

На правах рукописи

Лавров Иван Александрович

**Особенности синтеза полимерных форм фосфора в
растворах**

02.00.01. - Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва -2005г.

Работа выполнена в Институте химии и проблем устойчивого развития
Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Сметанников Юрий Владимирович

Научный консультант: член-корреспондент РАН,
доктор химических наук, профессор
Тарасова Наталия Павловна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Ершов Борис Григорьевич

доктор технических наук, профессор
Петропавловский Игорь Александрович

Ведущая организация - **Институт химии растворов РАН**

Защита диссертации состоится «31» марта 2005г. в 10⁰⁰ часов в конференц-зале на заседании диссертационного совета Д 212.204.07 в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева по адресу: 125047, Москва, А-47, Миусская пл., дом 9.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат разослан «25» февраля 2005г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д212.204.07, к.х.н.



Белова Л.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

В последние годы, в связи с расширением сфер применения, возрастает потребность в различных соединениях фосфора, в частности, красного фосфора, обладающего комплексом полезных свойств. Отсутствие простых и безопасных способов его получения заставляет искать новые методы синтеза и управления процессом полимеризации элементного фосфора и свойствами конечного продукта-полимерного фосфора.

Неорганические полимеры стоят особняком в полимерной химии. В силу многообразия путей образования, типов химических связей, участвующих в формировании полимеров, варьирования состава не существует единого взгляда на особенности протекания процессов полимеризации для различных неорганических мономеров, в том числе и для элементного фосфора. Для подавляющего большинства органических мономеров процессы полимеризации хорошо изучены, имеют математическое описание, для них определены основные схемы формирования структуры полимеров. При синтезе органических полимеров широко используются методы управления процессом с помощью варьирования физико-химических характеристик среды, а также различных катализаторов, в том числе кислотных, позволяющих получать высокомолекулярные соединения с целевыми свойствами. В связи с этим актуальное значение приобретает исследование возможностей применения подходов, используемых для управления процессами получения органических полимеров, к неорганическим.

Настоящая работа выполнена в рамках Государственной межвузовской научно-технической программы «Университеты России», научное направление «Фундаментальные исследования новых материалов и процессов в веществе», проекта РФФИ №03-03-32821 «Исследование реакционной способности элементного фосфора в процессах синтеза красного фосфора с регулируемыми свойствами».

Цель работы

Цель настоящей работы заключалась в выявлении роли параметров среды для реакций образования полимерных форм фосфора.

Научная новизна

Впервые исследован процесс радиационно-инициированной полимеризации элементного фосфора в средах с варьируемой полярностью и однотипными инициирующими частицами.

Обнаружены явления ассоциации молекул фосфора в бензоле, образования комплекса $[P_4-EMIM(CF_3SO_2)_2N]$ в растворе белого фосфора в диметилсульфоксиде в присутствии ионной жидкости.

Методами физико-химического анализа изучены состав, структура, свойства образующегося продукта.

Определены некоторые физико-химические параметры процесса полимеризации элементного фосфора в различных средах (радиационно-химические выходы образующихся продуктов, скорости реакций, эффективные энергии активации). Получено выражение для скорости реакции взаимодействия P_4 и ДФПГ в бензоле.

Установлено, что полярность среды оказывает существенное влияние на кинетику процесса полимеризации элементарного фосфора.

Обнаружено, что под действием ионизирующего излучения в среде нитробензола преимущественно идет окисление элементарного фосфора.

Практическая ценность

Предложен новый способ управления реакцией полимеризации элементарного фосфора, заключающийся в варьировании полярности среды процесса и введении катализирующих добавок.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы были представлены на 13 Международной конференции по химии соединений фосфора и 4 Международном симпозиуме по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений «Петербургские встречи» (Санкт-Петербург 2002), на Летней школе по «зеленой химии» (Green Chemistry Summer School, Venice, 2003), на 17 Менделеевском, съезде по общей и прикладной химии (Казань, 21-26 сентября 2003 г.), на I и II Всероссийских конференциях «Прикладные аспекты химии высоких энергий» (Москва, 2001 и 2004 гг.), на 206th Meeting of The Electrochemical Society (Honolulu, Hawaii, October 3-8, 2004)

Публикации. По теме диссертации имеется 6 публикаций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы (149 наименований) и приложения. Общий объем работы 162 страницы машинописного текста, включая 39 таблиц и 94 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность работы и определяются основные цели исследования.

Глава 1 представляет собой обзор литературы по теме диссертации. В ней рассмотрены и обсуждены данные о свойствах элементарного фосфора, о полимеризации элементарного фосфора в неводных растворителях, о роли кислотных катализаторов в полимеризационных процессах, о свойствах ионных жидкостей и их использовании в синтезе полимеров.

Глава 2. Экспериментальная часть.

Этот раздел содержит характеристики исходных реагентов, методики проведения экспериментов, дозиметрии, идентификации и количественного анализа продуктов реакций.

Для синтеза полимерных форм фосфора использовали белый фосфор ГОСТ 898-75 ЧПО "Фосфор", предварительно очищенный по стандартной процедуре.

Для исследования механизма радикально-иницированных реакций с участием элементарного фосфора использовали стабильный радикал 1,1-дифенилпикрилгидразил (ДФПГ). Растворы белого фосфора и ДФПГ в бензоле и диметилсульфоксиде (ДМСО) были изучены методами спектрофотометрии.

Изучение кинетики радиационно-иницированной реакции элементарного фосфора в нитробензоле производили по ампульной методике.

Реакцию образования фосфорсодержащих полимеров (ФСП) из белого фосфора в присутствии катализатора $AlBr_3$ проводили в растворах бензола и гексана при

температурах 318 и 328 К. Для сохранения высокой активности катализатора реакцию осуществляли в инертной атмосфере и обезвоженных растворителях.

Для моделирования полярности среды в реакции радиационно-иницированной полимеризации белого фосфора использовали смеси растворителей - бензола и ДМСО. Полярность среды варьировали соотношением растворителей. Для изменения характера сольватационных взаимодействий в реакционную систему вводили ионную жидкость (ИЖ) - 1-этил-3-метилимидазолиятрифторсульфонимид, в соотношении ИЖ:Р₄=10:1 моль/моль. В инертной атмосфере реакционные системы помещали в ампулы. Ампулы облучали на установке МРХ -γ-100 при T = 298 К и мощности дозы ионизирующего излучения Ḋ = 0,59 Гр/с. После облучения ампулы вскрывали, осадок отфильтровывали и проводили дальнейшую обработку образцов титриметрическими и гравиметрическими методами

Глава 3. Основные экспериментальные результаты.

В главе представлены результаты исследований исходных растворов элементарного фосфора в бензоле,ДФПГ в бензоле и ДМСО, элементарного фосфора и AlBr₃ в гексане методом электронной спектроскопии. Приведены результаты исследований методом ЯМР ³¹P спектроскопии растворов фосфора в ДМСО, гексане и бензоле в присутствии ионной жидкости. Приведены первичные результаты исследований диэлектрических свойств исходных растворов ДМСО/бензол, ИЖ/ДМСО/бензол. Представлены данные по элементному анализу, ИК- спектроскопии, ЯМР ³¹P спектроскопии и анализу морфологии и микрофотографии синтезированных в работе фосфорсодержащих полимеров.

Приведены результаты кинетики исследованных процессов полимеризации элементарного фосфора в различных средах и взаимодействия элементарного фосфора с ДФПГ.

Глава 4. Обсуждение результатов.

4.1. Состав и структура продуктов, образующихся в результате реакции полимеризации элементарного фосфора в различных средах.

Все образцы неорганических полимеров на основе красного фосфора, полученные в различных условиях, представляют собой порошки от светло-оранжевого до красно-коричневого цвета, не растворимые в известных растворителях. Обнаружено, что с увеличением степени превращения фосфора интенсивность окраски образцов усиливается. Для всех синтезированных полимерных форм фосфора в ИК-спектрах присутствует полоса поглощения малой интенсивности при 500 см⁻¹, которая была отнесена к связи Р-Р. Присутствие в этих спектрах полос поглощения, соответствующих связям Р-О-Н (1460 см⁻¹), Р-О (1380 см⁻¹), Р-Н (1150 и 970 см⁻¹), Р-С (720 см⁻¹), свидетельствует о том, что органические фрагменты растворителя химически связаны с фосфором, и является одной из характерных черт продуктов радиационно-иницированной полимеризации белого фосфора. Содержание фосфора в полимерных образцах определяется условиями реакции: природой растворителя, поглощенной дозой, присутствием катализатора.

В результате реакции, протекающей в растворах белого фосфора в присутствии бромид алюминия, образуется оранжевый продукт, интенсивность

окраски которого углубляется с увеличением степени превращения. По данным элементного анализа в образующемся соединении содержится около 78 масс.% фосфора. Данные ЯМР на ядрах фосфора ^{31}P в твердой фазе свидетельствуют о том, что структура полученного продукта несколько отличается от структуры промышленных образцов красного фосфора, что, по-видимому, обусловлено участием AlBr_3 в формировании структуры. Для образца промышленного красного фосфора в спектрах ^{31}P ЯМР линии в области 100 м.д. относятся к красному фосфору, в области -450 м.д. - к соединению со строением, близким к P_4 . В полученном нами образце нет характерной линии в слабом поле от красного фосфора, но появляется широкая линия в области -20 м.д., которая, по-видимому, тоже соответствует полимерной форме.

При облучении растворов белого фосфора в нитробензоле образуется порошкообразный продукт красно-коричневого цвета.

Продуктом реакции радиационно-инициированной полимеризации белого фосфора в бинарном растворителе ДМСО/бензол в присутствии ИЖ является фосфорсодержащее вещество, выпадающее в осадок в виде мелкодисперсного желто-оранжевого порошка. Вещество не плавится. Исследование продукта методом рентгеноструктурного анализа показало его рентгеноаморфность. По данным элементного анализа, проведенного методом сжигания в кислороде, в продукте в среднем содержится (в массовых процентах): $\sim 70\% \text{P}$, $\sim 7\% \text{C}$, $\sim 3\% \text{H}$, $\sim 20\% \text{O}$.

Полученные фосфорсодержащие полимеры на основе красного фосфора, так же как и промышленный красный фосфор, полученный термической полимеризацией в массе, окисляются кислородом воздуха. При длительном хранении во влажной атмосфере полимер полностью окисляется с образованием фосфорной кислоты.

Исследование методом морфологического анализа и электронной микроскопии макроструктуры фосфорсодержащего продукта, полученного в бензоле и в ДМСО/бензол в присутствии ИЖ, показало, что, в случае проведения процесса в полярном растворителе ДМСО/бензол (90 % мол. ДМСО по отношению к бензолу), образуются частицы со средним размером 0,25 мкм, что значительно меньше среднего размера частиц (11 мкм), образующихся в чистом бензоле. Такое явление, возможно, связано с тем, что переход от бензола к более полярным растворителям сопровождается ухудшением их растворяющей способности и, в конечном итоге, выделению полимера при его меньших концентрациях в растворе.

Сходство физико-химических свойств и внешнего вида продуктов, образующихся при полимеризации элементного фосфора в различных условиях (в присутствии AlBr_3 , в нитробензоле, в ДМСО/бензол/ИЖ), указывает на общие закономерности процесса их образования.

4.2. Кинетические закономерности реакций элементного фосфора в присутствии различных агентов.

Наши представления о радиационно-инициированных процессах образования фосфорсодержащих полимеров на основе красного фосфора сформированы на основании проведенных ранее исследований поведения элементного фосфора в различных растворителях: бензоле, сероуглероде, галогенсодержащих углеводородах, спиртах. Обнаружено, что существенное влияние на скорость

реакции присоединения иницирующего радикала к молекуле элементарного фосфора оказывает величина электронной плотности на реакционном центре радикала. В связи с этим было интересно для радиационно-инициированной полимеризации белого фосфора использовать ароматическую систему (нитробензол), в которой под действием ионизирующего излучения образуются кислородцентрированные радикалы. За процессом следили по образованию полимера и количеству не вступившего в реакцию белого фосфора.

В холостом опыте (в течение 168 часов) убыли элементарного фосфора в нитробензоле не обнаружено. При радиоллизе нитробензола важную роль играют анион-радикалы $C_6H_5NO_2^{\cdot-}$, которые участвуют в процессах образования полимерных форм фосфора. Подобный тип радикала должен способствовать протеканию процесса полимеризации. Однако данные, представленные на рис.1

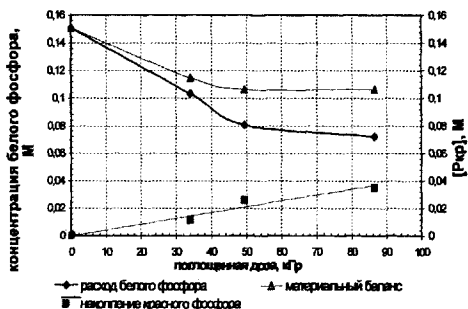


Рис. Исследование кинетики образования ФПП в нитробензоле, $[P_4]_0=0,15 \text{ М}$, $D^{\cdot}=0,61 \text{ Гр/с}$, $T=298 \text{ К}$.

свидетельствуют о том, что в исследуемой системе по мере увеличения поглощенной дозы наблюдается увеличение расхода элементарного фосфора по контролируемым продуктам. Это свидетельствует о накоплении неидентифицируемых растворимых фосфорсодержащих соединений. Обнаруженное явление может быть связано с рядом процессов. Известно, что нитросоединения выступают ингибиторами реакций полимеризации. Эффективность ингибирования определяется количеством нитрогрупп в молекуле ингибитора, при этом механизм ингибирования окончательно не установлен. Известна способность оксидов азота окислять белый и красный фосфор до фосфорных кислот. С другой стороны, ароматические нитросоединения способны реагировать с соединениями фосфора в низших степенях окисления. Считают, что при этом происходит ступенчатое дезоксигенирование нитрогруппы сначала в нитрозогруппу, которая при последующем дезоксигенировании превращается в нитрен. Присоединение иницирующего радикала на основе нитробензола к молекуле тетрафосфора определяет появление окислительного канала его расходования. Последнее определяет появление в реакционной системе на основе нитробензола в исследованных условиях до **0,045 (моль P_4 /л)** растворимых соединений фосфора. Поэтому для выявления особенностей участия азотсодержащих соединений в реакциях элементарного фосфора было изучено взаимодействие стабильного радикала 1,1-дифенилпикрилгидразила (ДФПГ) с белым фосфором в бензоле. Как показали предварительные исследования, растворы ДФПГ в бензоле в использованных экспериментальных условиях стабильны. Исходные системы элементарного фосфора и ДФПГ в бензоле представляют собой интенсивно окрашенные фиолетовые растворы. В ходе

реакции наблюдается переход окраски от фиолетовой к желтой. Методом ЭПР показано, что в конечных продуктах отсутствуют парамагнитные центры. В электронных спектрах реакционной системы (рис.2) присутствуют полосы поглощения с максимумами при $\lambda_1=520$ нм, $\lambda_2=330$ нм, $\lambda_3=280$ нм. Изменение характеристик электронного спектра (рис. 3, 4, 5) в ходе реакции свидетельствует о взаимодействии радикального центра с P_4 , приводящем к снижению интенсивности полосы поглощения при длине волны 520 нм, (электронный переход не спаренного электрона ДФПГ) и об участии в реакции нитрогрупп ($\lambda_2=330$ нм, $n-\pi^*$ переход). Таким же образом ведут себя растворы ДФПГ и P_4 в ДМСО.

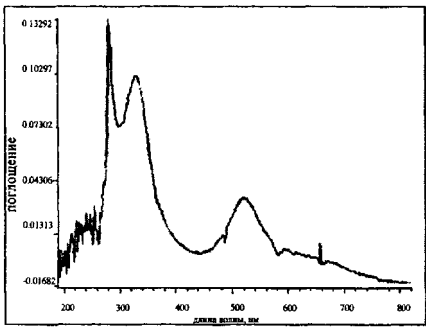


Рис. 2. Электронный спектр раствора фосфора и ДФПГ в бензоле. $[P_4]_0=3,0 \cdot 10^{-3}$ М, $[ДФПГ]_0=8,5 \cdot 10^{-5}$ М

За ходом реакции взаимодействия ДФПГ с элементарным фосфором следили методом электронной спектроскопии. Полученные кинетические данные линеаризуются в координатах $\ln(C_0/C)=f(t)$. Это свидетельствует о том, что брутто-реакция взаимодействия ДФПГ с P_4 протекает по первому порядку относительно стабильного радикала. Для определения порядка реакции по фосфору исследовали растворы белого фосфора и ДФПГ в бензоле при $\lambda=278$ нм (рис.5). Полученные кривые линеаризуются в полулогарифмических координатах и имеют различный угол наклона и, следовательно, различные значения $\text{tg}\alpha=K\text{эф}$. Поскольку $K\text{эф}=K \cdot [P_4]^b$, то построение зависимости $\ln K\text{эф}=\ln K + b \ln [P_4]$ (1) позволяет определить константу скорости реакции. Методом линейной регрессии были получены константы в уравнении (1): $K=0,41 \pm 0,03$, $b=1,82 \pm 0,03$, $R=0.968$. Таким образом, выражение для скорости реакции

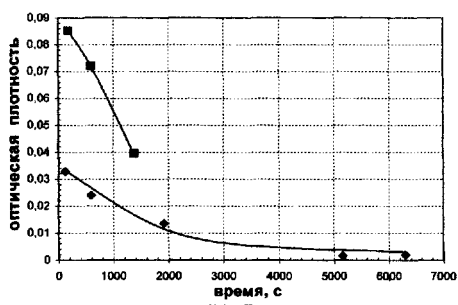


Рис. 3. Зависимость оптической плотности реакционной среды ($\lambda=520$ нм) от времени протекания реакции. Система №1- $[P_4]_0=3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[ДФПГ]_0=8,46 \cdot 10^{-5}$ М в бензоле, система №2- $[P_4]_0=1,29 \cdot 10^{-3}$ М, $[ДФПГ]_0=8,46 \cdot 10^{-5}$ М в ДМСО, $T=298$ К.

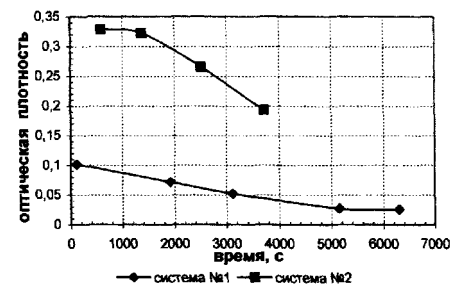


Рис. 4. Зависимость оптической плотности реакционной среды ($\lambda=328$ нм) от времени протекания реакции. Система №1- $[P_4]_0=3 \cdot 10^{-3}$ М, $[ДФПГ]_0=8,46 \cdot 10^{-5}$ М в бензоле, система №2- $[P_4]_0=1,29 \cdot 10^{-3}$ М, $[ДФПГ]_0=8,46 \cdot 10^{-5}$ М в ДМСО, $T=298$ К.

взаимодействия P_4 и ДФПГ в бензоле имеет следующий вид:

$$w=0.41[ДФПГ] \times [P_4]^{1.8} \quad (2)$$

Взаимодействие ДФПГ с элементарным фосфором можно представить как реакцию с участием парамагнитной частицы, приводящую к образованию непарамагнитных продуктов. Конечные диамагнитные продукты растворимы в бензоле. Белый фосфор можно рассматривать как трициклический фосфин, характеризующийся угловым напряжением и, следовательно, высокой нуклеофильной реакционной способностью. Поэтому он может вступать в химические реакции, характерные для фосфинов.

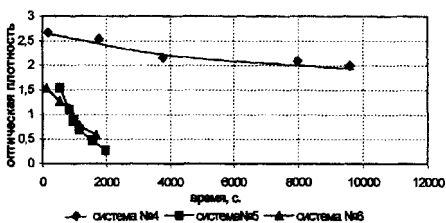
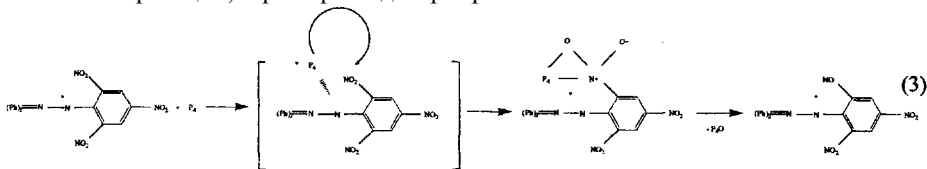


Рис. 5. Зависимость оптической плотности ($\lambda=278$ нм) реакционной среды от времени протекания реакции для систем №4, 5, 6, где система №4- $[P_4]_0=4,75 \cdot 10^{-3}$ М, $[ДФПГ]_0=2,37 \cdot 10^{-4}$ М, система №5- $[P_4]_0=15,8 \cdot 10^{-3}$ М, $[ДФПГ]_0=2,37 \cdot 10^{-4}$ М, система №6- $[P_4]_0=23,7 \cdot 10^{-3}$ М, $[ДФПГ]_0=2,37 \cdot 10^{-4}$ М, $T=298$ К



Присутствие в молекуле ДФПГ нитрогрупп создает возможность протекания подобных реакций. Поэтому существует вероятность того, что взаимодействие молекулы белого фосфора с радикальным центром ДФПГ приводит к реализации механизма дезоксигенирования нитрогрупп пикрильного фрагмента фосфором (3). Превращение электроноакцепторных нитрогрупп в пикрильном фрагменте дестабилизирует стабильный радикал, гибель которого приводит к непарамагнитным продуктам. Таким образом, если в среде нитробензола наряду с процессом полимеризации элементарного фосфора преимущественно протекает дезоксигенирование, в присутствии ДФПГ данный процесс становится основным, а полимерных продуктов не образуется.

В полученном выражении (2) для скорости реакции взаимодействия P_4 и ДФПГ в бензоле порядок реакции по фосфору, равный 1,8, может быть следствием как более глубокого протекания реакции с ДФПГ (по двум нитрогруппам пикрильного фрагмента), так и особенностей раствора фосфора в бензоле.

При исследовании зависимости оптического поглощения бензольных растворов элементарного фосфора от концентрации последнего (рис.6)

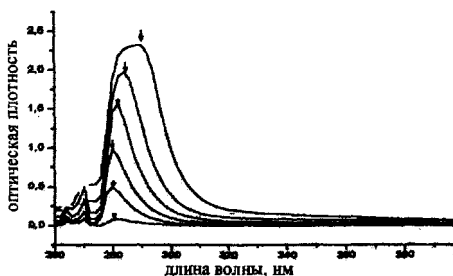
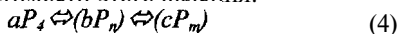


Рис. 6. Электронные спектры бензольных

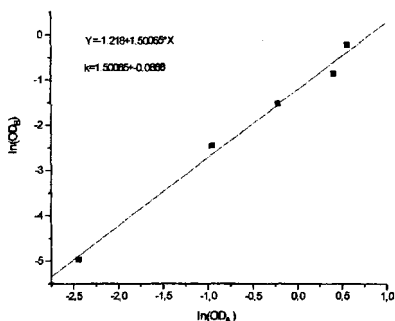
обнаружено отклонение от закона растворов белого фосфора различной концентрации.

Бугера-Ламберта-Бэра. Как правило,

такое явление связывают с процессами ассоциации. Различные варианты (разбавление, расчетное количество навески) приготовления исходных растворов свидетельствуют об обратимости этого явления:



Присутствие в системе более сложных, чем молекула P_4 , образований позволяет использовать математические методы анализа спектра (Аленцева-Фока) для



выделения его отдельных компонентов. В результате выделены сигналы двух основных компонентов А и В, максимумы поглощения которых не сдвигались с изменением концентрации растворов, и сумма которых формировала суммарный спектр. Максимум поглощения компонента А находится около 282 нм, В - около 292 нм. Содержание третьего компонента не превышает 1%. Независимо от количества участников равновесия для первых двух компонентов выполняется условие:

$$k = \frac{[B]^b}{[A]^a} \quad (5)$$

Выражая концентрацию каждого компонента через оптическую плотность при фиксированной длине волны, подставляя их в выражение 5 и логарифмируя его, получаем:

$$\ln(OD_B) = (a/b) \cdot \ln(OD_A) + \text{Const} \quad (6)$$

Из выражения (6) следует, что наклон прямой, построенной в координатах $\ln(OD_B)$ от $\ln(OD_A)$, зависит только от отношения стехиометрических коэффициентов a/b (рис. 7). Предполагая, что А соответствует белому фосфору P_4 , и учитывая, что ассоциаты также образованы структурами P_n , получаем простейшее отношение, при котором находят объяснения наблюдаемые явления: $a/b = 3/2$. Это соответствует следующему равновесию: $3(P_4)_2 \rightleftharpoons 2(P_4)_3$. По-видимому, процесс имеет еще более сложный характер и является многостадийным последовательным процессом.

Таким образом, элементный фосфор в растворах (в бензоле) участвует в различных процессах саморганизации. В этой связи следовало ожидать, что введение в растворы элементарного фосфора соединений, способных взаимодействовать по донорно-акцепторному механизму ($AlBr_3$), будет способствовать процессу самоорганизации. В качестве простейшей исходной системы нами были выбраны растворы белого фосфора в бензоле с добавками бромида алюминия в количестве 3-5 % мол. от начального количества фосфора. Действительно, в этом случае наблюдалось образование небольших количеств фосфорсодержащего полимера. Однако, как показали наши исследования этой системы, степень превращения P_4 в полимер, как правило, не превышает нескольких процентов. Известно, что бромид алюминия взаимодействует с электронно-насыщенными системами, легко образуя с ними различные комплексы, например, вида $AlBr_3 \cdot (C_6H_6)_n$, где $n=1..3$ (известные также как комплексы Густавсона).

Существование подобного канала расходования $AlBr_3$ уменьшает эффективность протекания целевого процесса. Поэтому было решено использовать в качестве растворителя предельный углеводород. Известно, что предельные соединения гораздо медленнее взаимодействуют с бромидом алюминия, чем ароматические, а интенсивность этого взаимодействия обратно пропорциональна длине углеводородной цепи в молекуле растворителя. В качестве растворителя был выбран н-гексан, обеспечивающий удовлетворительную растворимость компонентов системы и обладающий сравнительно низкой молекулярной массой. Взаимодействие элементарного фосфора с $AlBr_3$ в гексане исследовали по методике, отработанной на бензольных растворах. Показано, что основным продуктом реакции является ФСП в виде порошка оранжевого цвета.

Для определения кинетических параметров реакции было проведено несколько серий экспериментов, в которых варьировали начальную концентрацию белого фосфора и температуру. На графиках (рис. 8, 9) представлены зависимости концентрации и конверсии белого

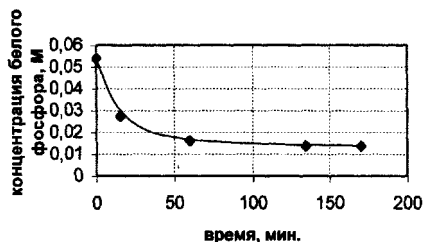


Рис. 8. зависимость концентрации белого фосфора от времени проведения реакции. $T=328\text{ К}$, $[P_4]_0 = 0,054\text{ М}$, $[AlBr_3]_0 = 0,038\text{ М}$, растворитель – н-гексан.

фосфора от времени проведения реакции. Содержание инициатора во всех экспериментах внутри серии составляло 70 % мол. от начального количества фосфора, а начальная концентрация белого фосфора изменялась от 0.054 М до 0.019 М для серий при 328 К и составляла 0.036 М для серий при 318 К. Кривые, описывающие убыль белого фосфора со временем, имеют быстрый спад на начальных участках и выходят на плато при больших временах реакции, асимптотически стремясь при этом к определенному значению, которое изменяется от 0.014 М до 0.022 М.

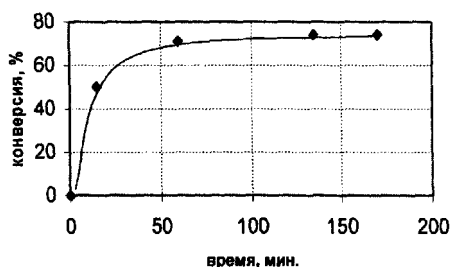


Рис. 9 зависимость конверсии от времени проведения реакции. $T=328\text{ К}$, $[P_4]_0 = 0,054\text{ М}$, $[AlBr_3]_0 = 0,038\text{ М}$, растворитель – н-гексан.

Такой ход кинетических кривых характерен для процессов, в которых один из реагентов расходуется быстрее другого, что приводит к полной остановке реакции до того, как исчерпаются все исходные компоненты. В рассматриваемой нами системе имеется всего два основных реагента - это белый фосфор и бромид алюминия. Очевидно, что реагентом, расходующимся наиболее интенсивно, является бромид алюминия, т.к. белый фосфор всегда остается частично не израсходованным по окончании реакции. Введение на промежуточной стадии реакции дополнительного количества $AlBr_3$ приводит к увеличению степени конверсии элементарного фосфора (рис. 10).

Обнаружено, что кинетические уравнения скорости, описывающие полимеризацию белого фосфора, имеют первый порядок по фосфору. Подобного рода зависимости хорошо описываются экспоненциальными функциями. В качестве функции для описания полученных кинетических данных (приведенных к системным единицам - молям, литрам и секундам) было выбрано уравнения вида:

$$C_{\text{текущая}} = C_{\text{начальная}} \cdot \exp(-k \cdot \tau) \quad (7),$$

где: $C_{\text{текущая}}$ - текущая концентрация фосфора, $C_{\text{начальная}}$ - начальная концентрация фосфора, τ - время реакции, k - эффективная константа скорости реакции.

Константа k подбиралась путем минимизации остаточного квадратичного критерия. Из кинетического уравнения было определено значение скорости в момент времени, равный нулю (W_0). В таблице 1 приведены значения W_0 в зависимости от начальных концентраций и значения остаточного квадратичного критерия. Методом линейной регрессии был определен угол наклона прямой в координатах $W_0 - C_{\text{начальная}}$. На рис. 11 представлена зависимость W_0 от начальной концентрации белого фосфора и прямая, наилучшим образом описывающая эту зависимость. Линейная зависимость (выходящая из

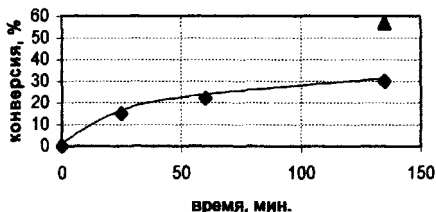


Рис. 10. Зависимость конверсии P_4 от времени проведения реакции. $T=328$ К, $[P_4]_0 = 0,019$ М, $[AlBr_3]_0 = 0,013$ М. Значению, помеченному треугольным маркером, соответствует дополнительное введение бромид алюминия (70 % мол. от начальной концентрации фосфора), растворитель - н-гексан.

Таблица 1.
Зависимость начальной скорости реакции от начальной концентрации белого фосфора. $T=328$ К
Содержание $AlBr_3$ 70% мол. от начального количества фосфора.

0,019	9,6	$5 \cdot 10^{-4}$
0,033	12	$4 \cdot 10^{-6}$
0,044	18	$3 \cdot 10^{-5}$
0,054	30	$3 \cdot 10^{-6}$

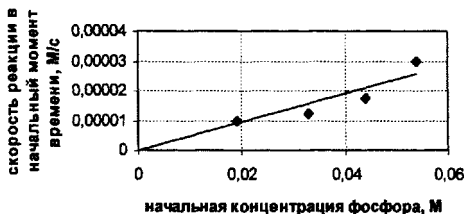


Рис. 11. Зависимость скорости реакции (W_0) от начальной концентрации фосфора.

нуля) скорости от начальной концентрации указывает на первый порядок реакции по фосфору. Тангенсу угла наклона данной прямой соответствует эффективная константа скорости реакции. Ее значение (328 К) составило $(5,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Аналогичным образом было получено значение эффективной константы при 318 К, которое составило $(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. На основании полученных значений эффективных констант скорости реакции, из соотношения Аррениуса была оценена эффективная энергия активации процесса, которая имеет величину порядка 110 кДж/моль. В сопоставимых условиях наблюдаются близкие значения скоростей реакций полимеризации элементного фосфора, как полученных нами, так и известных из литературы. Это позволяет сделать предположение о схожем

механизме протекания процесса вне зависимости от типа инициатора. Полученное нами значение эффективной энергии активации процесса образования фосфорсодержащего полимера сопоставимо с величиной энергии активации высокотемпературных процессов превращения элементарного фосфора и, очевидно, связано с активацией тетраэдрической молекулы. Однако, присутствие в системе $AlBr_3$ – кислоты Льюиса, обычно применяемой в процессах катионной полимеризации – может означать, что осуществляется скорее координационно-ионный механизм полимеризации, при котором образуется координационный комплекс между мономером и $AlBr_3$. С целью изучения процессов комплексообразования между элементарным фосфором и $AlBr_3$ нами были изучены электронные спектры поглощения (в диапазоне 190–800 нм) растворов белого фосфора, бромид алюминия и реакционной системы, содержащей оба компонента.

В результате изучения электронных спектров растворов $AlBr_3$ в гексане, взятых в различных концентрациях – от насыщенного (0,27 М) до сильно разбавленного ($2 \cdot 10^{-5}$ М), было обнаружено, что при высоких концентрациях полоса поглощения сильно уширяется и смещается в длинноволновую область (рис. 12). Это связано с образованием

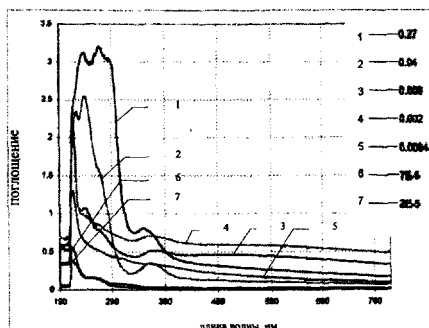


Рис. 12 электронные спектры растворов бромид алюминия в гексане в различных концентрациях (концентрации указаны справа от

$AlBr_3$ спектров в М). $T = 298$ К.

ЯМР на ядрах фосфора ^{31}P показало, что процессы, протекающие в растворах бензола и гексана, осложнены взаимодействием компонентов реакционной системы с растворителем. Сравнение спектральных данных двух систем, представляющих собой растворы элементарного фосфора в гексане и в бензоле (с одинаковыми концентрациями), показало, что сигнал белого фосфора в гексане (-527.01 м.д.) смещен в область более сильного поля, по сравнению с бензолом (-521.69 м.д.), что может быть связано со взаимодействием между молекулами растворителя и фосфора. При изучении систем, содержащих белый фосфор, бромид алюминия и гексан в качестве растворителя, было обнаружено лишь уменьшение интенсивности сигнала (вследствие уменьшения концентрации белого фосфора). Значение химического сдвига осталось неизменным по сравнению с раствором белого фосфора без бромид. Было сделано предположение о том, что в результате взаимодействия бромид алюминия и фосфора образующийся комплекс сразу же (менее чем за 1 секунду) образует твердую фазу (поэтому спектрометр не регистрирует сигнал этого соединения), и дальнейшие процессы протекают уже на ее поверхности.

Таким образом, результаты исследований поведения систем P_4 в нитробензоле, P_4 и ДФПГ в бензоле, P_4 и $AlBr_3$ в бензоле и гексане свидетельствуют о

существенном влиянии межмолекулярных взаимодействий на процесс полимеризации элементарного фосфора в растворах.

4.3. Влияние полярности среды на процесс полимеризации элементарного фосфора.

Кинетика процессов радикальной полимеризации определяется преимущественно реакционной способностью участвующих в них мономеров. Ее оценка реакционной способности мономеров, исходя только из их строения и без учета воздействия реакционной среды и условий проведения процесса, не позволяет в полной мере проанализировать особенности исследуемой системы. Под средой в данной работе понимается совокупность всех реагентов, участвующих в реакции: мономеров, инициаторов, растворителей, каталитических добавок и т.д. Их совместное влияние определяет сильное воздействие на реакционную способность мономеров, кинетику процесса и свойства полимера. Это влияние может быть связано как с сольватационными взаимодействиями, с явлением ассоциации элементарного фосфора, так и со стабилизирующим влиянием среды на продукты радиолитического распада растворителей (в случае радиационно-иницированных процессов). Применение в работе в качестве растворителя смеси бензола и ДМСО позволило смоделировать полярность растворителя от неполярного (100% бензол) до полярного (100% ДМСО), с участием в процессе однопольных активных интермедиатов, образующихся при радиолитическом распада.

Как показали ранее проведенные, в том числе и нами, исследования, природа растворителя оказывает существенное влияние на скорость реакции образования красного фосфора. Обнаружено (рис. 13), что при увеличении полярности растворителя

(от неполярного 100 % бензола до элементарного фосфора от поглощенной дозы. $D' = 0.59$ Гр/с, $T = 298$ К.

(от неполярного 100 % бензола до полярного 100 % ДМСО) степень превращения белого фосфора растет. Максимальная степень превращения (рис.14) наблюдается в случае проведения процесса радиационно-иницированной полимеризации в среде более полярного растворителя (содержание ДМСО в бинарной системе ДМСО/бензол 80 - 90 % мол.).

Как свидетельствуют данные, приведенные на рис. 14, на конверсию элементарного фосфора в исследованных

условиях существенное влияние оказывают физико-химические свойства раствора, в частности, его структура и диэлектрическая проницаемость. Растворитель (ДМСО), сольватируя как исходные вещества, так и ассоциаты, образующиеся в среде

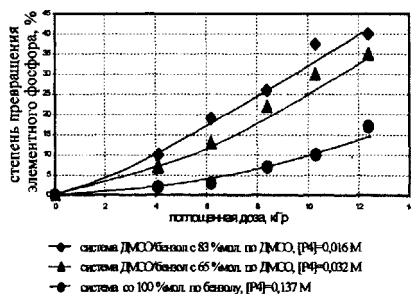


Рис. 13. Зависимость степени превращения элементарного фосфора от поглощенной дозы. $D' = 0.59$ Гр/с, $T = 298$ К.

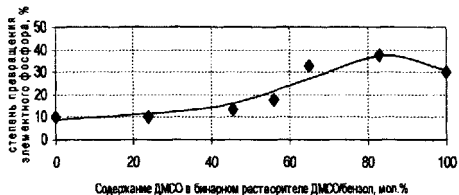


Рис. 14. Зависимость степени превращения элементарного фосфора от состава бинарного растворителя ДМСО/бензол. $D' = 0.59$ Гр/с, $T = 298$ К, $D = 10,3$ кГр.

фосфор-бензол, увеличивает скорость реакции (при одинаковых начальных условиях) в соответствии с правилом Хьюза-Ингольда, согласно которому замена менее полярного растворителя (бензол) на более полярный приводит к повышению скорости реакции, если активированный комплекс (ассоциат) является более полярным, чем исходные реагенты.

Введение в исследуемую реакционную среду (элементный фосфор - ДМСО, элементный фосфор-бензол-ДМСО) соединений с системой разделенных зарядов (ИЖ), обладающих к тому же способностью вступать в молекулярные взаимодействия, приводит к увеличению скорости процесса (рис. 15).

Наблюдаемое увеличение скорости полимеризации фосфора в присутствии ионной жидкости, вероятно, является следствием образования комплекса $[P_4-ИЖ]$. Данные ^{31}P ЯМР исследований показывают, что в растворах фосфора в ДМСО с эквимольным количеством ионной жидкости происходит смещение полосы спектра на величину 1 м.д. в сторону сильного поля (рис. 16). Данное смещение сигнала свидетельствует в пользу образования комплекса $[P_4-ИЖ]$. Увеличение полярности среды (повышение содержания ДМСО в бинарном растворителе ДМСО/бензол) при радиационно-иницированной полимеризации элементарного фосфора в присутствии ионной жидкости приводит к увеличению степени превращения фосфора. При этом максимум скорости и наибольшая достигаемая степень превращения элементарного фосфора соответствуют содержанию ДМСО 80-90 % мол. в системе ДМСО/бензол (рис. 17). Очевидно, что образующийся активированный комплекс $[P_4 - ИЖ]$ становится более устойчивым в полярной среде. Добавка ИОННОЙ жидкости в реакционную систему (P_4 -ДМСО-бензол) приводит к увеличению радиационно-химического выхода продукта

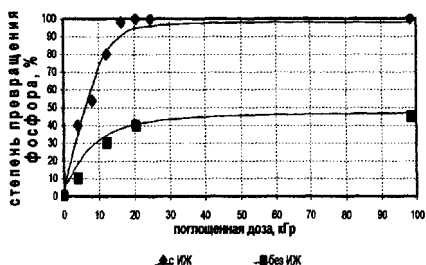


Рис. 15. Зависимость степени превращения элементарного фосфора от времени облучения и присутствия ИЖ $[ИЖ]_0 = 0,137$ М, $[P_4]_0 = 0,013$ М, $D = 1,17$ Гр/с, $T = 298$ К.

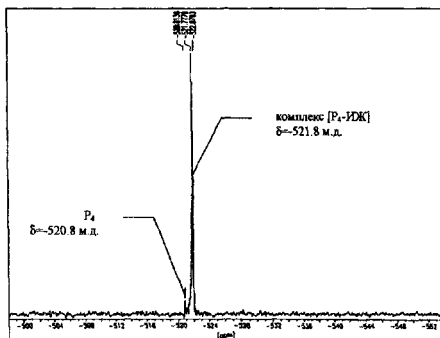


Рис. 16. Спектр ЯМР ^{31}P раствора белого P_4 в ДМСО с добавкой ИЖ. $T = 298$ К, $[EMIM]^+[CF_3SO_2)_2N]^- / [P_4] = 1/1$ моль/моль.



Рис. 17. Зависимость степени превращения элементарного фосфора от состава бинарного растворителя ДМСО/бензол и присутствия ИЖ. $D = 0,59$ Гр/с, $T = 298$ К, $D = 10,3$ кГр. $[EMIM]^+(CF_3SO_2)_2N]^-_0 = 0,137$ М

полимеризации: радиационно-химический выход продукта в системе P₄ - ДМСО (ДМСО/бензол 83 % мол. ДМСО) равен G_{ФСП} = 9 (молекул P₄/100 эВ, а в присутствии в системе ионной жидкости, [[EMIM]⁺[CF₃SO₂]₂N⁻]₀ = 0,137 M, G_{ФСП} = 14 молекул P₄/100 эВ.

Как видно из рис. 13, 14 и 17, зависимость степени превращения элементарного фосфора от состава реакционной смеси имеет сложный характер. Возможно, такое поведение обусловлено особенностями структурной перестройки в системе ДМСО/бензол. Одним из ее проявлений является зависимость диэлектрической проницаемости системы от состава. Проведенные нами исследования диэлектрической проницаемости бинарного растворителя показывают, что изменение этой характеристики в системе ДМСО/бензол при изменении соотношения компонентов не является аддитивным. Для выявления характерных точек была построена зависимость (рис. 18) отклонения значения диэлектрической проницаемости смеси ДМСО/бензол от аддитивной кривой как функция соотношения реагентов. Интересно отметить, что в точке перегиба кривой (рис. 18) Δε = f(состава) (соотношение ДМСО/бензол около 90% мол. ДМСО) наблюдается максимальный

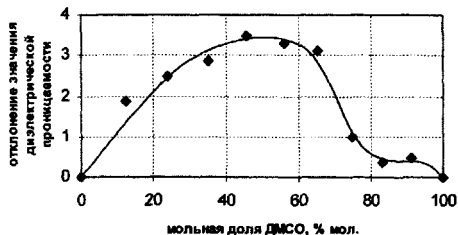


Рис. 18. Зависимость отклонения значения диэлектрической проницаемости от аддитивного закона от содержания ДМСО в смеси ДМСО/бензол.

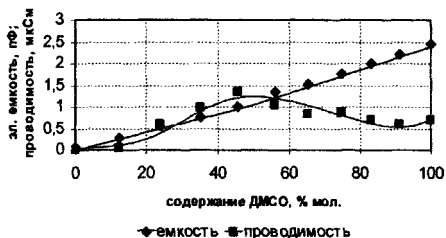


рис. 19. зависимость электрической емкости и проводимости бинарного раствора дмс/бензол от содержания ДМСО T=298 К

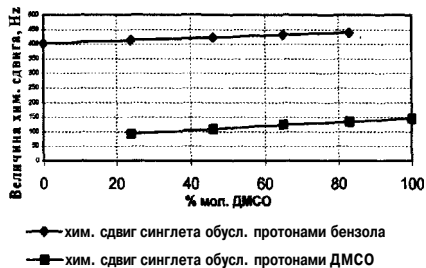


Рис. 20. Зависимость химического сдвига полос спектров ПМР компонентов бинарного раствора дмс/бензол от содержания ДМСО.

результатом структурной перестройки в реакционной среде. Для изучения процессов комплексообразования и ассоциации в этих растворителях нами были выбраны несколько независимых методов, дополняющих и контролируемых друг друга. Проведенные кондуктометрические исследования (рис.19) показывают, что системы с содержанием ДМСО около 50 % мол. и 90 % мол. характеризуются экстремальными значениями проводимости. Наблюдаемые в спектрах ПМР изменения величин химических сдвигов полос спектра (рис. 20) при изменении состава бинарного раствора ДМСО/бензол хотя и не дают надежных данных о структуре жидкой фазы, но позволяют сделать вывод об образовании сложных ассоциатов.

Введение в ДМСО и бинарную систему ДМСО/бензол ионной жидкости приводит к резкому (до 17 пФ) увеличению емкости раствора (рис. 21) по сравнению с исходным (1,47 пФ для системы ДМСО/бензол с содержанием ДМСО 55 % мол.). При этом максимум электрической емкости растворов с ионной жидкостью приходится на содержание ОКОЛО 1 % МОЛ., ЧТО соответствует содержанию ИЖ в

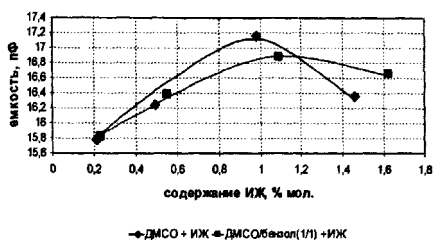


Рис. 21. Зависимость емкости растворов ДМСО/ИЖ " ДМСО/бензол/ИЖ от содержания ИЖ. $t=298$ К, содержание ДМСО в ДМСО/бензол 56 мол. %

исследованных системах с фосфором (0,137 М). В результате введения в бинарный растворитель ДМСО/бензол ионной жидкости в небольших количествах (~ 1 % мол.) увеличивается диэлектрическая проницаемость растворов до значений $\epsilon = 66$, что соответствует среде высокополярного растворителя. При этом диэлектрическая проницаемость чистой ионной жидкости, согласно полученным экспериментальным данным, соответствует значению $\epsilon = 66$.

Обобщая приводимые в данном разделе результаты исследований, можно сделать вывод о том, что реакционная среда является чрезвычайно важным фактором, который необходимо учитывать при изучении кинетики радиационно-инициированной полимеризации элементарного фосфора в растворе. Выявлены причины изменения скорости процессов от состава реакционной среды, среди них: явления комплексообразования и ассоциации молекул фосфора P_4 с молекулами растворителя и добавками (ИЖ, $AlBr_3$). Роль реакционной среды проявляется не только во влиянии на кинетику исследуемых процессов. Она также оказывает существенное влияние на свойства получаемых продуктов полимеризации. Поэтому при получении ФСП с определенным, заранее заданным комплексом свойств необходимо учитывать возможное влияние компонентов среды на реакционную способность фосфора, состав получаемых полимеров.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружено, что в исследованных системах происходит образование фосфорсодержащих полимеров на основе красного фосфора.
2. Показано, что полярность реакционной среды оказывает существенное влияние на скорость радиационно-инициированной полимеризации элементарного фосфора в среде P_4 /ДМСО/бензол. Обнаружено, что радиационно-химический процесс образования фосфорсодержащих полимеров в системе ДМСО/бензол/фосфор протекает с наибольшей скоростью при содержании ДМСО 80 - 90 % мол.. ($PXV_{K\Phi} = 9$ (молекул P_4)/100 эВ).
3. Показано, что при введении в реакционную систему ионной жидкости $[EMIM](CF_3SO_2)_2N$ скорость образования целевого продукта возрастает для любого содержания ДМСО в системе, при этом $G = 14$ (молекул P_4)/100 эВ. Методом ЯМР P^{31} получено свидетельство в пользу образования комплекса $[P_4-EMIM(CF_3SO_2)_2N]$, который участвует в радиационно-химическом процессе.

4. Определен порядок реакции по фосфору при взаимодействии элементарного фосфора с АШГз, который равен единице. Величина эффективной константы скорости реакции при температуре 328 К составила $(5,0 \pm 0,1) \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и при температуре 318 К – $(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Значение эффективной энергии активации составило 110 кДж/моль.
5. Обнаружено, что под действием ионизирующего излучения в системе фосфор - нитробензол преимущественно идет окисление элементарного фосфора, образование ФСП незначительно. Радиационный химический выход ФСП составил $1,9$ (молекул P_4)/100 эВ.
6. Определен порядок реакции по основным реагентам системы ДФПГ- P_4 , который по фосфору составил 1,8, а по ДФПГ - 1. Предложен механизм взаимодействия элементарного фосфора с ДФПГ.
7. Обнаружено явление ассоциации молекул элементарного фосфора в бензоле.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы

1. Лавров И.А., Сметанников Ю.В., Тарасова Н.П. Радиационно-химический синтез фосфорсодержащих полимеров в ионных жидкостях. I Всероссийская конференция (с приглашением специалистов стран СНГ). «Прикладные аспекты химии высоких энергий». Тез. докл., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001, с. 34-35.
2. Лавров И.А., Поляков В.В., Кудрявцев А.Б., Сметанников Ю.В., Тарасова Н.П. Ионные жидкости как катализаторы в радиационно-химическом синтезе фосфорсодержащих полимеров. 13 Межд. конф. по химии соединений фосфора. 4 Межд. Симпозиум по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений «Петербургские встречи», СПб, НИИ химии, СПбГУ, 2002, Сб. научн. трудов, с.245.
3. Лупанов А.Н., Лавров И.А., Сметанников Ю.В., Тарасова Н.П. Разработка методов синтеза энергетических конденсированных материалов на основе красного фосфора. Химия, химическая технология и химическое машиностроение. Тез. докл. конференции «Совершенствование организ. научн. исследований по темат. планам высших учебных заведений Мин. обр. РФ за 1999-2001 г.». 4. 1, М. РХТУ, 2002, с. 146.
4. Лавров И.А., Сметанников Ю.В., Тарасова Н.П. Влияние ионных жидкостей на процесс полимеризации белого фосфора. 17 Межд. съезд по общей и прикл. химии, г. Казань, 21-26 сентября 2003 г., тез. докл. Достиж. и перспективы хим. науки, Казань, 2003, т.2 с.8.
5. Лавров И. А., Сметанников Ю.В., Тарасова Н.П. Влияние полярности среды на радиационно-химический процесс полимеризации белого фосфора в органических растворителях. II Всеросс. конференция. «Прикладные аспекты химии высоких энергий.» Тез. докл. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2004, с. 61.
6. The Use of Ionic Liquids in Synthesis of Phosphorus Based Polymers. I. Lavrov, Y. Smetannikov, and N. Tarasova., 206th Meeting of The Electrochemical Society (Honolulu, Hawaii, October 3-8, 2004) Abstract 2236. [www.electrochem.org/meetings/past/206/abstracts/symposia/piad1 .htm](http://www.electrochem.org/meetings/past/206/abstracts/symposia/piad1.htm)

Заказ № 13 Объем 10 п.л. Тираж 100 экз
Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева

02.00

