В электрических схемах, применявшихся для измерения падения напряжения и силы тока в нагревателе ампулы, а также сопротивления термометров, использовали высокоточные потенциометры, магазины сопротивлений и эталонные катушки сопротивлений. Время пропускания тока через нагреватель ампулы измеряли печатающим хронографом с точностью 0.002 с.

Исследуемое вещество помещали в калориметрическую ампулу переливанием через медный, позолоченный с внутренней стороны штуцер, либо насыпали в ампулу в виде спрессованных кусочков. Теплоемкость изучаемых образцов составляла около 40 - 80 % от суммарной теплоемкости ампулы с веществом. При расчетах вводились необходимые поправки на теплоемкость меди, сплава Вуда и гелия с учетом различия массы их при определении теплоемкости веществ и энергетического эквивалента калориметра. Теплоемкость измеряли сериями по 3 - 11 точек. Подъем температуры в опыте был не более 3.5 - 4 К, поэтому поправок на кривизну функции  $C_p = f(T)$  не вводили.

**Теплофизическая установка БКТ-3.07** (АОЗТ «Термис», г. Москва) представляла собой полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр с дискретным вводом энергии.

Калориметрическая ампула тонкостенный цилиндрический сосуд из титана объемом  $1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  и массой  $1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ . Температуру ампулы с веществом измеряли железо-родиевым термометром сопротивления ТСЖРН-3. Разность температур между ампулой и адиабатическим экраном контролировалась четырехспайной медь-железо-хромелевой дифференциальной термопарой. Все операции по управлению измерениями выполнялись компьютерно-измерительной системой.

Энергетический эквивалент калориметрических установок определяли путем измерения теплоемкости пустой ампулы, заполненной газообразным гелием. Для проверки методики измерений теплоемкости и калибровки калориметров на величину систематической ошибки была измерена теплоемкость эталонной бензойной кислоты марки К-1. Используемая аппаратура, методики измерений, расчетов и калибровки позволяли получать экспериментальные значения теплоемкости с отклонением от усредняющей их кривой не более 1.5 % при температурах ниже 12 К, около 0.5 % в области 12 - 30 К и 0.2 % при более высоких температурах.

**2. 2. Устройство и работа калориметра В-08.** Энтальпии сгорания определяли с помощью калориметрической установки В-08 со стационарной бомбой. Поджигание навесок производили путем разряда батареи конденсаторов на платиновую проволоку, соединенную с навеской хлопчатобумажной нитью. Емкость батареи составляла 8000 мкФ, а ее начальное напряжение во всех опытах 30 В. Подъем температуры в опытах измеряли платиновым термометром сопротивления ( $R = 50 \text{ Ом}$ ), включенным в мостовую схему. Энерге-

тический эквивалент калориметра устанавливали по эталонной бензойной кислоте марки К-1. Он составил  $14847 \pm 6$  Дж/В. Жидкие образцы сжигали в запаянных полиэтиленовых ампулах, кристаллические - в виде таблеток массой  $\approx 0.3$  г в присутствии таблетки бензойной кислоты в тонкостенном кварцевом тигле, имеющем ряд отверстий на боковых стенках. Массы полиэтилена, пошедшего на изготовление ампул, и бензойной кислоты подбирались таким образом, чтобы обеспечить необходимый подъем температуры в опыте и полноту сгорания образца. Для сжигания применяли специально очищенный кислород (начальное давление  $3 \cdot 10^6$  Па). В каждом опыте газообразные продукты сгорания анализировали на содержание диоксида углерода, по количеству которого рассчитывали массу взятого для опыта вещества. Полноту сгорания определяли по отсутствию оксида углерода (II) в продуктах сгорания, путем пропускания исследуемого газа через специальные индикаторные трубки. В пределах точности анализа ( $6 \cdot 10^{-6}$  г) указанный оксид не был обнаружен. Кроме того, при визуальном осмотре внутренней поверхности бомбы после опытов никаких следов, указывающих на неполное сгорание вещества (например, темных пятен), не обнаруживалось. Для определения состава твердых продуктов сгорания использовали метод рентгенофазового анализа. Установили, что при сгорании изученных производных ферроцена образуется в основном оксид  $Fe_3O_4$  с примесью (в среднем до 10 мас. %)  $Fe_2O_3$ , что полностью соответствует аналогичным результатам по сгоранию ферроцена.

**2. 3. Установка для определения давления насыщенного пара эффузионным методом Кнудсена.** Эффузионная установка включала в себя вакуумный блок, эффузионную камеру и измерительный блок, предназначенный для наблюдения за изменением массы эффузионной камеры. Эффузионную ячейку с исследуемым веществом подвешивали на тонкой нити к весам Мак-Бена. Весы были изготовлены из молибденовой проволоки и прокалиброваны разновесами до 1 г через каждые 10 мг. Чувствительность весов составляла  $(1.05 \pm 0.04)$  г на 1 мм шкалы катетометра (КМ-8). Ячейка и весы помещались в эффузионную камеру, верхняя часть которой находилась при комнатной температуре, а нижняя - термостатировалась с точностью  $\pm 0.02$  К. Эффузионная камера присоединялась к вакуумной системе (разрежение  $10^{-4} - 10^{-3}$  Па). Для того, чтобы в ходе выполнения экспериментов избежать конденсации эффундирующего вещества на стенках камеры и на спирали, приводящей к существенному искажению результатов опыта, в верхней части эффузионной камеры была установлена металлическая диафрагма толщиной 5 мм и диаметром отверстия 10 мм, которая охлаждалась холодной проточной водой. Значительное влияние на величину давления пара, измеряемого методом Кнудсена, оказывает ассоциация молекул в парах полярных соединений. Для исследования ассоциации в парах, как правило, применяется масс-спектрометрический метод. При определении давления пара изученных производных ферроцена анализ паровой фазы не проводили. Однако из литературных данных известно, что молекулы ферроцена в паровой фазе не ассоциированы. Предположили, что изученные нами производные ферроцена



ведут себя аналогично. Расчет термодинамических характеристик парообразования проводили для процессов испарения или сублимации в мономерный пар.

Непосредственное измерение площади эффузионного отверстия и последующее вычисление значения коэффициента Клаузинга, характеризующего сопротивление эффузионного отверстия потоку пара, представляют собой значительные трудности и в большинстве случаев приводят к большой погрешности. Поэтому для определения параметров отверстия был использован косвенный метод. Для калибровки отверстия провели эффузионные измерения давления пара ферроцена (ч. д. а.). Зная значения давления пара ферроцена (литературные данные) при данной температуре, изменение массы ячейки с веществом и время эффузии, рассчитали произведение  $K \cdot S = (1.13 \pm 0.09) \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ .

С целью проверки надежности использованной методики нами измерено давление пара и рассчитана энтальпия сублимации АФ. Полученные нами результаты в пределах погрешности измерений совпали с литературными данными.

**2. 4. Изученные соединения.** Изученные образцы веществ выпущены фирмами *ООО «НИЛ - СИНОР»* и *«Strem chemicals»* и согласно паспортным данным, содержали не менее 99.0 мас. % основного вещества. Калориметрически (по депрессии температуры плавления) нами установлено, что суммарное содержание примесей, не образующих твердых растворов с основным веществом, в исследованных образцах жидких веществ составило не более 0.50 - 1.00 мол. %.

### ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В данной главе приведены полученные экспериментальные данные о термодинамических свойствах ряда производных ферроцена.

Изучены температурные зависимости теплоемкости ЭФ в области 7 - 301 К, н-БФ и ДМАМФ от 6 до 300 К, ФУ и ФФ в интервалах температуры 5 - 302 К и 60 - 301 К (рис. 1 - 3).

В условиях калориметрического опыта ЭФ легко кристаллизуется. Переохладить жидкий ЭФ ниже температуры плавления не удалось даже при скорости охлаждения более 10 К/мин. Аналогичным образом ведет себя н-БФ. В то же время жидкий ДМАМФ легко стеклется даже при скорости охлаждения 2 - 5 К/мин. Переохлажденная жидкость, образующаяся после расстеклования, а также жидкость, охлаждаемая медленно (0.1 - 0.2 К/мин) от комнатной температуры до 247 - 257 К, кристаллизуются. Во всей области температур  $\approx$  до 230 К теплоемкость кристаллических ЭФ и н-БФ монотонно возрастает, и только выше этой температуры наблюдается резкий подъем и далее разрыв кривых температурной зависимости теплоемкости, обусловленный плавлением веществ.

Теплоемкость жидких ЭФ, н-БФ и ДМАМФ является практически линейной функцией температуры, что характерно для большинства жидкостей.

На кривых температурной зависимости теплоемкости кристаллических ДМАМФ, ФФ и ФУ наблюдали аномалии в интервалах 96 - 152 К, 217 - 291 К и 60 - 291 К, соответственно, интерпретированные как  $\lambda$ -переходы в кристаллическом состоянии.

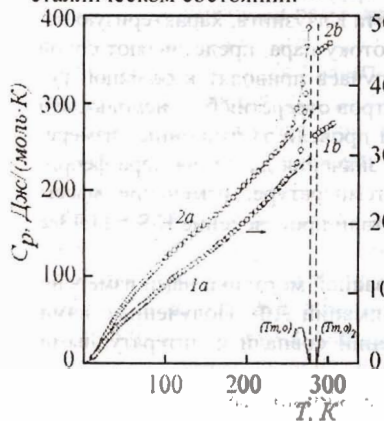


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости ЭФ (1) и н-БФ (2) в кристаллическом (а) и жидком (б) состояниях.

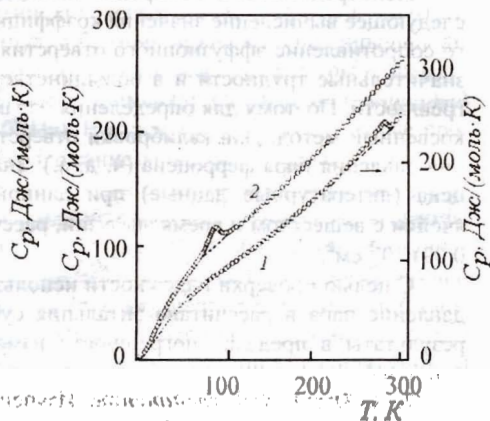


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости ФФ (1) и ФУ (2).

Определены термодинамические характеристики всех фазовых и физических переходов в изученных соединениях (табл. 1).

Расчет энтальпий нагревания и абсолютных энтропий ЭФ, н-БФ, ДМАМФ, ФФ и ФУ проводили численным интегрированием сглаженных кривых  $C_p = f(T)$  и  $C_p = f(\ln T)$ ; функцию  $[G^\circ(T) - H^\circ(T)]$  вычисляли по уравнению Гиббса - Гельмгольца.

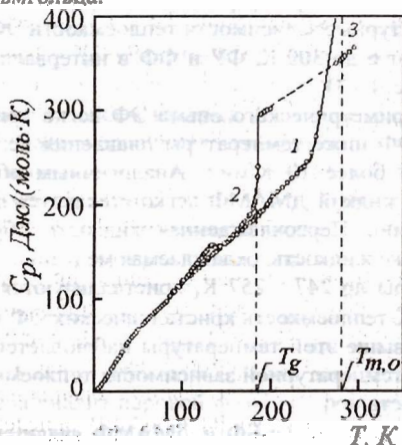


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости кристаллического (1), стеклообразного (2) и жидкого (3) ДМАМФ.

Таблица 1. Термодинамические характеристики переходов в изученных производных ферроцена

Вещество	Тип перехода	$T_{tr}$ , К	$\Delta_r H$ , Дж/моль	$\Delta_r S$ , Дж/(моль·К)
Ферроцен*	$\lambda$ - переход	163.9	854	5.31
ЭФ	Плавление	$273.90 \pm 0.01$	$12285 \pm 9$	$44.85 \pm 0.02$
ДМАМФ	$\lambda$ - переход	134**	$320 \pm 3$	$2.60 \pm 0.02$
	Стеклование	$184.6 \pm 0.5$	—	—
	Плавление	$280.94 \pm 0.02$	$15013 \pm 20$	$53.44 \pm 0.03$
	н-БФ	Плавление	$281.97 \pm 0.01$	$21433 \pm 38$
ДЭФ*	Стеклование	$142.5 \pm 0.4$	—	—
	Плавление	$236.95 \pm 0.01$	$21033 \pm 25$	$88.80 \pm 0.02$
ФФ	$\lambda$ - переход	281**	$365 \pm 3$	$1.36 \pm 0.02$
ФУ	$\lambda$ - переход	90**	$300 \pm 3$	$3.40 \pm 0.02$

\* - литературные данные;

\*\* - за  $T_{tr}$  принята температура, при которой  $C_p$  проходит через максимум.

Необходимые для этих расчетов данные о теплоемкости ЭФ, н-БФ, ДМАМФ и ФУ от 0 К до температуры начала измерений получили экстраполяцией по уравнению  $C_p = nD(\theta/T)$ . Значения  $n$  и  $\theta$  подбирали так, чтобы уравнение описывало экспериментальные значения теплоемкости кристаллических ЭФ, н-БФ, ДМАМФ и ФУ в интервале 5 – 15 К с точностью, соответствующей погрешности измерения  $C_p$  (обычно в пределах 1 - 2%). Принимали, что и при более низких температурах это уравнение описывает теплоемкость изученных веществ с той же точностью. Ввиду того, что для ФФ теплоемкость была измерена только от 60 К, экстраполяцию экспериментальной кривой к 0 К проводили по методу Кеяли-Паркса. В качестве вещества сравнения использовали АФ, теплоемкость которого определена от 6 К.

По данным о зависимостях  $C_p = f(T)$  для стеклообразного и кристаллического ДМАМФ рассчитали разность нулевых энтальпий и нулевую энтропию стеклообразного ДМАМФ, которые оказались равными 6.65 кДж/моль и 17.0 Дж/(моль·К) соответственно.

Результаты расчетов термодинамических функций изученных производных ферроцена при 298.15 К, а также усредненные значения теплоемкости приведены в табл. 2.

Определены стандартные энтальпии сгорания ЭФ, н-БФ, ДМАМФ, ФФ и ФУ при  $T = 298.15$  К (табл. 4). Анализ твердых продуктов сгорания показал, что во всех опытах образуется в основном  $Fe_3O_4$  с примесью (в среднем до 10 мас. %)  $Fe_2O_3$ , что полностью соответствует аналогичным результатам по сгоранию ферроцена. При расчете энтальпий сгорания изученных веществ учитывали соответствующие поправки на неполноту окисления исследуемого вещества, поправку Уошберна и поправку на изменение числа молей газа.

Таблица 2. Теплоемкость и термодинамические функции изученных веществ при T = 298.15 K

Вещество	$C_p$ , Дж/(моль·K)	$H^0(T) - H^0(0)$ , кДж/моль	$S^0(T)$ , Дж/(моль·K)	$-[G^0(T) - H^0(0)]$ , кДж/моль
Ферроцен, к*	195.9 ± 0.6	31.08 ± 0.09	216.2 ± 0.6	33.38 ± 0.10
ЭФ, ж	335.3 ± 1.0	59.50 ± 0.18	354.1 ± 1.1	46.07 ± 0.14
н-БФ, ж	363.8 ± 1.1	69.58 ± 0.21	398.1 ± 1.2	49.10 ± 0.15
ДЭФ, ж*	348.2 ± 1.0	70.56 ± 0.21	413.8 ± 1.2	52.82 ± 0.16
ДМАМФ, ж	363.0 ± 1.1	62.80 ± 0.19	376.8 ± 1.1	49.53 ± 0.15
ФФ, к	241.1 ± 0.7	36.37 ± 0.11	241.3 ± 0.7	35.59 ± 0.11
ФУ, к	253.9 ± 0.8	40.26 ± 0.12	279.3 ± 0.8	43.02 ± 0.13
АФ, к*	244.6 ± 0.7	38.62 ± 0.12	264.6 ± 0.8	40.29 ± 0.12
ДАФ, к*	293.9 ± 0.9	47.54 ± 0.14	324.0 ± 1.0	49.02 ± 0.15

\* - литературные данные.

Расчитаны стандартные энтропии, энтальпии и функции Гиббса образования ЭФ, н-БФ, ДМАМФ, ФФ и ФУ в конденсированном состоянии при T=298.15 K (табл. 4).

В таблице 3 приведены температурные зависимости давления пара и энтальпии фазовых переходов жидких ЭФ, н-БФ, ДМАМФ, ДЭФ и кристаллических ФФ и АФ. Температурные зависимости давления пара описывались уравнениями вида  $\ln p = A - B/T$  (где p - давление пара, Па) с коэффициентом достоверности аппроксимации ( $R^2$ ) не менее 0.991. Коэффициенты A и B найдены методом наименьших квадратов с погрешностью не более 5%. Значения энтальпий испарения и сублимации отнесены к середине температурного интервала. Получить достоверные данные о давлении пара кристаллической ФУ не удалось в виду малых его величин.

Расчитаны абсолютные энтропии и стандартные термодинамические функции образования ЭФ, н-БФ, ДМАМФ, ДЭФ, ФФ, АФ и ДАФ в состоянии идеального газа при T = 298.15 K (табл. 4). При этом экспериментальные значения энтальпий сублимации были приближенно отнесены к температуре 298.15 K.

Таблица 3. Температурные зависимости давления пара и энтальпии фазовых переходов изученных соединений

Вещество	Температурный интервал, K	$\ln p$ (Па) = A - B/T		$\Delta_r H(T)$ , кДж/моль
		A	B	
ЭФ, ж	297.45 - 319.75	26.3	7830	65.1 ± 2.7
н-БФ, ж	314.55 - 333.55	28.3	9020	75.0 ± 3.0
ДМАМФ, ж	295.45 - 318.75	24.9	7945	66.3 ± 3.9
ФФ, к	327.75 - 343.55	24.6	8218	68.3 ± 2.7
ДЭФ, ж	299.15 - 325.75	30.6	9504	79.0 ± 1.0
АФ, к	301.75 - 333.55	40.3	13787	114.6 ± 2.0
ДАФ*, к	360 - 404	20.3	9876	91.9 ± 2.5

\* - литературные данные.



Таблица 4. Абсолютные энтропии, стандартные энтальпии сгорания и стандартные термодинамические функции образования производных ферроцена в конденсированном и газообразном состояниях при  $T = 298.15 \text{ K}$

Вещество	$S^\circ(T)$	$\Delta_f S^\circ$	$\Delta_c H^\circ$	$\Delta_f H^\circ$	$\Delta_f G^\circ$
	Дж/(моль·К)		кДж/моль		
Ферроцен*,к	216.2±0.6	-521.5±1.5	-5905.3±1.7	156.0±1.7	312.0±6.0
Ферроцен*,г	358.9±2.1	-371.8±3.7	-	230.0±6.0	338.7±7.0
ЭФ, ж	354.1±1.1	-655.9±1.1	-7222.0±7.6	126.6±7.6	322.2±7.7
ЭФ, г	525.3±2.9	-484.7±2.9	-	191.7±8.1	336.2±8.6
ДЭФ *, ж	413.8±1.2	-868.9±2.0	8547.6±5.8	93.5±6.0	352.5±6.5
ДЭФ, г	620.7±4.0	-661.9±4.0	-	172.6±3.5	369.9±5.3
н-БФ, ж	398.1±1.2	-884.5±1.2	-8507.7±5.8	53.6±6.2	317.3±6.3
н-БФ, г	586.3±3.4	-696.4±3.4	-	128.6±6.7	336.2±7.5
ДМАМФ, ж	376.8±1.1	-930.7±1.1	-8063.0±1.1	145.4±2.4	422.9±2.6
ДМАМФ, г	536.6±4.1	-770.7±4.1	-	211.7±4.6	441.5±6.2
ФФ, к	241.3±0.7	-604.4±1.0	-6152.6±7.0	22.5±7.0	202.0±7.1
ФФ, г	398.1±2.8	-909.3±2.8	-	90.8±7.5	361.9±8.0
ФУ, к	279.3±0.8	-805.2±1.0	-6518.3±4.9	-291.2±4.9	-51.1±5.0
ФУ, г	-	-	-	-	-
АФ*, к	264.6±0.8	-717.4±2.0	-6790.5±9.0	-19.0 ±9.0	195.0±7.0
АФ, г	478.3±2.9	-503.7±2.9	-	95.6± 1.9	245.8±3.5
ДАФ*, к	324.0±1.0	-902.5±2.0	-7685.0±6.0	-197.5±6.5	71.5±7.0
ДАФ, г	553.3±3.3	-748.2±3.3	-	-105.6±2.1	117.5±3.9
ДБФ, ж	-	-	-	-	-
ДБФ, г	(814±8)**	-	-	(27±5)**	-
ДФФ, к	-	-	-	-	-
ДФФ, г	(437±8)**	-	-	(-48±5)**	-

\* - литературные данные, \*\* - получено методом сравнительного расчета.

## ГЛАВА IV. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**4. 1. Термодинамические характеристики фазовых и физических переходов.** Анализ значений температур, энтальпий и энтропий плавления изученных в работе производных ферроцена вместе с имеющимися в литературе данными позволил проследить зависимость соответствующих термодинамических характеристик от природы заместителя и от количества заместителей в циклопентадиенильном кольце. Как видно из табл. 1, температуры и энтальпии плавления монозамещенных производных ферроцена увеличиваются с увеличением размера заместителя в кольце.

При переходе от монозамещенных производных ферроцена к соответствующим гетероанулярным дизамещенным гомологам наблюдается резкое понижение температуры плавления. В то же время величины энтальпий плавления изомерных моно- и дизамещенных производных ферроцена близки. Энтропии плавления изученных производных ферроцена увеличиваются



в ряду ЭФ - ДМАМФ - БФ - ДЭФ. Последовательность изменения энтропии плавления легко объяснить, сопоставив молекулярную структуру соединений. При плавлении молекулярных кристаллов изменение энтропии представляет собой сумму трех вкладов:

$$\Delta_m S = \Delta S_{\text{поз.}} + \Delta S_{\text{ор.}} + \Delta S_{\text{конф.}}$$

где  $\Delta S_{\text{поз.}}$  - изменение энтропии за счет нарушения позиционного порядка;  $\Delta S_{\text{ор.}}$  - изменение энтропии за счет ориентационного разупорядочения;  $\Delta S_{\text{конф.}}$  - изменение энтропии за счет изменения конфигурационного взаимодействия.

Позиционное разупорядочение вносит в энтропию плавления ограниченный вклад, который можно принять равным  $1.5 R$ . Вклад ориентационного разупорядочения пропорционален объему молекул. Конфигурационная составляющая изменения энтропии наблюдается в кристаллах тех соединений, молекулы которых содержат гибкие связи, и пропорциональна числу гибких связей в молекуле. Таким образом, увеличение числа гибких заместителей в циклопентадиенильном кольце и их длины повышает энтропию плавления. С другой стороны, увеличение полярности заместителя приводит к уменьшению гибкости цепи вследствие ограничения свободы ее вращения и понижает энтропию плавления.

Как показано в работе Л.Г. Домрачевой и др. (Домрачева Л. Г., Карякин Н. В., Шейман М. С., Камелова Г. П., Ларина В. Н., Суворова О. Н., Домрачев Г. А. Термодинамика и молекулярная динамика некоторых производных ферроцена // Известия РАН. Сер. хим. 1999. № 9. С. 1668 - 1676) жидкий ДЭФ легко переохлаждается и стеклется, что, вероятно, связано с повышенной вязкостью жидкости в области температуры кристаллизации. Можно было ожидать, что БФ, как соединение с весьма объемным заместителем, тоже будет легко стекловаться. Однако из изученных производных ферроцена стеклется лишь ДМАМФ.

Стекло рассматривается как расплав, в котором «заморожено» некое взаимное расположение структурных единиц, не соответствующее минимуму функции Гиббса, и которому соответствует определенная, избыточная по отношению к кристаллу энтропия. Согласно Гиббсу, Димарцио и Адаму:

$$S_{\text{conf}}^{\circ}(0) = \Delta_m S^{\circ} - \int_{T_k}^{T_m} (C_p(\text{ж}) - C_p(\kappa)) d \ln T - \int_0^{T_m} (C_p(\text{ст}) - C_p(\kappa)) d \ln T, \text{ где}$$

$S_{\text{conf}}^{\circ}(0)$  - нулевая конфигурационная энтропия;  $\Delta_m S^{\circ}$  - энтропия плавления вещества;  $C_p(\kappa)$ ,  $C_p(\text{ст})$ ,  $C_p(\text{ж})$  - теплоемкости кристалла, стекла и жидкости соответственно;  $T_m$  - температура плавления вещества;  $T_k$  - температура Казмана, при которой в процессе охлаждения вещества в стеклообразном состоянии исчезает конфигурационная энтропия стекла.

Для стеклообразного ДМАМФ  $T_k = 144.5 \text{ К}$ . В литературе имеются данные, что для различных стеклующихся веществ отношение  $T_g/T_k = 1.29 \pm 0.14$ . Эта закономерность наблюдается и для ДМАМФ:  $T_g/T_k = 1.27$ .

Нулевая конфигурационная энтропия ДМАМФ  $S_{\text{conf}}^{\circ}(0) = 16.4 \pm 1.2$  Дж/(моль·К), полная энтропия при 0 К (нулевая энтропия)  $S^{\circ}(0)$  оказалась равной  $17.0 \pm 0.8$  Дж/(моль·К): Таким образом, нулевая конфигурационная энтропия ДМАМФ лишь немного меньше его полной нулевой энтропии (их разница меньше суммарной ошибки определения обеих величин). Это означает, что «замороженная» при стекловании разупорядоченность практически не имеет никакой другой составляющей, кроме конфигурационной, и связана, в основном, с наличием в жидком ДМАМФ при температурах, близких к температуре стеклования ( $T_g$ ), молекул с различными конформациями, или межмолекулярных образований с различными ориентациями соседних молекул в них. Количество указанных конформеров при  $T_g$ , согласно значению конфигурационной энтропии, должно быть близко к 7 ( $R \cdot \ln 7 \approx 16$ ).

На кривых температурных зависимостей теплоемкостей кристаллических ДМАМФ, ФФ и ФУ наблюдали аномалии, проявляющиеся в виде так называемых «горбов». По форме кривых температурных зависимостей теплоемкостей такие переходы можно интерпретировать как переходы типа «порядок  $\rightleftharpoons$  беспорядок» или как  $\lambda$  - переходы по классификации Веструма - Мак - Каллафа. Следует отметить, что аналогичные аномалии наблюдаются у ферроцена, бис[ $\eta^5$ -циклопентадиенилжелезотрикарбонила] и почти у всех дициклопентадиенильных соединений переходных металлов 3d - ряда. Такие переходы связаны, как правило, с появлением некоторой неупорядоченности в молекулярных кристаллах (позиционной, ориентационной, конформационной). Если в процессе перехода преобладающую роль играют эффекты «порядка  $\rightleftharpoons$  беспорядка», то энтропия перехода, будет приближаться к  $R \cdot \ln(N_1/N_2)$ , где  $(N_1/N_2)$  - отношение чисел состояний статистической неупорядоченности в обеих фазах. Таким образом, проблема интерпретации сводится к подбору разумного ряда  $N$  состояний неупорядоченности, различающихся смещениями центров тяжести молекул, ориентацией молекул в целом и конформациями молекул. Для дициклопентадиенильных соединений такая неупорядоченность обусловлена возможной взаимной переориентацией циклопентадиенильных колец, сопровождающейся изменением группы симметрии от  $D_{5h}$  к  $D_{5d}$  и обратно. Каждое вращение одного  $C_5$ -кольца, а затем второго в ту же сторону, приводит к заторможенному вращению всей молекулы. Считается, что ниже температуры перехода молекулы в кристаллической решетке находятся в одной конформации - «заторможенной», а выше этой температуры реализуются две конформации - «заторможенная» и «заслоненная». В этом случае величина энтропии перехода должна приближаться к  $R \cdot \ln 2$ , что наблюдается у ферроцена ( $\Delta_{tr}S^{\circ} = 5.31$  Дж/(моль·К)  $\approx R \cdot \ln 2$ ). Можно предположить, что в случае ДМАМФ, ФФ и ФУ сильно заторможенное внутреннее вращение вокруг связи железо-циклопентадиенил также приводит к переходу в указанной области температур от состояния с одной молекулярной конфигурацией к состоянию с двумя или более конфигурациями. Однако отсутствие  $\lambda$  - переходов у алкилзамещенных производных ферроцена с объемными заместителями (ДЭФ, н-БФ) делает такое предположение маловероят-

ным. ДМАМФ, ФФ и ФУ имеют заместители, способные образовывать межмолекулярные и внутримолекулярные связи. Скорее всего, так называемый «беспорядок» возникает из-за возможного заторможенного вращения заместителя вокруг связи  $C_p-R$ . Однако без ряда дополнительных экспериментальных исследований одних только калориметрических данных не достаточно для решения вопроса о природе перехода.

**4. 2. Термодинамические функции изученных соединений.** Из полученных результатов следует, что значения  $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$ ,  $S^\circ(T)$ ,  $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$  в ряду ферроцен - ЭФ - н-БФ возрастают прямо пропорционально увеличению молярной массы заместителя в циклопентадиенильном кольце (рис. 4).

В работе Домрачевой Л. Г. установлено, что значения термодинамических функций в ряду ферроцен - АФ - ДАФ возрастают прямо пропорционально увеличению молярной массы радикала. Анализ экспериментальных значений термодинамических функций ЭФ и имеющихся литературных данных для ферроцена и ДЭФ показал, что и в случае алкильных производных ферроцена при переходе от монозамещенного к соответствующему дизамещенному гетероанулярному производному абсолютная энтропия ( $S^\circ(T)$ ), энтальпия ( $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$ ) и функция Гиббса ( $-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ ) нагреваются изменяются линейно с ростом молярной массы заместителя в циклопентадиенильном кольце (рис. 4).

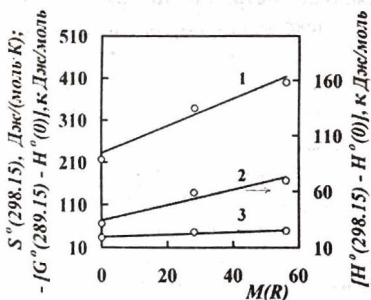


Рис. 4. Зависимость абсолютной энтропии (1), энтальпии (2) и функции Гиббса (3) нагрева при  $T = 298.15$  К от молярной массы радикала в ряду ферроцен - ЭФ - н-БФ:

- $S^\circ(298.15) = 3.24M + 231.9$ ,  $R^2 = 0.920$ ;
- $[H^\circ(298.15) - H^\circ(0)] = 0.69M + 34.1$ ,  $R^2 = 0.930$ ;
- $-[G^\circ(298.15) - H^\circ(0)] = 0.28M + 35.0$ ,  $R^2 = 0.890$ .

Здесь и во всех последующих уравнениях аппроксимации.

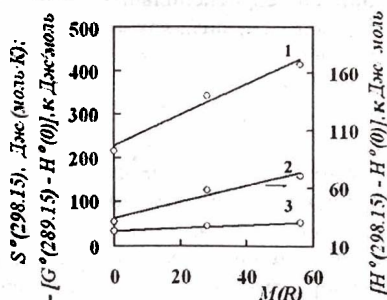


Рис. 5. Зависимость абсолютной энтропии (1), энтальпии (2) и функции Гиббса (3) нагрева при  $T = 298.15$  К от молярной массы радикала в ряду ферроцен - ЭФ - ДЭФ:

- $S^\circ(298.15) = 3.52M + 229.2$ ,  $R^2 = 0.950$ ;
- $[H^\circ(298.15) - H^\circ(0)] = 0.70M + 34.0$ ,  $R^2 = 0.940$ ;
- $-[G^\circ(298.15) - H^\circ(0)] = 0.35M + 34.4$ ,  $R^2 = 0.970$ .

$R^2$  - коэффициент достоверности

**4. 3. Стандартные термодинамические функции образования изученных производных ферроцена.** Из полученных результатов следует, что стандартные энтальпии сгорания, абсолютные энтропии, стандартные эн-

тальпии и энтропии образования моноалкилзамещенных производных ферроцена в конденсированном и газообразном состояниях возрастают в ряду ферроцен - ЭФ - н-БФ прямо пропорционально увеличению молярной массы заместителя в цикlopентадиенильном кольце (рис. 6, 7). Функции Гиббса образования указанных соединений в конденсированном состоянии и состоянии идеального газа практически не меняются при увеличении молярной массы радикала. В работе Домрачевой Л.Г и др. показано, что стандартные энтальпии сгорания и стандартные термодинамические функции образования в конденсированном состоянии при  $T = 298.15$  К в ряду ферроцен - АФ - ДАФ линейно увеличиваются с увеличением молярной массы радикала (рис. 8). Для рассчитанных нами абсолютных энтропий и стандартных термодинамических функций образования указанных соединений в состоянии идеального газа при  $T = 298.15$  К наблюдается аналогичная зависимость (рис. 9). Анализ имеющихся данных показал, что в случае алкильных производных ферроцена при переходе от монозамещенного к соответствующему дизамещенному гетероанулярному производному указанные термодинамические параметры также возрастают прямо пропорционально увеличению молярной массы радикала (рис. 10, 11).

Можно предполагать, что для моно- и дизамещенных гетероанулярных производных ферроцена с другими заместителями также будет наблюдаться линейная зависимость термодинамических свойств от молярной массы радикала.

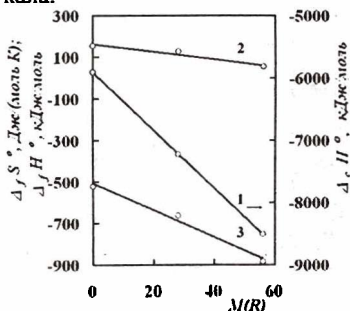


Рис. 6. Зависимость стандартной энтальпии сгорания (1), стандартных энтальпии (2) и энтропии (3) образования в конденсированном состоянии при  $T = 298.15$  К от молярной массы радикала в ряду ферроцен - ЭФ - н-БФ:

1.  $\Delta_c H^\circ = -46.38 M - 5910.5$ ,  $R^2 = 1.000$ ;
2.  $\Delta_f H^\circ = -1.83 M + 163.3$ ,  $R^2 = 0.940$ ;
3.  $\Delta_f S^\circ = -6.47 M - 505.8$ ,  $R^2 = 0.980$ .

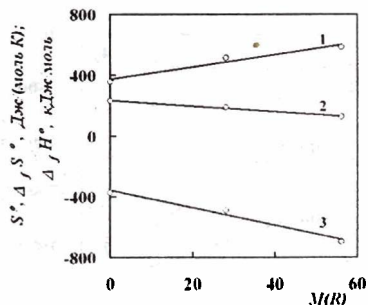


Рис. 7. Зависимость абсолютной энтропии (1), стандартных энтальпии (2) и энтропии (3) образования в состоянии идеального газа при  $T = 298.15$  К от молярной массы радикала в ряду ферроцен - ЭФ - н-БФ:

1.  $S^\circ = 4.05 M + 376.5$ ,  $R^2 = 0.930$ ;
2.  $\Delta_f H^\circ = -1.81 M + 234.1$ ,  $R^2 = 0.980$ ;
3.  $\Delta_f S^\circ = -5.79 M - 355.3$ ,  $R^2 = 0.970$ .



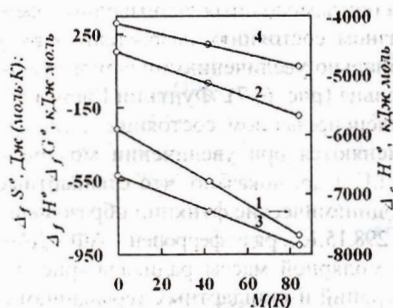


Рис. 8. Зависимость стандартной энтальпии сгорания (1), стандартных энтальпии (2) и энтропии образования в конденсированном состоянии при  $T = 298.15$  К от молярной массы радикала в ряду ферроцен - АФ - ДАФ:

1.  $\Delta_c H^\circ = -21.17 M - 5903.8$ ,  $R^2 = 1.000$ ;
2.  $\Delta_f H^\circ = -4.20 M + 156.6$ ,  $R^2 = 1.000$ ;
3.  $\Delta_f S^\circ = -4.53 M - 523.3$ ,  $R^2 = 0.997$ .
4.  $\Delta_f G^\circ = 2.86 M + 313.1$ ,  $R^2 = 0.998$ .

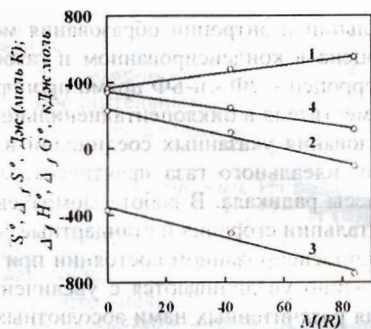


Рис. 9. Зависимость абсолютной энтропии (1), стандартных энтальпии (2), энтропии (3) и функции Гиббса (3) образования в состоянии идеального газа при  $T = 298.15$  К от молярной массы радикала в ряду ферроцен - АФ - ДАФ:

1.  $S^\circ = 2.31 M + 366.3$ ,  $R^2 = 0.980$ ;
2.  $\Delta_f H^\circ = -3.99 M + 241.1$ ,  $R^2 = 0.990$ ;
3.  $\Delta_f S^\circ = -4.48 M - 353.0$ ,  $R^2 = 0.970$ ;
4.  $\Delta_f G^\circ = -2.63 M + 344.6$ ,  $R^2 = 0.990$ .

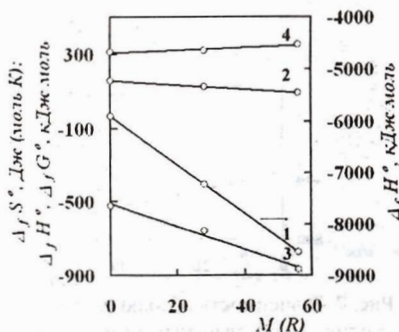


Рис. 10. Зависимость стандартной энтальпии сгорания (1), стандартных энтальпии (2) и энтропии (3) и функции Гиббса (4) образования в конденсированном состоянии при  $T = 298.15$  К от молярной массы радикала в ряду ферроцен - ЭФ - ДЭФ:

1.  $\Delta_c H^\circ = -47.09 M - 5903.8$ ,  $R^2 = 1.000$ ;
2.  $\Delta_f H^\circ = -1.11 M + 156.6$ ,  $R^2 = 0.999$ ;
3.  $\Delta_f S^\circ = -6.19 M - 508.4$ ,  $R^2 = 0.980$ ;
4.  $\Delta_f G^\circ = 0.72 M + 308.7$ ,  $R^2 = 0.920$ .

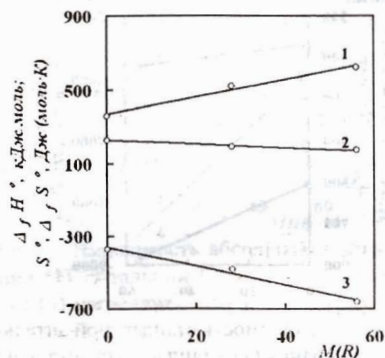


Рис. 11. Зависимость абсолютной энтропии (1), стандартных энтальпии (2) и энтропии (3) образования в состоянии идеального газа при  $T = 298.15$  К от молярной массы радикала в ряду ферроцен - ЭФ - ДЭФ:

1.  $S^\circ = 4.67 M + 370.7$ ,  $R^2 = 0.980$ ;
2.  $\Delta_f H^\circ = -1.02 M + 226.8$ ,  $R^2 = 0.960$ ;
3.  $\Delta_f S^\circ = -5.17 M - 361.1$ ,  $R^2 = 0.980$ .



Это дает возможность получать значения абсолютной энтропии, стандартных термодинамических функций образования в конденсированном и газообразном состояниях еще не изучавшегося дизамещенного гетероанулярного производного с каким-либо заместителем, если есть экспериментальные данные для соответствующего монозамещенного производного (табл. 4). Таким образом, удалось провести экстраполяцию термодинамических свойств в рядах ферроцен - н-БФ - 1, 1'-ди(н-бутил)ферроцен (ДБФ) и ферроцен - ФФ - 1, 1'-диформилферроцен (ДФФ) и рассчитать абсолютные энтропии и стандартные энтальпии образования ДБФ и ДФФ в состоянии идеального газа при 298.15 К.

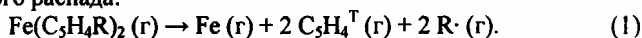
**4. 4. Термодинамические характеристики процесса диссоциации химической связи  $Fe-C_5H_4R$ .** Критерием прочности химической связи является функция Гиббса ее разрыва, значения которой рассчитываются по средним энтальпии и энтропии диссоциации этой связи. В литературе имеются данные об энтальпиях диссоциации связей  $Me-C_p$  в дициклопентадиенильных соединениях переходных металлов 3d - ряда и установлена зависимость этой величины от атомного номера элемента. Однако сведений о средней энтропии диссоциации связи нет даже для родоначальника указанного класса веществ - ферроцена. Полностью отсутствует информация о термодинамических характеристиках процесса диссоциации химической связи железо - циклопентадиенильный лиганд в производных ферроцена. Поэтому нами вычислены значения энтальпии, энтропии и функции Гиббса диссоциации связей  $Fe-C_5H_4R$  (R - заместитель в циклопентадиенильном кольце) в изученных соединениях (табл. 5).

Таблица 5. Термодинамические характеристики процесса диссоциации химической связи  $Fe-C_5H_4R$  при  $T = 298.15$  К

Связь	$\Delta H^\circ(Fe-C_5H_4R)$ , кДж/моль	$\Delta S^\circ(Fe-C_5H_4R)$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G^\circ(Fe-C_5H_4R)$ , кДж/моль
$Fe-(C_5H_5)$	336*	205**	275
$Fe-(C_5H_4-C_2H_5)$	310 315**	135**	270
$Fe-(C_5H_4-n-C_4H_9)$	340 345**	105**	310
$Fe-(C_5H_4-CHO)$	350 345**	205**	290
$Fe-(C_5H_4-C(O)CH_3)$	335 330**	185**	280

\* - литературные данные; \*\* - получено с использованием квантово-химических расчетов.

Расчет средней энтальпии диссоциации при  $T = 298.15$  К отнесен к схеме гомолитического распада:



Вычисления проводили по формуле:

$$\Delta H^\circ (\text{Fe-C}_5\text{H}_4\text{R}) = [\Delta_r H_1^\circ (298.15) - \Delta H^\circ (\cdot\text{C}_5\text{H}_4\text{-R})]/2,$$

где  $\Delta_r H_1^\circ (298.15)$  - стандартная энтальпия реакции (1),

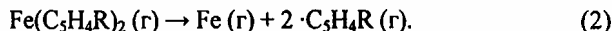
$\Delta H^\circ (\cdot\text{C}_5\text{H}_4 - \text{R})$  - энтальпия диссоциации связи  $\cdot\text{C}_5\text{H}_4 - \text{R}$ .

$$\Delta_r H_1^\circ (298.15) = \Delta_f H^\circ(298.15, \text{Fe}, \text{r}) + 2 \Delta_f H^\circ(298.15, \text{C}_5\text{H}_4^{\text{T}}, \text{r}) + 2 \Delta_f H^\circ(298.15, \text{R}\cdot, \text{r}) - \Delta_f H^\circ(298.15, \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2, \text{r}).$$

Ввиду того, что в литературе отсутствуют данные о стандартной энтальпии образования радикала  $\text{C}_5\text{H}_4\cdot$  в газообразном состоянии и  $\Delta H^\circ (\text{C}_5\text{H}_4 - \text{R})$ , сделали допущение, что  $\Delta H^\circ (\cdot\text{C}_5\text{H}_4\text{-R}) \approx \Delta H^\circ (\text{C}_6\text{H}_5\text{-R})$ , где  $\text{R} = \text{H}, -\text{C}_2\text{H}_5, -(\text{n C}_4\text{H}_9), -\text{C}(\text{O})\text{H}, -\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ .

С учетом этого, по литературным данным о стандартных энтальпиях образования радикалов и соответствующих производных бензола рассчитали энтальпии диссоциации связи  $\cdot\text{C}_5\text{H}_4\text{-R}$  и величину стандартной энтальпии образования радикала  $\text{C}_5\text{H}_4^{\text{T}}$  в газообразном состоянии ( $\Delta_f H^\circ(298.15, \text{C}_5\text{H}_4^{\text{T}}, \text{r}) = 490.2$  кДж/моль).

Расчет средней энтальпии диссоциации связи  $\text{Fe-C}_5\text{H}_4\text{R}$  при  $T = 298.15$  К в изученных производных ферроцена провели также для схемы гомолитического распада:



В этом случае

$$\Delta H^\circ (\text{Fe-C}_5\text{H}_4\text{R}) = [\Delta_r H_2^\circ (298.15)]/2,$$

где  $\Delta_r H_2^\circ (298.15)$  - стандартная энтальпия реакции (2),

$$\Delta_r H_2^\circ(298.15) = \Delta_f H^\circ(298.15, \text{Fe}, \text{r}) + 2\Delta_f H^\circ(298.15, \cdot\text{C}_5\text{H}_4\text{R}, \text{r}) - \Delta_f H^\circ(298.15, \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2, \text{r}).$$

Ввиду того, что в литературе отсутствуют данные о стандартной энтальпии образования радикала  $\cdot\text{C}_5\text{H}_4\text{R}$  в газообразном состоянии, указанную величину получили с использованием методов квантовой химии.

Расчет энтропии диссоциации связи  $\text{Fe-C}_5\text{H}_4\text{R}$  проводили по формуле:

$$\Delta S^\circ (\text{Fe-C}_5\text{H}_4\text{R}) = [\Delta_r S_2^\circ (298.15)]/2.$$

$$\Delta_r S_2^\circ(298.15) = S^\circ(298.15, \text{Fe}, \text{r}) + 2 S^\circ(298.15, \cdot\text{C}_5\text{H}_4\text{R}, \text{r}) - S^\circ(298.15, \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2, \text{r}).$$

Ввиду того, что в литературе отсутствуют данные об абсолютной энтропии радикала  $\cdot\text{C}_5\text{H}_4\text{R}$  в газообразном состоянии, выполнили квантово-химический расчет указанной величины. Расчеты проводили в рамках теории функционала плотности с функционалом BP86 в базисе 6-31 G с добавлением поляризационных функций на атомы второго периода. Геометрию радикалов - участников реакции оптимизировали, для расчета термодинамических функций выполнили вычисления колебательных частот. Термодинамические величины рассчитывали по теории статистической термодинамики для модели идеального газа ( $p = 101325$  Па,  $T = 298.15$  К). Подобный метод позволяет

оценивать энтальпии и энтропии реакций с погрешностями, не превышающими погрешности экспериментально определяемых величин.

Данные, приведенные в табл. 5, позволяют установить некоторые закономерности в изменении средних энтальпий разрыва химической связи Fe - (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>R) в производных ферроцена. В порядке возрастания  $\Delta H^\circ(\text{Fe-C}_3\text{H}_4\text{R})$  изученные соединения Fe(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>R)<sub>2</sub> можно расположить в ряд:

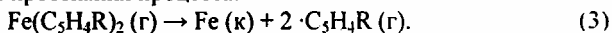


В настоящее время большое внимание уделяется изучению реакционной способности производных ферроцена и роли электронных пространственных эффектов в различных реакциях с их участием (алкилирования, ацилирования и др.). Однако в литературе почти полностью отсутствуют данные о влиянии различных заместителей в циклопентадиенильных кольцах указанных соединений на их термическую стабильность. В связи с этим, несомненный интерес представляют систематические исследования термической стабильности производных ферроцена. По полученным в данной работе величинам функции Гиббса диссоциации связи Fe-(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>R) оценили термодинамическую устойчивость изученных производных ферроцена в отношении термораспада:



В рядах алкильных (Ф - ДЭФ - ДБФ) и ацильных (Ф - ФФ - ДАФ) производных ферроцена величина функции Гиббса диссоциации связи в основном меняется симбатно величине средней энтальпии диссоциации связи. Следовательно можно считать, что при решении практических задач, в большинстве случаев возможно использование энтальпии диссоциации связи в качестве критерия прочности химической связи.

**4. 5. Термодинамика реакций разложения производных ферроцена.** По полученным данным рассчитаны термодинамические характеристики процессов термораспада дизамещенных гетероанулярных производных ферроцена, позволяющие определять оптимальные (с точки зрения выхода целевого продукта) условия протекания процесса:



Для оценки выхода продуктов при разложении рассматриваемых производных ферроцена рассчитали зависимость равновесной степени превращения  $\alpha$  исходных соединений от температуры и общего давления в системе (рис. 12).

Для реакции (3) расчет степени превращения проведен по формуле:

$$\alpha = \sqrt{K_p / (4 \cdot P + K_p)},$$

где  $K_p$  - константа равновесия при заданной температуре;  $P$  - общее давление в системе.

Вычисления константы равновесия реакции (3) проводили по уравнению изобары реакции:  $\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta_r H_3^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ . При расчете приняли, что в интервале от  $T_1$  ( $T_1 = 298.15 \text{ K}$ ) до  $T_2$   $\Delta_r H_3^\circ \approx \text{const}$ .

Из рис. 12 видно, что равновесная степень превращения исходного соединения резко возрастает с уменьшением общего давления.

Полученные результаты свидетельствуют также о том, что устойчивость по отношению к распаду по уравнению (3) уменьшается в ряду (рис. 12):



Аналогичный вывод можно сделать и при анализе предельных температур разложения указанных соединений.

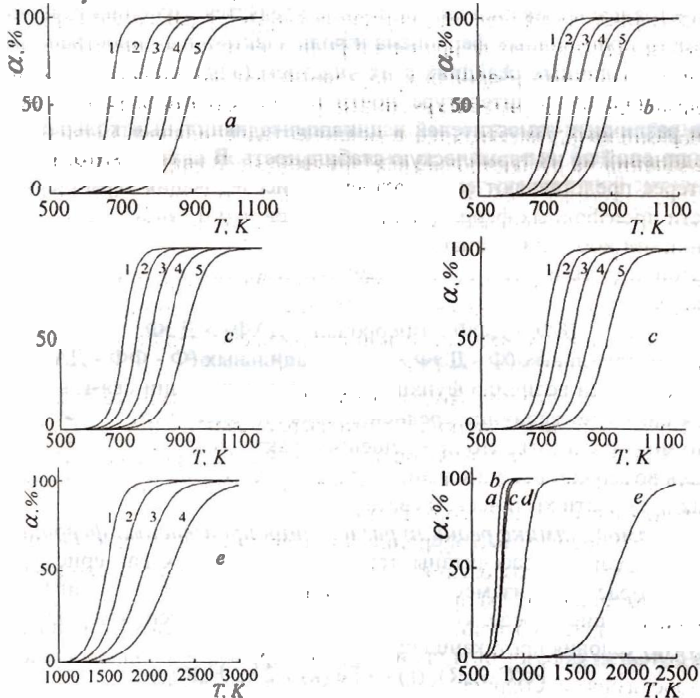


Рис. 12. Зависимость  $\alpha = f(T, P)$  для реакции (7);  
 $R = \text{H}$  (a),  $-\text{C}(\text{O})\text{H}$  (b),  $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  (c),  $-\text{C}_2\text{H}_5$  (d),  $-(\text{n}-\text{C}_4\text{H}_9)$  (e)  
 при  $P = 10^{-5}$  (1),  $10^{-4}$  (2),  $10^{-3}$  (3),  $10^{-2}$  (4);  $10^{-1}$  кПа (5).

## ВЫВОДЫ

1. Впервые экспериментально определены температурные зависимости теплоемкостей этилферроцена в области 7 - 301 К, н-бутилферроцена и N, N-диметиламиногетилферроцена от 6 до 300 К, ферроценилуксусной кислоты и формилферроцена в интервалах температуры 5 - 302 К и 60 - 301 К соответственно.

Определены температуры, энтальпии и энтропии плавления этилферроцена, н-бутилферроцена и N, N-диметиламиногетилферроцена. Рассчи-

таны их криоскопические постоянные. Обнаружено и изучено стеклование N, N-диметиламинометилферроцена.

На кривых температурной зависимости теплоемкости N,N-диметиламинометилферроцена, ферроценилуксусной кислоты и формилферроцена обнаружены аномалии, интерпретированные как  $\lambda$ -переходы в кристаллическом состоянии. Рассчитаны энтальпии и энтропии переходов; вычислены стандартные термодинамические функции  $[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]$ ,  $S^{\circ}(T)$ ,  $[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]$  изученных соединений в интервале от 0 до 300 К.

2. Установлено, что стандартные термодинамические функции производных ферроцена в конденсированном состоянии изменяются линейно с ростом молярной массы радикала.

3. Впервые определены стандартные энтальпии сгорания жидких этилферроцена, н-бутилферроцена, N, N-диметиламинометилферроцена и кристаллических ферроценилуксусной кислоты и формилферроцена при  $T = 298.15$  К.

Рассчитаны стандартные термодинамические функции образования этилферроцена, н-бутилферроцена, N, N-диметиламинометилферроцена, ферроценилуксусной кислоты и формилферроцена в конденсированном состоянии при  $T = 298.15$  К.

Эффузионным методом Кнудсена изучены температурные зависимости давления пара жидких этилферроцена, н-бутилферроцена, N,N-диметиламинометилферроцена, 1,1'-диэтилферроцена и кристаллических формилферроцена и ацетилферроцена. Определены энтальпии их испарения и сублимации соответственно.

6. Рассчитаны абсолютные энтропии, стандартные энтальпии, энтропии и функции Гиббса образования изученных производных ферроцена в состоянии идеального газа при  $T = 298.15$  К.

7. Установлено, что абсолютные энтропии, стандартные термодинамические функции образования производных ферроцена в конденсированном и газообразном состояниях при  $T = 298.15$  К изменяются линейно с ростом молярной массы заместителя в циклопентадиенильном кольце.

8. Вычислены средние энтальпии, энтропии и функции Гиббса диссоциации химической связи Fe-(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>R) в изученных производных ферроцена, где R = -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), -C(O)H, -C(O)CH<sub>3</sub>. Оценено влияние природы заместителя в циклопентадиенильном кольце на прочность связи и термическую стабильность производных ферроцена.

### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

Карякин Н.В., Шейман М.С., Козлова М.С., Камелова Г.П., Ларина В.Н., Смирнов А.С. Термодинамические свойства (N, N-диметиламинометил)-ферроцена // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 7. С. 1186 - 1192.

Козлова М.С., Карякин Н.В., Шейман М.С., Камелова Г.П., Ларина В.Н. Стандартная энтальпия образования и низкотемпературная теплоемкость н-бутилферроцена // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 7. С. 1193 - 1197.



3. Козлова М.С., Карякин Н.В., Шейман М.С., Ларина В.Н., Смирнов А.С. Термодинамические свойства ферроценилуксусной кислоты // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1399 - 1402.
4. Козлова М.С., Карякин Н.В., Шейман М.С., Камелова Г.П., Ларина В.Н., Смирнов А.С. Стандартная энтальпия образования и низкотемпературная теплоемкость этилферроцена // Журн. физ. химии 2003. Т. 77. №1. С. 31 - 35.
5. Карякин Н.В., Козлова М.С., Шейман М.С., Камелова Г.П., Ларина В.Н. Химическая термодинамика производных ферроцена // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 8. С. 1375 - 1382.
6. Козлова М.С., Карякин Н.В., Шейман М.С., Камелова Г.П., Ларина В.Н. Термодинамические свойства формилферроцена // Журн. общей химии. 2004 (принята к печати, рег. № 2087).
7. Козлова М.С. Теплоемкость n - бутилферроцена // Вестник Нижегородского ун-та. Сер. химия. 2000. Вып. 2. С. 231.
8. Karyakin N. V., Razuvaeva E. A., Domracheva L. G., Kozlova M. S., Domrachev G.A. Thermodynamics and molecular dynamics of formylferrocene // International conference «Organometallic compounds - the materials of the future millennium» (III Razuvaev lectures): Abstracts. Nizhniy Novgorod, 2000. P. 73.
9. Козлова М.С. Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические функции этилферроцена // Четвертая конференция молодых ученых - химиков Нижнего Новгорода: Тез. докл. Нижний Новгород, 2001. С. 26 - 27.
10. Козлова М. С. Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические функции (N, N-диметиламинометил)ферроцена // Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука - XXI веку»: Тез. докл. Иваново, 2001. 47 - 48.
11. Karyakin N.V., Kozlova M.S., Domracheva L.G. Chemical thermodynamics of ferrocene derivatives // International conference «New approaches coordination and metallic chemistry»: Abstracts. Nizhniy Novgorod, 2002. P. 60.
12. Карякин Н.В., Козлова М.С. Химическая термодинамика производных ферроцена // XIV Международная конференция по химической термодинамике: Тез. докл. Санкт - Петербург, 2002. С. 50.
13. Козлова М.С., Карякин Н.В. Термодинамические характеристики алкилзамещенных производных ферроцена и фазовых переходов в них // Материалы международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов - 2002». Сер. химия: Тез. докл. М., 2002. Т. 2. С. 263.
14. Козлова М.С. Термодинамические свойства этил - и формилферроцена // Седьмая Нижегородская сессия молодых ученых. (Естественно-научные дисциплины): Тезисы докладов. Нижний Новгород: Нижегородский гуманитарный центр, 2002. С. 170 - 171.
15. Соломаха К.Г., Козлова М.С., Карякин Н.В. Давление пара некоторых производных ферроцена // Пятая конференция молодых ученых - химиков Нижнего Новгорода: Тез. докл. Нижний Новгород, 2002. С. 39 - 40.