

**ЭЛЕКТРОННЫЙ ОБМЕН В СИСТЕМАХ
1,2,4,1',2',4'-ГЕКСАМЕ-ТИЛФЕРРОЦЕН/ГЕКСАФТОРФОСФАТ
1,2,4,1',2',4'-ГЕКСАМЕТИЛФЕРРИЦИНИЯ
И СИМ. ОКТАМЕТИЛ-ФЕРРОЦЕН/ГЕКСАФТОРФОСФАТ
СИМ. ОКТАМЕТИЛФЕРРИЦИНИЯ**

Ибрагимова Н.З., Салимов Р.М., Лятифов, И.У.

**Институт Катализа и Неорганической химии им. М.Нагиева
Национальной Академии Наук Азербайджана,
АЗ 1143, Баку, проспект Г.Джавида 113,
e-mail: iltifail@mail.ru*

Изучение редокс-пар – 1,2,4,1',2',4'-гексаметилферроцен/гексафторфосфат 1,2,4,1',2',4'-гексаметилферрициния ($\text{Me}_6\text{Fc}^{+/0}$) и сим. октаметил-ферроцен/гексафторфосфат сим. октаметилферрициния ($\text{Me}_8\text{Fc}^{+/0}$) связано с необходимостью замены нестабильного в ряде растворителей ферро-цен/феррициниевого ($\text{Fc}^{+/0}$) электрода сравнения на более стабильную систему [1].

1H ЯМР спектры диамагнитных комплексов Me_6Fc , Me_8Fc и парамагнитных солей $\text{Me}_6\text{Fc}^+\text{PF}_6^-$, $\text{Me}_8\text{Fc}^+\text{PF}_6^-$, а также процесса обмена электрона в системах $\text{Me}_6\text{Fc}^{+/0}$ и $\text{Me}_8\text{Fc}^{+/0}$ сняты в дейтероацетоне при 25°C (Bruker-300 МГц).

На основе экспериментальных данных [изотропных сдвигов ($\Delta\nu$), полуширин резонансных линий (W_D , W_P и W_{DP}) и мольных долей реагентов (f_D , f_P)] отдельных опытов были определены константы скорости обмена (k_{ex}) в зависимости от концентрации каждого из реагентов. Значения полученных k_{ex} показывают, что рассматриваемый обмен электрона подчиняется кинетическому уравнению второго порядка:

$$\text{скорость обмена} = k_{ex} [\text{Me}_n\text{Fc}] \cdot [\text{Me}_n\text{Fc}^+] \text{ (моль/л}\cdot\text{сек)} \text{ (n = 6, 8)}$$

Появление шести и восьми метильных групп в молекуле каждого из реагентов редокс-систем $\text{Me}_6\text{Fc}^{+/0}$ и $\text{Me}_8\text{Fc}^{+/0}$ увеличивает константу скорости обмена [$k_{ex}(\text{Me}_6\text{Fc}^{+/0})=1,50\cdot 10^7$ и $k_{ex}(\text{Me}_8\text{Fc}^{+/0})=2,20\cdot 10^7$ (л/моль·сек)] соответственно в $\approx 3,3$ и $\approx 4,8$ раза, по сравнению с незамещенной ферроцен-феррициниевой системой [$k_{ex}(\text{Fc}^{+/0})=4,6\cdot 10^6$] [2]. Увеличение скорости обмена в ряду $\text{Fc}^{+/0} \rightarrow \text{Me}_6\text{Fc}^{+/0} \rightarrow \text{Me}_8\text{Fc}^{+/0}$ интерпретируется нами как результат уменьшения энергии реорганизации растворителя (ацетона) с увеличением объемов реагентов редокс-пар $\text{Me}_6\text{Fc}^{+/0}$ и $\text{Me}_8\text{Fc}^{+/0}$.

Литература

1. Torriero A.A.J. *Electrochimica Acta*, 2014, 137, 235
2. Edward S. Y., Man-Sheung C., Wahl A. C. *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 3094