

UOT 54 – 386 [546.722: 546.723]

**OKTAMETİLFERROSEN/OKTAMETİLFERRİSİNİUM
HEKSAFLÜORFOSFAT SİSTEMİNİN MÜQAYİSƏ ELEKTRODLARINA
QOYULAN TƏLABATLARA UYGUNLUĞU****İ.Q.MƏMMƏDOV*, N.Z.İBRAHİMOVA**, Q.M.CƏFƏROV**,
S.Q.MƏMMƏDOVA**, D.Ə.ƏLİYEV******Bakı Dövlət Universiteti*****AMEA Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
nigar-ibrahimova93@mail.ru**

İUPAK tərəfindən elektrokimyəvi müqayisə elektrodlarına qoyulan təlabatlar oktametilferrosen/oktametilferrisinium heksaflüorfosfat sistemi ($Me_8Fc^{+/0}$) üzərində araşdırılmışdır. Göstərilmişdir ki, onun hər iki komponentinin məhlulda davamlı olması, əksər üzvi həlledicilərdə həll olması, sferik formaya, böyük radiusa və kiçik elektrik yükünə malik olması baxımından $Me_8Fc^{+/0}$ redoks sistemi müqayisə elektrodu kimi əvvəllər təklif olunmuş ferrosen-ferrisinium ($Fc^{+/0}$) sistemindən daha perspektivli sistemdir və heterogen fazada bu sistemin elektrokimyəvi öyrənilməsi zəruridir.

Açar sözlər: müqayisə elektrodu, oktametilferrosen, oktametilferrisinium kationu, kimyəvi sürüşmə

Son 10 il ərzində dəmirin metalüzvi birləşmələri olan ferrosen-ferrisinium və onların törəmələrindən ibarət sistemlər intensiv şəkildə tədqiq olunur [1]. Bu sistemlərə maraq əsasən onların tətbiq sahələri ilə əlaqədardır. Bu tədqiqatların əsas istiqamətlərindən biri bu birləşmələrdən qeyri-su mühitində elektrokimyəvi müqayisə elektrodu kimi istifadə edilməsi ilə bağlıdır. Belə ki, 1984-cü ildə ferrosen-ferrisinium sistemi ($Fc^{+/0}$) İUPAK tərəfindən qeyri-su məhlullarında baş verən redoks-proseslərin termodinamiki xassələrinin öyrənilməsində elektrokimyəvi müqayisə elektrodu kimi tövsiyə edilmişdir [2]. Lakin bu sistem hava mühitində hazırlanmış bəzi məhlullarda qeyri-stabil olduğu üçün [3,4] hazırda bu istiqamətdə tədqiqatlar əsasən daha perspektivli sistemlər – ferrosen-ferrisiniumun metil homoloqları üzərində həyata keçirilir [5,6].

Bu məqalədə müqayisə elektrodu kimi bizim tərəfimizdən təklif olunmuş $Me_8Fc^{+/0}$ sisteminin potensial mümkünlüyü araşdırılır.

Fikrimizcə $Me_8Fc^{+/0}$ sistemində metil qrupunun olması həm oktametilferrosen molekulunun, həm də oktametilferrisinium kationunun mərkəzində yerləşmiş dəmir atomunun məhlulda həlledici molekulları ilə təmasda olmasına mane olmalı və bu da dəmirin redoks potensiallarının həlledicinin təbiətindən asılı olmamasına, başqa sözlə potensialın sabit qalmasına səbəb olmalıdır [7].

Bu fikri yoxlamaq məqsədilə biz $\text{Me}_8\text{Fc}^{+/0}$ sisteminin müqayisə elektrodlarına qoyulan 7 tələbat [2] cavab verib-vermədiyini $\text{Fc}^{+/0}$ sistemində nəzərə müqayisəli şəkildə araşdırmışıq. Bu araşdırmanın nəticələri ardıcıl şəkildə aşağıda müzakirə edilir.

1. Redoks cütün hər iki komponenti məhlulda lazımi qədər davamlı olmalıdır.

Müqayisə elektrodları əsasən hava mühitində istifadə edildiyindən ilk olaraq $\text{Me}_8\text{Fc}^{+/0}$ sistemində potensiometrlik ölçüləri həyata keçirmək üçün tələb olunan müddət (0,5–3 saat) ərzində bu sistemin hava mühitində davamlı olub-olmaması araşdırılmışdır. Tədqiqatlar əsasən elektron udma spektroskopiyaya üsulu ilə həyata keçirilmişdir (cədvəl 1). Göstərilmişdir ki, oktametilferrosenin və oktametilferrisinium-heksaflüorfosfatın oksigen qazı ilə doyurulmuş məhlullarında 40–48 saat ərzində kimyəvi dəyişiklik baş vermir.

Cədvəl 1

Oktametilferrisinium-heksaflüorfosfatın ($\text{Me}_8\text{Fc}^+\text{PF}_6^-$) havanın oksigeni ilə doyurulmuş su-etanol məhlulunun elektron udma spektrində xarakterik udma zolaqları ($\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$)

Kompleks birləşmə	Xarakterik udma zolaqları ($\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$)		
$\text{Me}_8\text{Fc}^+\text{PF}_6^-$	290	665	785

Beləliklə, ferrisinium kationunun (Fc^+) müxtəlif həlledicilərdə qeyri-stabilliyini [3, 4] nəzərə alsaq, biz belə bir qənaətə gəlirik ki, *məhlulda davamlı olması baxımından $\text{Me}_8\text{Fc}^{+/0}$ redoks sistemi $\text{Fc}^{+/0}$ sistemindən üstündür və $\text{Me}_8\text{Fc}^{+/0}$ sisteminin iştirakı ilə istənilən potensiometrlik ölçüləri həyata keçirmək mümkündür.*

2. Redoks cütün hər iki komponenti əksər həlledicilərdə, o cümlədən, suda da həll olmalıdır.

Oktametilferrosen və oktametilferrisinium-heksaflüorfosfatın 12 üzvi və bir qeyri-üzvi (suda) həlledicidə həllolmalarının tədqiqi göstərir ki, reagentlərin hər birində 8 ədəd hidrofob metil qrupunun olması onların ferrosen və ferrisinium kationuna nəzərə alınmayan əksər üzvi həlledicilərdə daha da çox həll olmasına, suda isə az həll olmasına səbəb olur. Cədvəl 2-də oktametilferrosenlə oktametilferrisinium-heksaflüorfosfat duzunun müxtəlif həlledicilərdə şərti olaraq yaxşı (> 2 mq/ml), orta dərəcədə ($2 \pm 0,2$ mq/ml) və az həll olmasına ($< 0,2$ mq/ml) aid qısa məlumat verilmişdir.

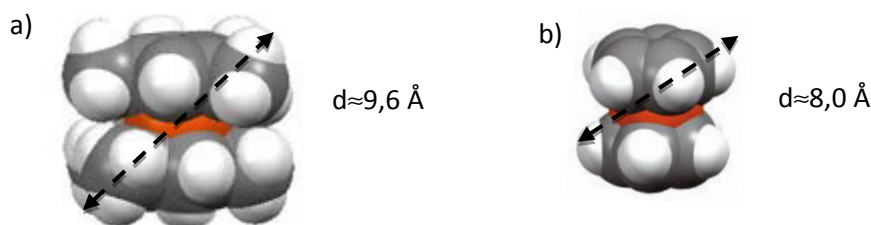
Oktametilferrosenlə (Me_8Fc) oktametilferrisinium-heksaflüorfosfatın ($\text{Me}_8\text{Fc}^+\text{PF}_6^-$) həll olmasına aid məlumat (25°C)

Kompleks birləşmə	Yaxşı həll olur	Orta dərəcədə həll olur	Az həll olur
Me_8Fc	heksanda, pentanda, heptanda, benzolda, toluolda	asetonda, dixlormetanda, xloroformda, asetonitrildə	metanolda, etanolda, dimetilsulfoksiddə, suda
$\text{Me}_8\text{Fc}^+\text{PF}_6^-$	asetonda, dixlormetanda, xloroformda	metanolda, etanolda	heptanda, suda

Bu məlumatlar onu göstərir ki, Me_8Fc və $\text{Me}_8\text{Fc}^+\text{PF}_6^-$ kompleksləri həm polyar, həm də qeyri-polyar üzvi həlledicilərdə elektrokimyəvi təcrübələrin aparılması üçün tələb olunan 10^{-1} – 10^{-2} M qatılıqlı məhlulları asanlıqla əmələ gətirir.

3. Redoks sistemi təşkil edən reagentlər sferik formaya və mümkün qədər böyük radiusa malik olmalıdır.

Şəkil 1-də $\text{Me}_8\text{Fc}^{+/0}$ sistemini təşkil edən oktametilferrosenin (a) və müqayisə üçün ferrosen molekulunun (b) Van-der-Vaals səthləri göstərilmişdir:

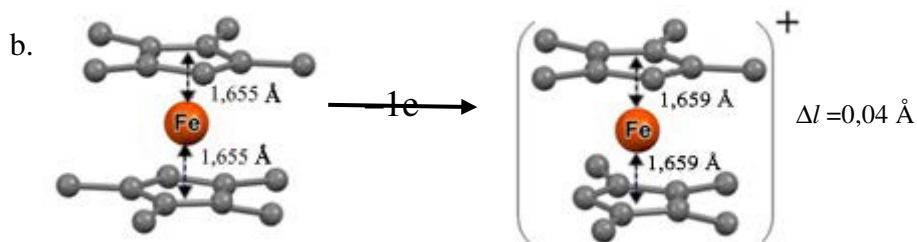
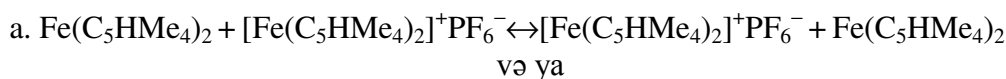


Şəkl. 1. Me_8Fc (a) və Fc (b) molekulalarının Van-der-Vaals səthləri

Van-der-Vaals səthlərinin müqayisəsindən görünür ki, oktametilferrosen molekulunun həndəsi forması ferrosendə olduğu kimi sferik formaya yaxındır. Lakin $\text{Me}_8\text{Fc}^{+/0}$ sistemində hər bir komponentin diametri ($\approx 9,60 \text{ \AA}$ [7]) $\text{Fc}^{+/0}$ sistemindəki müvafiq komponentin diametrindən ($\approx 8,00 \text{ \AA}$) [8–11] böyük olduğu üçün $\text{Me}_8\text{Fc}^{+/0}$ sistemi 3-cü tələbatda da $\text{Fc}^{+/0}$ sistemindən daha uyğundur.

4. Redoks prosesi zamanı sistemdə baş verən həndəsi dəyişikliklər minimum olmalıdır.

Elektron mübadilə reaksiyasını (a) əks etdirən sxemdən (b) görünür ki, $\text{Me}_8\text{Fc}^{+/0}$ sistemində oktametilferrosenin oktametilferrisinium kationuna oksidləşməsi zamanı Fe–Cp (tsiklopentadienil) rabitəsinin uzunluğu (Δl) $0,04 \text{ \AA}$ artır [9, 12]:



$$\Delta l = l(\text{Fe}-\text{Cp}')\text{Me}_8\text{Fc}^+ - l(\text{Fe}-\text{Cp}')\text{Me}_8\text{Fc} = 1,659 - 1,655 = 0,04 \text{ \AA}$$

Şəkl. 2. Oktametilferrosenin oksidləşməsi zamanı Fe–tsiklopentadienil (Cp) rabitəsinin uzunluğunun dəyişməsi (sadəlik üçün H atomları göstərilmir)

Ferrosenin ferrisinium kationuna oksidləşməsi zamanı Fe–Cp rabitəsinin uzunluğunda müşahidə olunan dəyişiklik də (0,04 Å) təşkil edir [8–11]. Ona görə $\text{Me}_8\text{Fc}^{+/0}$ sistemi 4-cü tələbatı $\text{Fc}^{+/0}$ sistemi kimi eyni dərəcədə cavab verir.

5. Redoks elektrodun komponentləri kiçik elektrik yükünə malik olmalıdır.

$\text{Me}_8\text{Fc}^{+/0}$ sisteminin komponentlərindən birinin (Me_8Fc) yüksüz, digərinin (Me_8Fc^+) isə ən kiçik müsbət yüklü olduğunu nəzərə alsaq deyə bilərik ki, $\text{Me}_8\text{Fc}^{+/0}$ sistemi bu tələbatı tam cavab verir. Bununla yanaşı, 3-cü bənddə deyilənlərə uyğun olaraq mübadilə reaksiyasının aralıq $[\text{Me}_8\text{Fc}+\text{Me}_8\text{Fc}]^+$ kompleksində müsbət +1 yük $[\text{Fc}+\text{Fc}]^+$ aralıq kompleksinə nəzərən daha böyük həcmdə paylanmışdır. Ona görə biz belə bir ümumi nəticəyə gəlirik ki, $\text{Me}_8\text{Fc}^{+/0}$ sistemi 5-ci tələbatı $\text{Fc}^{+/0}$ sistemindən daha uyğundur.

6. Elektrodda baş verən kimyəvi proses dönərlilik şərtinə uyğun gəlməlidir.

$\text{Me}_8\text{Fc}^{+/0}$ sisteminin müqayisə elektrodlarına qoyulan 6-cı tələbatı cavab verməsi o deməkdir ki, $\text{Me}_8\text{Fc}^{+/0}$ cütündə elektron keçidi elə böyük sürətlə baş verməlidir ki, sistemdə kimyəvi prosesin tarazlığı qısa müddət ərzində (tez) yaransın. Bu şərtə 1984-cü ildə müqayisə elektrodu kimi təklif olunmuş [2] $\text{Fc}^{+/0}$ sistemi tam cavab verir, çünki homogen fazada $\text{Fc}^{+/0}$ sistemində elektron mübadilə reaksiyasının sürət sabitinin qiyməti $4,6 \cdot 10^6$ ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [13] təşkil edir. Deməli, əgər biz bu elektroddan daha perspektivli redoks sistem təklif etmək istəyiriksə onda $\text{Me}_8\text{Fc}^{+/0}$ sistemində sürət sabitinin qiyməti $4,6 \cdot 10^6$ -dan az olmalı deyil.

$\text{Me}_8\text{Fc}^{+/0}$ sistemində sürət sabitinin qiymətini müəyyən etmək məqsədilə bu sistemi təşkil edən reagentlərin hər birinin ayrı-ayrılıqda ^1H NMR spektrləri çəkilmiş (cədvəl 3) və oradan proton izotrop sürüşmələrin ($\Delta\nu$) qiymətləri hesablanmışdır.

Deyteraseton məhlulunda Me_8Fc və $\text{Me}_8\text{Fc}^+\text{PF}_6^-$ komplekslərinin ^1H NMR spektrlərində müşahidə olunan (25 °C) kimyəvi sürüşmələr

Me_8Fc (diamaqnit)		$\text{Me}_8\text{Fc}^+\text{PF}_6^-$ (paramaqnit)	
ν_D ; H(Cp)[W_D]	ν_D ; H(CH ₃)[W_D]	ν_P ; H(Cp) [W_P]	ν_P ; H(CH ₃) [W_P]
957 [≈1 hs]	516 [≈1 hs] 498 [≈1 hs]	8430 [2060 hs]	-8640 [405 hs] -11310 [405 hs]

Qeyd: ν_D , ν_P – diamaqnit və paramaqnit komplekslərin tetrametilsilanın rezonans zolağına nəzərən kimyəvi sürüşmələri, hs; W_D, W_P - diamaqnit və paramaqnit komplekslərin rezonans zolaqlarının yarımını, hs.

Proton izotrop sürüşmələrin qiymətləri ($\Delta\nu$) hər bir hidrogen atomunun diamaqnit (Me_8Fc) və paramaqnit ($\text{Me}_8\text{Fc}^+\text{PF}_6^-$) komplekslərinin ^1H NMR spektrlərindəki kimyəvi sürüşmələri əsasında aşağıdakı kimi tapılmışdır:

$$\Delta\nu(\text{H}_{\text{Me}''}) = |[\nu_D(\text{H}_{\text{Me}''}) - \nu_P(\text{H}_{\text{Me}''})]| = |(516) - (-8640)| = 9156 \text{ hs}$$

$$\Delta\nu(\text{H}_{\text{Me}'}) = |[\nu_D(\text{H}_{\text{Me}'}) - \nu_P(\text{H}_{\text{Me}'})]| = |(498) - (-11310)| = 11808 \text{ hs}$$

$$\Delta\nu(\text{H}_{\text{halqa}}) = |[\nu_D(\text{H}_{\text{halqa}}) - \nu_P(\text{H}_{\text{halqa}})]| = |(957) - (8430)| = 7473 \text{ hs}$$

$\nu_P(\text{H}_{\text{Me}''})$ – iki visinal (qonşu) metil qrupu olan metil qrupun protonlarının kimyəvi sürüşmələri, hs ilə;

$\nu_P(\text{H}_{\text{Me}'})$ – bir visinal (qonşu) metil qrupu olan metil qrupun protonlarının kimyəvi sürüşmələri, hs ilə;

$\nu_P(\text{H}_{\text{halqa}})$ – tsiklopentadienil (Cp) halqasında yerləşmiş protonlarının kimyəvi sürüşmələri, hs ilə.

Hazırda bu yolla hesablanmış proton izotrop sürüşmələrin ($\Delta\nu$) qiymətləri, həmçinin diamaqnit (Me_8Fc) və paramaqnit ($\text{Me}_8\text{Fc}^+\text{PF}_6^-$) komplekslərin birgə sistemdə ^1H NMR tədqiqatlarının nəticələri əsasında elektron mübadilə reaksiya sürətinin kinetik tənliyinin, reaksiyanın tərtibinin və sürət sabitinin qiymətinin tapılması istiqamətində məqsədyönlü işlər aparılır. Eyni zamanda 7-ci təlabata uyğun olaraq $\text{Me}_8\text{Fc}^{+/0}$ sistemində formal potensialın ölçülməsi istiqamətində də müvafiq elektrokimyəvi tədqiqatlar başa çatdırılır.

Beləliklə, *müqayisə elektrodlarına qoyulan 7 təlabatdan beşinin $\text{Me}_8\text{Fc}^{+/0}$ sistemi üzərində araşdırılması göstərir ki, $\text{Me}_8\text{Fc}^{+/0}$ sistemi $\text{Fc}+\text{Fc}^+$ sisteminə nəzərən yuxarıda sadalanan 5 təlabata daha tam cavab verir və bu səbəbdən $\text{Me}_8\text{Fc}^{+/0}$ redoks cütü müqayisə elektrodu kimi daha perspektivli sistemdir.*

Təcrübi hissə

Oktametilferrosen və oktametilferrisinium-heksaflüorofosfat komplekslərini [14,15] - də təklif etdiyimiz üsullarla sintez etmişik.

Oktametilferrosen toz halında sarı rəngli 164°C-də əriyən kristallik maddədir. Oktametilferrisiniumun heksaflüorofosfat duzu toz halında yaşıl rəngli,

nisbətən böyük kristallar şəklində tünd-mavi rəngli, 214°C-də parçalanmaqla əriyən kristallik maddədir. Hər iki maddənin tərkibi element analizi üsulu ilə təsdiq edilmişdir.

¹H NMR spektrlər Bruker-300 MHz spektrometri vasitəsilə 25°C-də və deyteraseton məhlulunda çəkilmişdir. Daxili etalon kimi tetrametilsilandan istifadə edilmişdir.

Elektron udma spektrləri UV-1800 cihazında çəkilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Astruc D. (2017). Why is Ferrocene so Exceptional? // *Eur. J. Inorg. Chem.*, Vol. 1, pp. 6-31.
2. Gritzner G., Kuta J. Recommendations on Reporting Electrode Potentials in Nonaqueous Solvents. // *J. Pure Appl. Chem.*, 1984, Vol.56, pp.461-466.
3. Kirchner K., Dang S.Q., Stebler M., Dodgen H., Wherland S., Hunt J. P. (1989). Temperature, Pressure, and Electrolyte Dependence of the Ferrocene/Ferrocenium Electron self-Exchange in Acetonitrile-d₃ // *Inorg. Chem.*, Vol. 28, pp.3604-3606.
4. Nielson R. M., McManis G. E., Safford L. K., Weaver M. J. (1989). Solvent and Electrolyte Effects on the Kinetics of Ferrocenium-Ferrocene self-Exchange. A reevaluation. // *J. Phys. Chem.*, Vol.93, pp.2152-2157.
5. Matsumoto M. and Swaddle T.W. (2004). The Decamethylferrocene (+/0) Electrode Reaction in Organic Solvents at Variable Pressure and Temperature. // *Inorg. Chem.*, Vol.43, pp.2724-2735.
6. Torriero A.A.J. (2014). Characterization of Decamethylferrocene and Ferrocene in Ionic Liquids: Argon and Vacuum Effect on Their Electrochemical Properties. // *Electrochimica Acta*, Vol.137, pp.235-244.
7. İbrahimova N.Z., Məmmədov İ.Q., Cəfərov Q.M., Lətifov İ.U. Dəmirin sendviç tipli komplekslərindən ibarət sistemlərdə elektron mübadilə reaksiyasının kinetikasi // *BDU-nun Xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası* 2018, №2, s. 26-31.
8. Martinez R., Tiripicchio A. (1990). Structure of Ferrocenium Hexafluorophosphate // *Acta Crystallogr.*, Vol.C46, pp.202-205.
9. Schottenberger H., Wurst K., Griesser U. J. (2005). ⁵⁷Fe-Labeled octaMethylferrocenium Tetrafluoroborate. X-ray Crystal Structures of Conformational Isomers, Hyperfine Interactions, and Spin-Lattice Relaxation by Moessbauer Spectroscopy. // *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.127, pp.6795-6801.
10. Pickardt J., Schumann H., Mohtachemi R. (1990). Structure of Decamethylferrocenium Tribromide // *Acta Crystallogr.*, Vol.C46, pp.39-41
11. Takusagawa F., Koetzle T. F. (1979). A Neutron Diffraction Study of the Crystal Structure of Ferrocene // *Acta Crystallogr.* Vol.B35, pp.1074-1080.
12. Struchkov Yu.T., Andrianov V.G., Sal'nikova T.N., Lyatfov İ.R., Materikova R.B. (1978). Crystal and Molecular Structures of Two Polymethylferrocenes. Sym. Octa and Decamethylferrocenes // *J. Organomet. Chem.*, Vol.145, pp.213-223.
13. Yang E. S., Chan M.-S., Wahl A. C. (1975). Rate of Electron Exchange between Ferrocene and Ferricenium Ion from Nuclear Magnetic Resonance Studies // *J. Phys. Chem.*, Vol.79, pp.2049-2052.
14. İбрагимова Н.З., Мамедов И.Г., Джафаров Г.М., Салимов Р.М., Лятифов И.У. Полиметилферроцены и соответствующие им катионы полиметилферрициния // *Вестник БГУ, серия естественные науки* 2016, №1, с. 27-32.
15. Nesmeyanov A.N., Materikova R.B., Lyatfov İ.R., Kurbanov T.Kh., Kochetkova N.S. (1978). Sym.-Polymethylferricenium Hexafluorophosphates // *J. Organometal. Chem.*, Vol.145, pp.241-243.

**СООТВЕТСТВИЕ СИСТЕМЫ ОКТАМЕТИЛФЕРРОЦЕН/ГЕКСАФТОРФОСФАТ
ОКТАМЕТИЛФЕРРИЦИНИЯ ТРЕБОВАНИЯМ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫМ
К ЭЛЕКТРОДАМ СРАВНЕНИЯ**

**И.Г.МАМЕДОВ, Н.З.ИБРАГИМОВА,
Г.М.ДЖАФАРОВ, С.Г.МАМЕДОВА, Д.А.АЛИЕВА**

РЕЗЮМЕ

На примере системы октаметилферроцен/гексафторфосфат октаметилферрициния ($\text{Me}_8\text{Fc}^{+0}$) рассмотрено ее соответствие требованиям, предъявляемым к электродам сравнения со стороны ИЮПАК. Показано, что по устойчивости в растворах, растворимости в большинстве органических растворителях, сферической форме, большому радиусу и меньшему электрическому заряду обоих компонент редокс $\text{Me}_8\text{Fc}^{+0}$ системы, она, в качестве электрода сравнения, более перспективная, чем ранее предложенная ферроцен-феррициниевая (Fc^{+0}) система. Поэтому электрохимическое изучение этой системы в гетерогенной фазе необходимо.

Ключевые слова: электрод сравнения, октаметилферроцен, катион октаметилферрициния, химический сдвиг

**CONFORMITY OF OCTAMETHYLFERROCENE/OCTAMETHYLFERRICINIUM
HEXAFLUOROPHOSPHATE SYSTEM TO THE REQUIREMENTS
OF REFERENCE ELECTRODES**

**I.G.MAMMADOV, N.Z.IBRAHIMOVA,
G.M.JAFAROV, S.G.MAMMADOVA, D.A.ALIYEVA**

SUMMARY

Requirements of electrochemical reference electrodes put by IUPAC were studied over the octamethylferrocene/octamethylferricinium hexafluorophosphate system ($\text{Me}_8\text{Fc}^{+0}$). It was shown that $\text{Me}_8\text{Fc}^{+0}$ redox system is a more prospective system than the previously proposed ferrocene-ferricinium (Fc^{+0}) system as a reference electrode due to resistance of both components in solution, solubility in many organic solvents, having spherical form and big radius and less electric charge. Therefore electrochemical study of this system in heterogeneous phase is necessary.

Key words: reference electrode, octamethylferrocene, cation of octamethylferricinium, chemical shift.

*Redaksiyaya daxil oldu: 03.10.2018-ci il
Çapa imzalandı: 02.05.2019-cu il*