

На правах рукописи



003053072

Артемкина Ирина Михайловна 0 1 МАР 2007

**Радиационно-химический синтез
фосфорсодержащих полимеров в
присутствии ионных жидкостей**

02.00.01. – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2007 год

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

Научный руководитель: доктор 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 элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН

Защита диссертации состоится «22» марта 2007 г. в 11⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 212.204.07 в Российском химико-
технологическом университете им. Д. И. Менделеева (125047 Москва,
Миусская пл., д. 9) в ауд № 443.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно - библиотечном
центре РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «22» февраля 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.07, 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 (белого) фосфора и свойствами конечного продукта – полимерного фосфора. При этом внедрение более чистых (“зеленых”) технологий, в частности, использование растворителей ионного типа, рассматривается как одно из высокоприоритетных направлений снижения воздействия химической отрасли на окружающую природную среду. К таким растворителям относятся расплавы некоторых органических солей, например, аммонийных и имидазольных, называемые ионными жидкостями (ИЖ). ИЖ обладают лиофильными свойствами, проявляющимися при комнатной температуре, и растворяются во многих органических и неорганических растворителях.

В литературе отсутствует информация, позволяющая предсказать влияние строения ИЖ на особенности протекания реакций с участием белого фосфора. Выявление основных закономерностей процессов полимеризации элементного фосфора в растворе в присутствии соединений, упорядочивающих структуру раствора, расширит фундаментальные представления об особенностях поведения неорганических полифункциональных мономеров в реакциях образования полимеров в присутствии ионных жидкостей

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”, гранта МКНТ 1.1.58 “Синтез фосфорсодержащих соединений на основе красного фосфора с регулируемой радиационной, термической и допированной дефектностью”, в рамках научной школы НШ – 5305.2006.3

“Создание материалов с заданными свойствами на основе неорганических полимеров фосфора”.

Цель работы Цель настоящей работы заключалась в выявлении влияния природы ионных жидкостей на основные закономерности процесса радиационно-инициированной полимеризации элементного фосфора.

Научная новизна Впервые исследован процесс радиационно-инициированной полимеризации элементного фосфора в присутствии органических солей – ионных жидкостей: 1-бутил-3-метилимидазолиумтрифторметансульфонат, 1-бутил-3-метилпирролидиниум-бис(трифторметилсульфонил)имид, 1-бутил-3-метилимидазолиумтетрафторборат, 1-бутил-3-метилимидазолиумгексафторфосфат, 1-гексил-3-метилимидазолиумтрис(пентафторэтил)трифторфосфат.

Методами физико-химического анализа изучены состав, структура, свойства образующегося продукта - фосфорсодержащего полимера (ФСП).

Обнаружено, что строение ионной жидкости и её концентрация в системе оказывает существенное влияние на скорость полимеризации.

Определены некоторые кинетические характеристики процесса радиационно-инициированной полимеризации элементного фосфора в присутствии ионных жидкостей в смешанном растворителе «диметилсульфокид (ДМСО)/бензол» (скорости реакций, эффективные константы скорости, порядки реакций).

Практическая ценность Выявлены основные закономерности процесса радиационно-инициированной полимеризации элементного фосфора в присутствии ионных жидкостей, позволяющие оптимизировать процесс синтеза фосфорсодержащих полимеров.

Апробация работы Основные положения и результаты работы были представлены на IV Баховской конференции по радиационной химии (Москва, 1 - 3 июня 2005 г.), XIV Conference on the Chemistry of Phosphorus Compounds (Kazan, 27 June-1 July 2005), Международном семинаре “Химический синтез: точка бифуркации” (Москва, 30 октября 2005 г.), Межвузовской научно-

технической конференции “Современные проблемы текстильной промышленности” (Москва, 2006 г.)

Публикации. По теме диссертации имеется 5 публикаций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы (111 наименований). Общий объем работы составляет 136 страниц машинописного текста, включая 34 таблицы и 56 рисунков.

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 аллотропных модификаций фосфора, основы полимеризации элементного фосфора, свойства ионных жидкостей и их использование в процессах полимеризации. Анализ показал, что белый фосфор в реакциях полимеризации проявляет себя как полифункциональный неорганический мономер. Многообразие модификаций красного фосфора связывают, в первую очередь, с условиями его синтеза. Отмечено, что в мягких условиях образуются более реакционноспособные продукты. Этот вывод позволил определить основное направление исследования - радиационно-химический синтез ФСП в растворах. Введение других реакционноспособных агентов, например, ионных жидкостей, дает возможность получить информацию, расширяющую фундаментальные представления об особенностях поведения неорганических полифункциональных мономеров и формировании полимеров на их основе в сложных растворителях.

Глава 2. Экспериментальная часть.

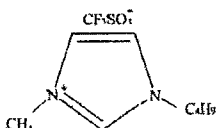
Этот раздел содержит характеристики исходных реагентов, методики проведения экспериментов, дозиметрии, идентификации и количественного анализа продуктов реакций.

Для синтеза полимерных форм фосфора использовали белый фосфор ГОСТ 898-75 ЧПО “Фосфор”, предварительно очищенный по стандартной процедуре. Для кондиционирования растворителей. бензола (“ч.д.а.”, ГОСТ

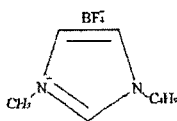
5955-75) и диметилсульфоксида (ДМСО) (“фар.” ФС 42-2980-98), - использовали стандартные методики.

Полимеризацию инициировали γ -излучением радионуклида ^{60}Co на установке МРХ- γ -100 (мощность поглощенной дозы $D^* = 0,59$ Гр/с). Для расчета дозы ионизирующего излучения (ИИ), поглощенной системой, использовали данные ферросульфатной дозиметрии с пересчетом на электронную плотность системы.

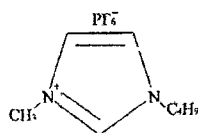
Радиационно-химический синтез проводили в присутствии ионных жидкостей (“х.ч.” 99,9 %, изготовитель – “Merck”, Германия):



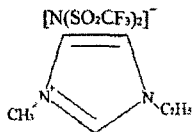
1-бутил-3-метилимидазолий-трифторметансульфонат (I)



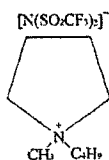
1-бутил-3-метилимидазолийтетрафторборат (II)



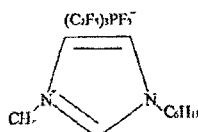
1-бутил-3-метилимидазолийгексафторфосфат (III)



1-этил-3-метилимидазолийбис(трифторметилсульфонил)имид (IV)



1-бутил-3-метилпирролидиниумбис(трифторметилсульфонил)имид (V)



1-гексил-3-метилимидазолийтрис(пентафторфенил)трифторфосфат (VI)

В таблице 1 приведены некоторые справочные характеристики ИЖ.

Таблица 1

Свойства ионных жидкостей

№ п/п	Ионная жидкость	Молярная масса M, г/моль	Температура плавления $t_{пл}$, К	Плотность ρ , г/мл (293 К)	Вязкость η , Па·с	Электропровод- ность κ , См/м	Теплопровод- ность, Вт/(м·К)	Изобарная теплоемкость, Дж/К·моль	Показатель преломления
I	[BMIm] ⁺ CF ₃ SO ₃ ⁻	288,29	286,1	1,30	0,142	—	0,199	417,2	—
II	[BMIm] ⁺ BF ₄ ⁻	226,02	223,0	1,21	0,154	0,350	0,186	364,7	1,42
III	[BMIm] ⁺ PF ₆ ⁻	284,18	283,1	1,36	0,450	0,109	—	327,0	1,41
IV	[EMIm] ⁺ N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻	391,31	256,1	1,52	0,036	0,773	—	524,3	—
V	[BMPyr] ⁺ N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻	422,41	—	1,40	0,083	—	—	—	—
VI	[HMIm] ⁺ (C ₂ F ₅) ₃ PF ₃ ⁻	612,28	—	1,56	0,095	—	—	—	—

Продукты реакции исследовали методами элементного анализа, спектроскопии ИК (“Tensor 27M Bruker”), УФ (“Hewlett-Packard HP8452A”), ЯМР ^{31}P (многоядерный спектрометр ЯМР MSL-300 “Bruker”). Микрофотографии получали на электронном сканирующем микроскопе “Tesla BS 340”.

Количественный анализ включал титриметрические и гравиметрические методы.

Глава 3. Основные экспериментальные результаты.

Приведены результаты элементного анализа, рентгеноструктурного анализа, ИК- и УФ - спектроскопии, электронной микроскопии, анализа морфологии и микрофотографий фосфорсодержащих полимеров, синтезированных в ходе выполнения диссертационной работы.

Представлены результаты экспериментов по исследованию кинетики процесса радиационно-химической полимеризации белого фосфора смешанном растворителе ДМСО/бензол (объемное соотношение 1:1) с добавками ионных жидкостей I-VI. Такой состав растворителя характеризуется высокой проводимостью и наибольшим отклонением диэлектрической проницаемости от аддитивного значения. В ходе экспериментов варьировали величину поглощенной дозы, а также концентрации ионных жидкостей и белого фосфора.

Глава 4. Обсуждение результатов.

4.1. Состав и структура образовавшегося продукта

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. Полученный продукт не растворим ни в одном доступном полярном или неполярном растворителе, что является характерным для полимерного фосфора. Исследование продукта методом рентгеноструктурного анализа показало его рентгеноаморфность. По данным элементного анализа, проведенного методом сжигания в кислороде, в продукте

в зависимости от поглощенной дозы в среднем содержится (в массовых процентах): $\sim 70-80\%$ P, $\sim 5-7\%$ C, $\sim 2-3\%$ H, $\sim 10-20\%$ O. В зависимости от типа использованной ИЖ в образцах присутствуют N, S, F с общим содержанием не более 1% масс. Для всех фосфорсодержащих образцов наличие в ИК-спектрах (рис. 1) полос поглощения, соответствующих связям P-O-H (1460 см^{-1}), P-O (1380 см^{-1}), P-H (1150 и 970 см^{-1}), P-C (720 см^{-1}), свидетельствует о том, что органические фрагменты растворителя химически связаны с фосфором. На спектрах также присутствует полоса слабой интенсивности (500 см^{-1}), которую можно отнести колебаниям связи P-P. Все вышеперечисленные полосы поглощения характерны также для фосфорсодержащих полимеров, полученных ранее при γ -иницированной полимеризации белого фосфора в бензоле.

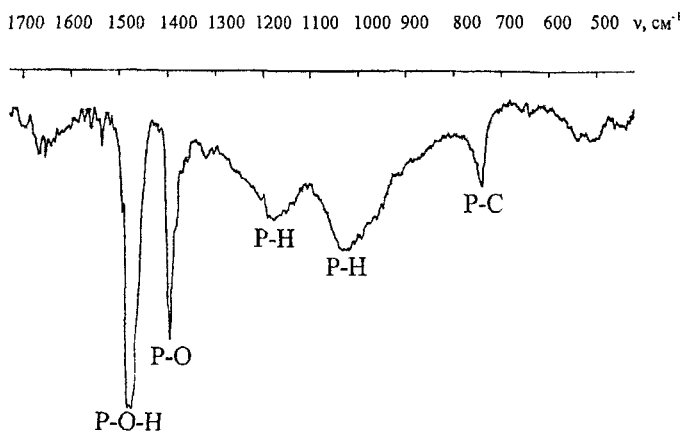


Рис. 1. ИК-спектр образца ФСП, полученного при облучении раствора белого фосфора в бинарном растворителе ДМСО/бензол с добавлением ионной жидкости. $T = 298\text{ K}$, $D^* = 0,59\text{ Гр/с}$, $D = 24,7\text{ кГр}$, $[P_4]_0 = 0,013\text{ M}$, $[[\text{BMPyr}]^+[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-]_0 = 0,16\text{ M}$.

Оценка молекулярной массы полимера по количеству концевых групп-фрагментов растворителя свидетельствует о короткоцепном характере процесса со степенью полимеризации $n=3-4$ ($(P_4)_{3-4}$).

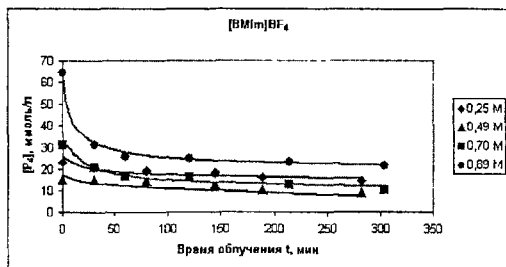
Синтезированные нами фосфорсодержащие полимеры, подобно красному фосфору, полученному методом термической полимеризации в массе, окисляются кислородом воздуха. При длительном нахождении во влажной

атмосфере при комнатной температуре полимер диспропорционирует с образованием фосфина и кислородсодержащих соединений фосфора.

Исследование макроструктуры фосфорсодержащего продукта, полученного в бензоле и в смеси ДМСО/бензол в присутствии ИЖ, методами морфологического анализа и электронной микроскопии показало, что, в случае проведения процесса в полярном растворителе ДМСО/бензол, образуются частицы со средним размером 0,25 мкм, что значительно меньше размера частиц (11 мкм), образующихся в чистом бензоле. Такое явление может быть обусловлено тем, что переход от бензола к более полярному растворителю сопровождается уменьшением растворимости полимера и, в конечном итоге, выделением полимера при его меньших концентрациях в растворе.

4.2. Кинетические закономерности полимеризации элементарного фосфора в присутствии ионных жидкостей.

Наши представления о радиационно-иницированных процессах образования фосфорсодержащих полимеров сформированы на основании проведенных ранее исследований полимеризации белого фосфора в различных растворителях (C_6H_6 , CS_2 , $RNaI$, RON), показавших, что природа растворителя оказывает



значительное влияние на скорость реакции образования красного фосфора. На рис. 2 представлены типичные кривые расходования белого фосфора при образовании фосфорсодержащего полимера.

Введение в исследуемую реакционную среду (белый фосфор – бензол - ДМСО) ИЖ – амфифильных соединений, обладающих способностью вступать в межмолекулярные взаимодействия, приводит к увеличению скорости процесса и увеличению степени конверсии при прочих равных условиях по сравнению с таковой в отсутствие ИЖ (рис. 3).

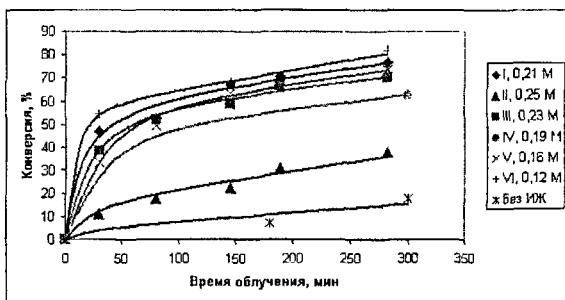


Рис. 3. Зависимость конверсии P_4 от времени облучения при введении различных ИЖ в систему $D^* = 0,59$ Гр/с, $T = 298$ К, $[[\text{BMIm}]^+[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-]_0 = 0,21$ М, $[[\text{BMIm}]^+[\text{BF}_4]^-]_0 = 0,25$ М, $[[\text{BMIm}]^+[\text{PF}_6]^-]_0 = 0,23$ М, $[[\text{EMIm}]^+[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-]_0 = 0,19$ М, $[[\text{BMPyr}]^+[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-]_0 = 0,16$ М, $[[\text{HMIm}]^+[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-]_0 = 0,12$ М

Кривые,

описывающие убыль элементарного фосфора со временем (рис. 2),

быстро спадают на начальных участках и выходят на плато при значениях поглощенной дозы порядка 7,1 кГр.

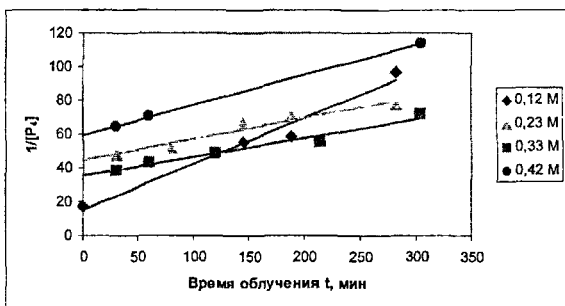


Рис. 4. Линеаризация зависимости концентрации белого фосфора от времени облучения при разном содержании ИЖ в реакционной системе. $D^* = 0,59$ Гр/с, $T = 298$ К, $[[\text{HMIm}]^+[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-]_0 = 0,12, 0,23, 0,33, 0,42$ М.

Полученные кривые линеаризуются в координатах $1/[P_4] = f(t)$ (второй порядок) и имеют, в зависимости от типа и концентрации ИЖ, различный угол наклона и, следовательно, различные значения $K_{эф}$ (рис. 4).

В таблице 2 приведены значения эффективных констант скорости реакции полимеризации белого фосфора и радиационно-химического выхода (РХВ) ФСП в зависимости от соотношения начальных концентраций элементарного фосфора и ионной жидкости.

Таблица 2

Зависимость эффективной константы скорости реакции полимеризации белого фосфора и РХВ ФСП от соотношения начальных концентраций элементарного фосфора и ионной жидкости ($T=298$ К, $D^* = 0,59$ Гр/с, растворитель ДМСО/бензол (1:1))

Номер серии	Ионная жидкость	$\frac{[P_4]_0}{[ИЖ]}$	К эф., л/моль·мин	r^2	РХВ ФСП, молек.(Р)/100 эВ
I	[BMIm] ⁺ [CF ₃ SO ₃] ⁻	0,045	0,24±0,02	0,883	21±2
		0,055	0,16±0,02	0,976	74±7
		0,075	0,89±0,09	1,000	455±46
		0,206	0,25±0,03	0,970	151±15
II	[BMIm] ⁺ [BF ₄] ⁻	0,032	0,16±0,02	0,928	11±1
		0,044	0,16±0,02	0,964	42±4
		0,072	0,042±0,004	0,852	47±5
		0,092	0,089±0,009	0,978	13±1
III	[BMIm] ⁺ [PF ₆] ⁻	0,022	0,13±0,01	0,947	11±1
		0,035	0,53±0,05	0,968	34±3
		0,069	0,14±0,01	0,915	69±7
		0,201	0,17±0,02	0,945	101±10
IV	[EMIm] ⁺ [N(SO ₂ CF ₃) ₂] ⁻	0,215	0,14±0,01	0,989	60±6
V	[BMPyr] ⁺ [N(SO ₂ CF ₃) ₂] ⁻	0,081	0,19±0,02	0,979	31±3
		0,093	0,18±0,02	0,988	80±8
		0,105	0,46±0,05	0,990	415±42
		0,305	0,20±0,02	0,986	128±13
VI	[HMIm] ⁺ [(C ₂ F ₅) ₃ PF ₃] ⁻	0,049	0,18±0,02	1,000	19±2
		0,134	0,13±0,01	0,948	32±3
		0,148	0,11±0,01	0,967	70±7
		0,470	0,27±0,03	0,970	237±24
без ИЖ	-	-	0,017±0,002	0,939	8±1

Анализ кинетических данных свидетельствует о сложном характере влияния соотношения реагентов и природы ионной жидкости на процесс полимеризации.

Для ионных жидкостей I-III (одинаковый катион) в диапазоне соотношений $[ИЖ]_0:[P_4]_0$ (0-45) (рис. 5, 6) наблюдается смещение максимума эффективных констант в ряду анионов $[BF_4]^- \rightarrow [PF_6]^- \rightarrow [CF_3SO_3]^-$ в сторону больших соотношений. При этом наибольшее изменение величины эффективной константы наблюдается для ИЖ I.

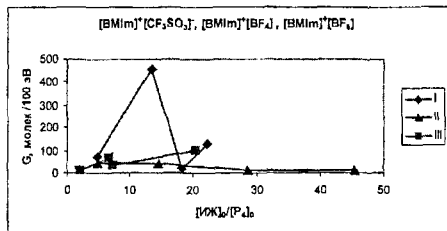


Рис 5 Зависимость эффективной константы скорости полимеризации белого фосфора от соотношения реагентов (для ИЖ I-III) $T=298$ K, $D' = 0,59$ Гр/с.

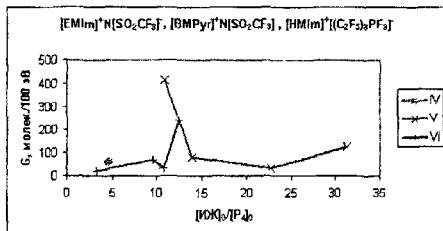


Рис 6 Зависимость эффективной константы скорости полимеризации белого фосфора от соотношения реагентов (для ИЖ IV-VI) $T=298$ K, $D' = 0,59$ Гр/с.

Наблюдаемые зависимости эффективных констант от $[ИЖ]_0/[P_4]_0$ для ИЖ с разными катионами (рис. 6) свидетельствуют об участии в процессе также и катионной части ИЖ.

Приняв во внимание, что под действием ионизирующего излучения в реакционной среде, содержащей добавку ИЖ, образуется одинаковый по составу набор первичных продуктов радиолиза вне зависимости от относительной концентрации ИЖ, наблюдаемые явления, возможно, связать с особенностями строения ИЖ и структурной организацией раствора. Для количественной оценки влияния строения ИЖ нами в качестве параметра сравнения использована величина площади поперечного сечения молекулы ИЖ, которая в первом приближении пропорциональна $V^{2/3}$, где V – молярный объем ИЖ.

Обнаружено, что эффективная константа скорости полимеризации увеличивается с уменьшением площади сечения молекулы ИЖ (рис. 7).

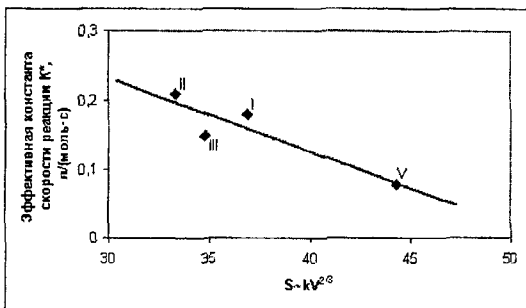
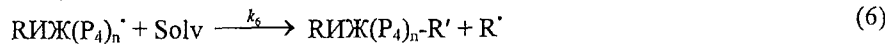
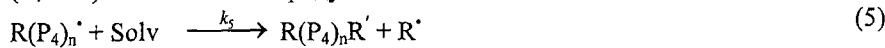
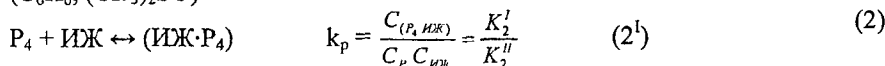
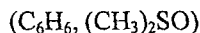


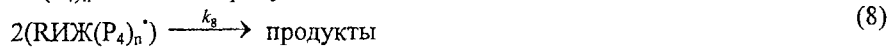
Рис 7. Зависимость эффективной константы скорости реакции от площади поперечного сечения молекулы ИЖ $[P_4]_0/[ИЖ]=0,1$, $D^* = 0,59$ Гр/с, $T=298$ К

Для объяснения наблюдаемых явлений в рамках формальной кинетики в работе рассмотрена схема

процесса полимеризации белого фосфора под действием ионизирующего излучения в присутствии ионных жидкостей.



Можно ожидать, что константы реакции передачи цепи (5, 6) близки по своей величине, и можно принять, что $k_5 = k_6$.



$$\frac{dC_{R^*}}{dt} = kD^*G_R + k_5(C_{RP_4^*} + C_{R \cdot \text{ИЖ}P_4^*}) - k_3C_{P_4}C_{R^*} - k_4C_{(\text{ИЖ}P_4)}C_{R^*} - 2k_9C_{R^*}^2 \quad (10)$$

Из условия стационарности, в предположении, что активные частицы R^* в других процессах не участвуют, следует:

$$2k_9C_{R^*}^2 + k_3C_{P_4}C_{R^*} + k_4C_{(\text{ИЖ}P_4)}C_{R^*} - k_5(C_{RP_4^*} + C_{R \cdot \text{ИЖ}P_4^*}) - kD^*G_R = 0 \quad (11),$$

где G_R – радиационно-химический выход радикалов R^* ; D^* – мощность дозы; k – коэффициент размерности.

Уравнение (11) осложнено присутствием членов, связанных с реакциями передачи цепи, к которым применимы условия стационарности:

$$\frac{dC_{RP_4^*}}{dt} = k_3 C_{P_4} C_{R^*} - k_5 C_{RP_4^*} C_{solv} - k_7 C_{RP_4^*}^2 = 0 \quad (12)$$

$$\frac{dC_{R_{ИЖP_4^*}}}{dt} = k_4 C_{(ИЖ P_4)} C_{R^*} - k_5 C_{R_{ИЖP_4^*}} C_{solv} - k_7 C_{R_{ИЖP_4^*}}^2 = 0 \quad (13)$$

Для упрощения в первом приближении, можно принять, что существует равновесие:

$$k_{P_2} = \frac{C_{R_{ИЖP_4^*}}}{C_{RP_4^*} C_{ИЖ}} \quad (14)$$

Соотношение (14) может быть подставлено в уравнения (12, 13):

$$k_3 C_{P_4} C_{R^*} - k_5 C_{solv} C_{RP_4^*} - k_7 C_{RP_4^*}^2 = 0 \quad (15)$$

$$k_4 C_{(ИЖ P_4)} C_{R^*} - k_5 k_{P_2} C_{ИЖ} C_{solv} C_{RP_4^*} - k_7 (k_{P_2} C_{ИЖ})^2 C_{RP_4^*} \quad (16)$$

Из уравнений (15, 16) были получены следующие выражения:

$$C_{RP_4^*} = \frac{C_{R^*} (k_3 C_{P_4} - \frac{k_4 C_{(ИЖ P_4)}}{k_{P_2}^2 C_{ИЖ}^2})}{k_5 C_{solv} - \frac{k_5 C_{solv}}{k_{P_2} C_{ИЖ}}} = C_{R^*} C_{P_4} A \quad (17)$$

где A - const, в которую входит концентрация ИЖ,

$$C_{R_{ИЖP_4^*}} = \frac{k_{P_2} C_{ИЖ} C_{R^*} (k_3 C_{P_4} - \frac{k_4 C_{(ИЖ P_4)}}{k_{P_2}^2 C_{ИЖ}^2})}{k_5 C_{solv} (1 - \frac{1}{k_{P_2} C_{ИЖ}})} = k_{P_2} C_{ИЖ} C_{R^*} C_{P_4} A \quad (18)$$

После подстановки соотношений в уравнение (11) получено выражение для C_{R^*} :

$$C_{R^*}^2 + \frac{(k_3 C_{P_4} + k_4 C_{(ИЖ P_4)}) C_{R^*}}{2k_9} - \frac{k_5 C_{R^*} C_{P_4} A (1 + k_{P_2} C_{ИЖ})}{2k_9} - \frac{k D^* G_R}{2k_9} = 0 \quad (19)$$

Обозначив $B = \left(\frac{k_3 C_{P_4} + k_4 C_{(ИЖ P_4)} - k_5 C_{P_4} A (1 + k_{P_2} C_{ИЖ})}{4k_9} \right)$, получим

$$C_R = -B \pm \sqrt{B^2 + \frac{2kD^*G_R}{k_9}} \quad (20)$$

$$C_R \approx C_{P_4} B^1 \quad (21),$$

где B , B^1 - величины, зависящая от $C_{ИЖ}$ и мощности дозы.

Для скоростей расходования элементарного фосфора и ИЖ из схемы реакции следует:

$$\frac{dC_{P_4}}{dt} = -k_2^I C_{P_4} C_{ИЖ} - k_3 C_{P_4} C_R + k_2^{II} C_{(P_4 \cdot ИЖ)} \quad (22)$$

$$\frac{dC_{P_4 \cdot ИЖ}}{dt} = k_2^I C_{P_4} C_{ИЖ} - k_4 C_{(P_4 \cdot ИЖ)} C_R - k_2^{II} C_{(P_4 \cdot ИЖ)} \quad (23)$$

Следует отметить, что при титровании йодом исходных и облученных растворов белого фосфора в C_6H_6 :ДМСО:ИЖ методически оттитровываются как P_4 , так и $P_4 \cdot ИЖ$.

Тогда убыль белого фосфора описывается выражением

$$\left(\frac{dC_{P_4}}{dt} + \frac{dC_{(P_4 \cdot ИЖ)}}{dt} \right) = \frac{dC_\phi}{dt} = -k_3 C_{P_4} C_R - k_4 C_{(P_4 \cdot ИЖ)} C_R \quad (24)$$

После ряда преобразований получим упрощенное выражение для определяемой убыли молекулярного фосфора:

$$-\frac{dC_\phi}{dt} = K_{\phi} C_{P_4}^2 \quad (25),$$

которое соответствует порядку по фосфору, наблюдаемому экспериментально (рис.4).

Исследование закономерностей радиационно-химического синтеза ФСП в смешанном растворителе бензол:ДМСО (1:1) в присутствии ионных жидкостей методом формальной кинетики выявило существенную зависимость эффективных констант от концентрации ИЖ. Возможные объяснения наблюдаемых явлений приведены ниже:

1. Образование комплекса «белый фосфор – ИЖ». В этом случае можно было бы ожидать зависимости эффективной константы скорости от концентрации ИЖ только при небольших концентрациях ИЖ, когда существует подвижное равновесие $P_4 + ИЖ \leftrightarrow (P_4 \cdot ИЖ)$ При более высоких концентрациях

ИЖ равновесие смещено в сторону образования комплекса. В этом случае $K_{эф}$ не должна зависеть от концентрации ИЖ.

2. Широко известна способность ИЖ, за счет межмолекулярных взаимодействий, структурировать твердые и жидкие растворы. Для четырехкомпонентных систем бензол:ДМСО:ИЖ: P_4 наблюдаемая зависимость концентрации белого фосфора в системе от содержания ИЖ, возможно, связана с образованием флуктуаций с различным содержанием тетрафосфора. (рис. 8)

В этом случае для анализа закономерностей образования ФСП было использовано уравнение, описывающее топохимическую модель сжимающейся сферы;

$$\ln(1-\alpha^{1/3}) = \ln K_T + n \ln t,$$

где $\alpha = [P_4]/[P_4]_0$ - степень превращения, K_T - константа топохимической реакции, t - время реакции.

Результаты кинетического анализа в рамках топохимической модели представлены в таблице 3.

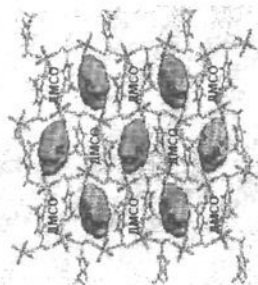


Рис. 8. Топологическая (объемная) модель раствора белого фосфора в ДМСО: бензол в присутствии ИЖ

Таблица 3

Зависимость константы топохимической реакции от концентрации ИЖ, $T=298$ К, $D' = 0,59$ Гр/с

[BMIm] ⁺ [CF ₃ SO ₃] ⁻	$C_{ИЖ}$, моль/л	0,21	0,41	0,58	0,75
	$\ln K_T$	-2,34±0,23	-3,32±0,033	-2,46±0,25	-3,62±0,36
	n	0,25±0,03	0,35±0,04	0,23±0,02	0,36±0,04
[BMIm] ⁺ [BF ₄] ⁻	$C_{ИЖ}$, моль/л	0,26	0,49	0,70	0,89
	$\ln K_T$	-5,32±0,53	-8,90±0,89	-3,11±0,31	-1,95±0,20
	n	0,59±0,06	1,25±0,13	0,32±0,03	0,14±0,01
[BMIm] ⁺ [PF ₆] ⁻	$C_{ИЖ}$, моль/л	0,23	0,44	0,63	0,81
	$\ln K_T$	-3,09±0,31	-13,40±1,34	-3,29±0,33	-3,05±0,31
	n	0,35±0,04	2,19±0,22	0,34±0,03	0,27±0,03
[HMIm] ⁺ [(C ₂ F ₅) ₃ PF ₃] ⁻	$C_{ИЖ}$, моль/л	0,12	0,23	0,33	0,43
	$\ln K_T$	-3,62±0,36	-5,87±0,59	-2,00±0,20	-2,19±0,23
	n	0,46±0,05	0,83±0,08	0,19±0,02	0,23±0,02
[BMPyr] ⁺ [N(SO ₂ CF ₃) ₂] ⁻	$C_{ИЖ}$, моль/л	0,16	0,31	0,44	0,56
	$\ln K_T$	-2,34±0,23	-3,32±0,33	-2,46±0,25	-3,62±0,36
	n	0,25±0,03	0,35±0,04	0,23±0,02	0,36±0,04

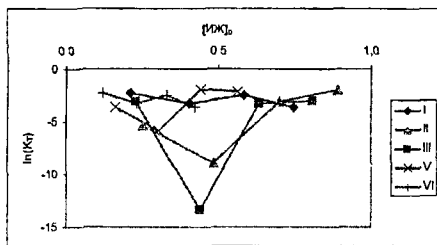


Рис. 9. Зависимость константы топохимической реакции от начальной концентрации ионных жидкостей. $T=298$ К, $D' = 0,59$ Гр/с

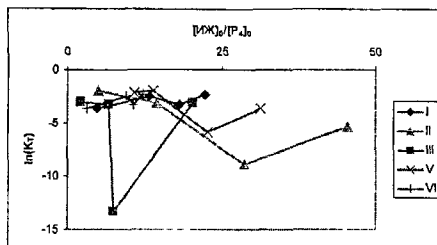


Рис. 10. Зависимость константы топохимической реакции от соотношения начальных концентраций ионных жидкостей и белого фосфора. $T=298$ К, $D' = 0,59$ Гр/с

В большинстве случаев близкие значения параметра n , характеризующего особенности топохимического процесса, свидетельствуют об однотипности протекающих в системе реакций. Существенное изменение K_T от концентрации ИЖ позволяют говорить о влиянии структурной организации раствора на полимеризацию БФ.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что воздействие ИИ на растворы белого фосфора в системе ДМСО/бензол(1:1):ИЖ в диапазоне поглощенных доз 1,1 кГр-10,6 кГр приводит к образованию фосфорсодержащих полимеров. Установлено, что при введении ИЖ скорость радиационно-иницированной полимеризации белого фосфора возрастает.
2. Впервые исследовано влияние строения и концентрации ИЖ на закономерности протекания радиационно-иницированной полимеризации белого фосфора. Обнаружено, что на скорость реакции оказывают влияние как катионная, так и анионная составляющие ИЖ.
3. Кинетические закономерности исследованных процессов проанализированы с позиций формальной и топохимической кинетики. Показано, что процесс образования ФСП по элементному фосфору протекает по реакции второго порядка.
4. Высказано предположение о том, что лимитирующей стадией процесса является образование комплекса (ИЖ·Р₄).

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Тарасова Н.П., Артемкина И.М., Сметанников Ю.В., Лавров И.А. Радиационно-химический синтез фосфорсодержащих полимеров в присутствии ионных жидкостей // IV Баховская конференция по радиационной химии: Тез. докл. – М.: ИФХиЭ им. А.Н.Фрумкина РАН, 2005. – С. 120.
2. Tarasova N.P., Artemkina I.M., Smetannikov Yu. V., Lavrov I.A. Synthesis of Phosphorus-Containing Polymers in the Presence of the Ionic Liquids // XIV Conference on the Chemistry of Phosphorus Compounds: Abstracts. – Kazan: A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, 2005. – P. 132.
3. Артемкина И.М., Сметанников Ю.В., Тарасова Н.П. Использование “зеленых” технологий в синтезе фосфорсодержащих полимеров // Международный семинар “Химический синтез: точка бифуркации”: Тез. докл. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2005. – С. 26.
4. Сметанников Ю.В., Тарасова Н.П., Артемкина И.М. Радиационно-химический синтез фосфорсодержащих полимеров в присутствии ионной жидкости // Межвузовская научно-техническая конференция “Современные проблемы текстильной промышленности”: Тез. докл. – М.: Российский заочный институт текстильной и легкой промышленности, 2006. – С.121.
5. Тарасова Н.П., Сметанников Ю.В., Артемкина И.М., Лавров И.А., Синайский М.А., Ермаков В.И. Влияние полярности среды на процесс ионной радиационно-инициированной полимеризации элементарного (белого) фосфора // ДАН. – 2006. – Т.410, № 5 – С.640-642.

Заказ № 187

Объем 4,0 п.л.

Тираж 100 экз.

Типография "Алфавит 2000"

