На правах рукописи

003484699

Вилесов Александр Сергеевич

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ ФОРМ ФОСФОРА В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

02.00.01. – Неорганическая химия

2 9 НОЯ 2009

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2009

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

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

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Щербаков Владимир Васильевич

доктор химических наук
Пономарев Александр Владимирович

Ведущая организация: Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук

Защита диссертации состоится «10» декабря 2009 г. в 12^{30} 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 конференц-зале.

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

Автореферат диссертации разослан « 5» ноября 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.07,
кандидат химических наук Кожевникова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

В настоящее время стратегическим направлением развития химических исследований является создание технологий на основе принципов «зеленой» химии, к важнейшим из которых относятся: достижение высокого выхода продукта при высокой селективности и отсутствии различных промежуточных превращений, минимальные энергозатраты, использование растворителя на последующих циклах и другие.

Реализация процессов синтеза практически важных фосфорсодержащих полимеров в контексте «зеленой» химии актуальна и востребована. Решение этой задачи может быть достигнуто путем детального исследования механизма и кинетики реакций и свойств полученных неорганических полимеров.

Управление химическими реакциями посредством варьирования характеристик реакционной среды также является одним из важнейших направлений развития «зеленого» синтеза. Информация о структурных особенностях среды в этой связи приобретает особое значение.

В связи с этим представляется необходимым проведение комплексных исследований, направленных на разработку и совершенствование фундаментальных основ процессов синтеза и обоснования механизма формирования модифицированных неорганических полимеров фосфора с использованием принципов «зеленой» химии.

Анализ литературных данных показал, что существенную роль как в процессе синтеза, так и в формировании конечных свойств полимера, может играть образование ассоциатов мономеров на начальных стадиях реакции.

Проведение синтеза фосфорсодержащих полимеров (ФСП) в присутствии фосфониевых ионных жидкостей (ИЖ), являющихся «зелеными» реагентами, а также использование различных видов ионизирующих излучений для инициирования реакций дает возможность получить новую информацию о различных стадиях процесса синтеза неорганических фосфорсодержащих полимеров, обладающих заданными свойствами.

Настоящая работа выполнена в рамках Гранта Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ РФ (НШ-5305.2006.3) "Создание материалов с заданными свойствами на основе неорганических полимеров фосфора", Государственного контракта (ГК-02.513.11.3270) "Проведение комплексных теоретических и прикладных исследований для разработки фундаментальных основ процессов синтеза и обоснования механизма формирования наноразмерных частиц модифицированных неорганических полимеров с использованием принципов «зеленой» химии"; проектов Российского фонда фундаментальных исследований "Трехкомпонентные реакции нанокомпозитов элементного фосфора с электрофилами

и сильными основаниями" (№ 08-03-00251) и "Влияние реакционной среды на закономерности образования полимерных форм элементного фосфора" (№ 09-03-00493).

Цели и задачи работы. Основная цель настоящей работы – разработка метода радиационно-химического синтеза неорганических фосфорсодержащих полимеров, обладающих заданными свойствами и удовлетворяющих принципам «зеленой» химии. Для этого в работе были поставлены следующие задачи:

– изучение процесса радиационно-химического синтеза ФСП в растворах (с участием структурирующих агентов), в гетерогенно-дисперсных системах (в присутствии различных модифицирующих добавок) под действием γ-излучения;

– изучение влияния параметров реакционной среды на свойства образующихся ФСП;

– изучение влияния метода полимеризации на свойства образующихся ФСП;

– изучение различных характеристик образующихся ФСП для получения полимеров с заданным диапазоном свойств.

Научная новизна.

1. Квантово-химическими расчетами впервые показано, что в бензольных растворах элементного фосфора следует ожидать образования комплекса $P_4 \cdot 6C_6H_6$, который можно рассматривать как наиболее стабильный супрамолекулярный синтон с характеристическими геометрическими параметрами около 1 нм.

2. Впервые синтезированы ФСП с различным наполнением: олеат магния, углеродный наноматериал, хитозан. Изучены состав, структура и свойства образующихся неорганических полимеров.

3. Впервые исследован процесс радиационно-инициированной полимеризации элементного фосфора в присутствии фосфониевых ионных жидкостей (ИЖ). Показано, что действие ионизирующего излучения на растворы P_4 в системе изопропанол–бензол–фосфониевая ИЖ в диапазоне поглощенных доз 1,6-17,3 кГр приводит к образованию ФСП, причем при введении ИЖ скорость полимеризации элементного фосфора возрастает.

4. Впервые исследован процесс внутреннего β^--облучения растворов P_4 в бензоле и диоксане. Показано, что образование ФСП идет по радикальному механизму и менее интенсивно, чем при γ-инициировании. Высказано предположение о том, что значительно менее эффективный (в сравнении с γ-инициированием) процесс полимеризации P_4 связан с образованием наноразмерных агрегатов воды и особенностями радиолиза тритиевой воды.

Практическая значимость.

1. Предложены различные варианты «настройки» реакционной среды и повышения эффективности радиационно-химического синтеза ФСП.

2. Определен диапазон размеров частиц ФСП, в котором проявляется высокая реакционная способность этих частиц.

3. Разработан метод синтеза наноразмерных фосфорсодержащих полимеров, активность которых в реакциях фосфорорганического синтеза сопоставима с таковой у элементного фосфора.

На защиту выносятся:

1. Результаты квантово-химических расчетов системы P_4–C_6H_6.
2. Результаты идентификации продуктов радиационно-химического синтеза ФСП методами гетерогенно-дисперсной полимеризации и полимеризации в растворе с помощью ряда физико-химических методов.
3. Результаты исследования процессов, протекающих при β^--облучении растворов элементного фосфора в неводных растворителях.
4. Результаты кинетических исследований полимеризации элементного фосфора в системе "изопропанол–бензол–фосфониевая ИЖ".
5. Результаты исследования реакционной способности ФСП в реакциях фосфорорганического синтеза.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы были представлены на 17ой Международной конференции по химии фосфора (ICPC-17) (г. Сямынь, Китай, 2007 г.), XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007 г.) (*доклад был отмечен призом ИЮПАК для молодых химиков*), VII Конференции молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения», (Звенигород, 2007 г.), Баховских чтениях по радиационной химии (Москва, 2008 г.), 2ой Международной конференции по «зеленой» химии (ICGC-2008) (Москва–С.-Петербург, 2008 г.), 42ом Конгрессе ИЮПАК (Глазго, Великобритания, 2009 г.), IV Всероссийской конференции «Актуальные проблемы химии высоких энергий» (Москва, 2009 г.).

Публикации. По теме диссертации имеется 17 публикаций, из них 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (1-я глава), экспериментальной части (2-я глава), обсуждения полученных результатов (3-я глава), выводов, списка литературы (174 наименования) и приложения. Работа изложена на 156 страницах текста, включает в себя 26 таблиц и 79 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность работы и ставятся основные цели исследования.

Первая глава представляет собой литературный обзор по теме диссертации. В ней рассмотрены и обсуждены данные о фосфоре, о свойствах его аллотропных модификаций, основы радиационно-химической полимеризации элементного фосфора в различных режимах (в растворе, в эмульсии, в массе) и в присутствии различных наполнителей. Также рассмотрена возможность полимеризации P_4 в условиях внутреннего β^--облучения тритиевой водой, обсуждены квантово-

химические исследования элементного фосфора и его поведение в реакции Трофимова-Гусаровой, и, в заключение, рассмотрены свойства ионных жидкостей и их использование в процессах полимеризации. Отмечено, что при нормальных (мягких) условиях, каковым является радиационно-химический синтез, образуются более реакционноспособные, по сравнению с техническим красным фосфором, фосфорсодержащие полимеры. Всё это позволило определить главную цель работы – синтез ФСП в условиях варьирования компонентов среды (модифицирующих агентов, компонентов для структурирования среды (ИЖ)) и источников облучения, что даст возможность расширить представления о процессах полимеризации элементного фосфора в сложных многокомпонентных системах.

Глава 2. Экспериментальная часть

Данная глава содержит данные об исходных реагентах и растворителях, описание оборудования и приборов, методики квантово-химических расчетов, методики проведения синтеза ФСП и экспериментов с их участием, а также методики дозиметрии, идентификации и количественного анализа продуктов реакций.

Для синтеза полимерных форм фосфора использовали белый фосфор P_4 (ГОСТ 8986-75), предварительно очищенный по стандартной процедуре. Для кондиционирования растворителей использовали стандартные методики.

Концентрацию P_4 в растворе определяли титриметрическим методом по стандартной методике, общий анализ на фосфаты – по ГОСТ 20851.2-75.

В качестве модифицирующих агентов использовали олеат магния, углеродный наноматериал «Таунит» (агломераты нанотрубок), графит, хитозан. В качестве структурирующих компонентов реакционных систем использовали фосфониевые ионные жидкости (98%, “Nippon Chemical Co.”, Япония): триэтилоктилфосфония бис(трифторметилсульфонил)имид $[(C_8H_{17})(C_2H_5)_3P]^+[N(SO_2CF_3)_2]^-$; триэтилдодецилфосфония бис(трифторметил-сульфонил)имид $[(C_{12}H_{25})(C_2H_5)_3P]^+[N(SO_2CF_3)_2]^-$; три-*н*-бутилоктилфосфония бис(трифторметилсульфонил)имид $[(C_8H_{17})(C_4H_9)_3P]^+$ $[N(SO_2CF_3)_2]^-$; три-*н*-бутилдодецилфосфония бис(трифторметилсульфонил)имид $[(C_{12}H_{25})(C_4H_9)_3P]^+$ $[N(SO_2CF_3)_2]^-$; три-*н*-бутилметилфосфония бис(трифторметил-сульфонил)имид $[(CH_3)(C_4H_9)_3P]^+[N(SO_2CF_3)_2]^-$; три-*н*-бутилоктилфосфония тетрафторборат $[(C_8H_{17})(C_4H_9)_3P]^+[BF_4]^-$; три-*н*-бутилдодецилфосфония тетрафторборат $[(C_{12}H_{25})(C_4H_9)_3P]^+[BF_4]^-$; три-*н*-бутилметилфосфония диметилфосфат $[(CH_3)(C_4H_9)_3P]^+[PO_4(CH_3)_2]^-$.

Радиационную полимеризацию инициировали двумя типами ионизирующего излучения: 1) γ-излучением радионуклида ^{60}Co на установке МРХ-γ-100 (с радиоизотопными источниками активностью $1{,}1\cdot10^{15}$ Бк и энергией 1,25 МэВ, $D^{\cdot}$ = 0,30-0,38 Гр/с). 2) β^--излучением тритиевой воды (с энергией электронов 5,6 кэВ), которую получали путем восстановления оксида палладия в атмосфере газообразного трития.

Для расчета поглощенной дозы использовали данные ферросульфатного дозиметра Фрике с пересчетом на электронную плотность системы. Активность β^--электронов контролировали жидкостным β-сцинтилляционным счётчиком LKB 1215.

Продукты реакции исследовали методами твердотельного ЯМР (многоядерный спектрометр AVANCE-II с частотой 400 МГц, "Bruker"), ИК-спектроскопии (Nicolet IR200, "Thermo"), УФ-спектроскопии (HP8452A, "Hewlett-Packard"), РФЭС (LAS-3000, "Riber"), рентгенофазового анализа (ДРОН–3М), элементного анализа. Микрофотографии получали на сканирующих электронных микроскопах LEO SUPRA 50VP ("Carl Zeiss") и SEM 525M ("Philips") и на трансмиссионном электронном микроскопе LEO 906E ("Carl Zeiss").

Квантово-химические расчеты кластеров $P_4 \cdot nC_6H_6$ вели методом Кона–Шэма в приближении PBE/TZP при последовательном увеличении размеров комплекса вплоть полного насыщения первой координационной сферы тетраэдрического фосфора. Для каждого из рассмотренных комплексов (n=1, 2, 3, 6) проводилась полная оптимизация геометрических параметров. В расчетах структуры использовали программный комплекс PRIRODA04. Полученные геометрические параметры кластеров использовали при расчетах волновых функций, проведенных в приближении B3LYP/6-311+G** (программный комплекс PC GAMESS).

Глава 3. Обсуждение результатов

3.1. Особенности строения системы P_4–C_6H_6, выявленные на основании квантово-химических расчетов

В растворах может происходить взаимодействие молекул-тетраэдров P_4 с молекулами растворителя с образованием различных структурных единиц. Это может повлиять на механизм и скорость полимеризации неорганического мономера.

Нами были проведены квантово-химические исследования системы P_4–бензол, поскольку именно этот растворитель обладает максимальной ёмкостью по P_4. Расчеты велись по мере увеличения размеров комплекса вплоть до характерных наноразмеров. Пространственное строение молекулярного комплекса тетраэдрического фосфора с молекулой бензола (рис. 1) характеризуется смещением бензольного кольца относительно плоскости, образованной тремя атомами фосфора. Кратчайшее расстояние P–C составляет 4,212 Å. Данный комплекс оказывается стабильным по отношению к бесконечному разведению двух составляющих его молекул. Разность энергии составляет 0,96 ккал/моль (табл. 1).

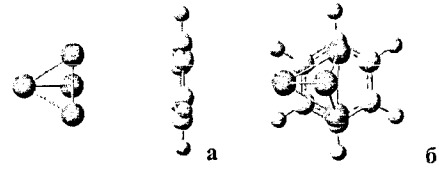

Рис.1. Пространственное строение комплекса $P_4 \cdot C_6H_6$: а – вид «сбоку» (см. текст), б – вид в плоскости бензольного кольца.

Комплексы с четырьмя и пятью молекулами бензола не рассматривались, так как из условий симметрии следует, что наиболее устойчивой структурой является комплекс фосфора с шестью

молекулами бензола.

Таблица 1.

Расчетные значения полных энергий и относительные значения понижения абсолютных и относительных энергий комплексов тетраэдрического фосфора с молекулами бензола.

Комплекс	Полная энергия, а.е.	Относительная стабильность комплекса, по сравнению с разведенными молекулами, ккал/моль	Относительное понижение энергии на молекулу бензола, ккал/моль
P_4	-1364,92905	-	-
C_6H_6	-232,02115	-	-
$P_4{\cdot}C_6H_6$	-1596,9517	0,96	0,96
$P_4{\cdot}2C_6H_6$	-1828,9749	2,23	1,12
$P_4{\cdot}3C_6H_6$	-2060,9983	3,64	1,21
$P_4{\cdot}6C_6H_6$	-2757,0678	7,43	1,24

Анализ структуры комплекса $P_4{\cdot}6C_6H_6$ позволяет предположить, что «первая сольватная оболочка» атома фосфора в данной системе оказывается заполненной. В то же время, можно ожидать, что энергия взаимодействия с молекулами из «второй сольватной оболочки» будет порядка или ниже k_BT. Таким образом, найденный комплекс можно рассматривать как стабильный структурный блок с характеристическими геометрическими параметрами, превышающими 1 нм.

Частицу $P_4{\cdot}6C_6H_6$ (рис. 2) можно рассматривать как наиболее стабильный наноразмерный супрамолекулярный синтон. Над плоскостями бензольных колец наблюдаются локализованные области отрицательного молекулярного электростатического потенциала. Таким образом, данная наночастица может *локально* проявлять как нуклеофильные, так и электрофильные свойства.

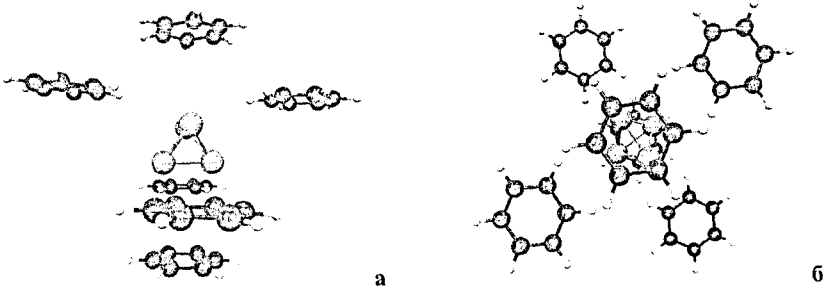

Рис. 2. Пространственное строение комплекса $P_4{\cdot}6C_6H_6$: вид «сбоку» (*а*) и в плоскости бензольного кольца (*б*).

В более полярных средах это будет оказывать влияние на особенности агрегации наночастиц, причем устойчивость и размеры агрегатов будут определяться свойствами растворителя.

3.2. Структурообразование реакционной среды в зависимости от состава и природы сореагентов

Существование межмолекулярного комплекса $P_4 \cdot 6C_6H_6$ может проявляться в различных физико-химических свойствах, например, в растворимости P_4 в бензоле.

Исследование температурной зависимости показало, что температурный коэффициент (энергия активации) растворения составляет ~5,1 ккал/моль, что близко по абсолютной величине к энергии стабилизации межмолекулярного комплекса $P_4 \cdot 6C_6H_6$.

Ранее было высказано предположение об образовании наноразмерных агрегатов в неполярной среде (например, бензол–ИЖ), что связывают со специфическим локальным структурированием среды вокруг неполярных ароматических молекул в присутствии ИЖ (формирование каркасных структур жидких клатратов).

Все приведенные выше данные говорят о тенденции компонентов реакционной системы (P_4, бензол, ИЖ) к образованию наноагломератов, участвующих в дальнейших реакциях полимеризации.

3.3. Состав и структура синтезированных ФСП

Фосфорсодержащие полимеры, полученные нами в различных реакционных системах (табл. 2), представляют собой мелкодисперсный порошок с варьированием цвета от оранжевого (ФСП0 (базовый), 1 и 5) и красного (ФСП4) до оливково-черного (ФСП2) и черно-бурого (ФСП3). Они не растворяются ни в одном из доступных полярных и неполярных растворителей, что характерно для описанных в литературе фосфорсодержащих полимеров и для промышленного красного фосфора (ПКФ).

Таблица 2.

Некоторые физико-химические свойства полученных образцов ФСП.

№ ФСП	Реакционная система	Тип полимеризации	Окраска ФСП	РХВ ФСП (зв. P_4/ 100 эВ)	Содержание фосфора в ФСП, %	Данные РФА
0	Бензол	В растворе	Оранжевый	6	81	Рентгеноаморфны
1	*Бензол* + олеат Mg	Гетерогенно-дисперсная	Оранжевый	12	57	
2	*Бензол* + УНМ «Таунит» + олеат Mg	Гетерогенно-дисперсная	Темно-оливковый	7	46	
3	H_3PO_4 + графит	Гетерогенно-дисперсная	Черно-бурый	3	54	
4	H_3PO_4 + хитозан	Гетерогенно-дисперсная	Темно-красный	5	65	
5	*Бензол/изопропанол* + ИЖ ($P_{2228}^{+}NTf_2^{-}$)	В растворе	Желто-оранжевый	6	56	

По данным элементного анализа синтезированные ФСП состоят в основном из фосфора (табл. 2): ФСП0, полученный в растворе без использования добавок, содержит его больше, чем ФСП – продукты гетерогенно-дисперсной полимеризации.

Наличие углерода и водорода в образцах ФСП0, 1, 5 свидетельствует о химическом встраивании фрагментов молекул бензола в структуру ФСП (вероятно, путем обрыва цепей органическими радикалами, генерируемыми действием ионизирующего излучения).

Данные сканирующей просвечивающей электронной микроскопии для образца ФСП0 свидетельствуют о том, что образцы, полученные при проведении полимеризации элементного фосфора в бензольном растворе, являются наноразмерными (рис. 3).

Оценка брутто-формулы полимера по количеству концевых групп-фрагментов растворителя свидетельствует о степени полимеризации в растворе n=5-6 ($(P_4)_{5-6}$).

Размеры (50÷200 мкм) частиц ФСП, полученных методом гетерогенно-дисперсной полимеризации зависят от размеров частиц модифицирующих агентов и от поглощенной дозы ионизирующего излучения. Примером могут служить образцы, полученные в эмульсии H_3PO_4–хитозан–P_4 под действием γ-излучения (рис. 4).

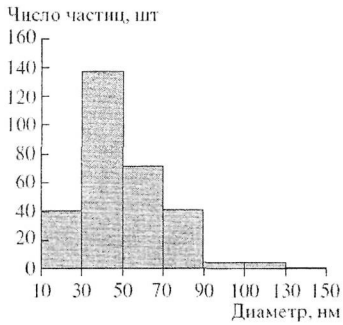

Рис. 3. Распределение частиц по размерам в образце ФСП0.

Хитозан представляет собой полисахарид, в котором одна ОН-группа при втором атоме углерода замещена амино- (>85%) или ацетамидной (<15%) группами. При растворении в кислоте хитозан частично деполимеризуется за счет кислотного гидролиза. Облучение хитозана приводит к деацетилированию ацетил-глюкозаминовых фрагментов, а также к его частичному дезаминированию. Несмотря на значительную радиационную стойкость хитозана в твердой фазе (до 400 кГр), облучение его раствора в фосфорной кислоте приводит к радиационной деструкции данного биополимера.

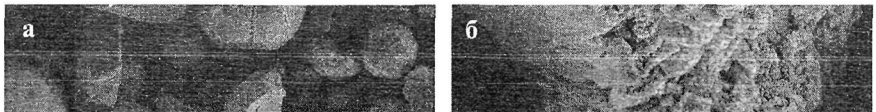

Рис. 4. Микрофотографии образца ФСП4, полученного полимеризацией эмульсии элементного фосфора в системе хитозан–фосфорная кислота, D=397 кГр: а – увеличение × 2500, б – увеличение × 5000.

Присутствие хитозана (помимо структурирования реакционной среды) может привести к появлению новых реакционно-способных частиц при его взаимодействии с продуктами радиолиза фосфорной кислоты. Тот факт, что некоторые частицы ФСП4 имеют вид сфер или фрагментов полых сфер (рис. 4а), свидетельствует в пользу модели сжимающейся сферы, принятой для гетерогенно-дисперсного типа полимеризации.

В ИК-спектрах ФСП (рис. 5) наблюдаются полосы валентных колебаний P-P (490-520 см$^{-1}$). Полосы 1400 и 1010 см$^{-1}$ свидетельствует о химическом связывании органических фрагментов (бензола, хитозана) с атомами фосфора образующегося полимера. Наличие кислорода во всех синтезированных ФСП связано либо с частичным окислением поверхностных слоев полимерного фосфора, либо с встраиванием в структуру полимера инициирующих процесс полимеризации кислородсодержих органических радикалов.

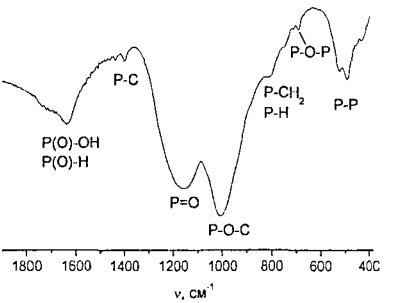

Рис. 5. ИК-спектр образца ФСП0, полученного при облучении раствора P_4 в бензоле. T = 298 K, $D^{\cdot}$ = 0,35 Гр/с, D = 117,2 кГр.

Это отражается проявлением в ИК-спектрах полос поглощения, соответствующим связям фосфор-кислород: 1640 см$^{-1}$ (H-P=O, HO-P=O), 1160 см$^{-1}$ (ν P=O) и 1010 см$^{-1}$ (δ P-O-C). Наибольшую интенсивность имеют полосы при 1010 (связь P-O-C) и 1160 см$^{-1}$ (связь P=O).

Спектры ^{31}P ЯМР образцов ФСП (рис. 6) показали наличие 5 основных типов ядер фосфора: синглет в области ~0 м.д., который можно отнести к связи P–C; дублет с центром δ≈7 м.д. и константой спин-спинового взаимодействия J_{PH} = 700-720 Гц, который соотносится со связью P–H; триплет с центром ~16 м.д. и J_{PH} = 550-590 Гц, который можно отнести к связям в группе O=P–H или HO–P–H; широкий мультиплет (~1500 Гц) с центром ~30 м.д., который соответствует связи P–P; широкий синглет δ ≈ -450 (-460) м.д., отнесенный к поглощению P_4.

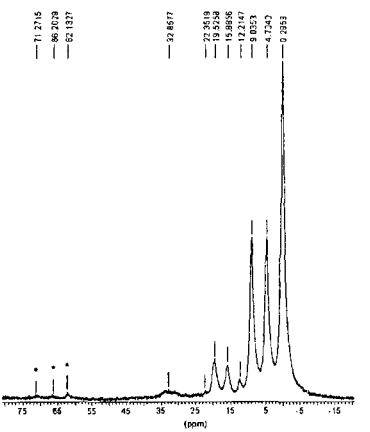

Рис. 6. ^{31}P ЯМР-спектр образца ФСП2.

Уширение сигналов для образцов ФСП2 и ФСП3 подтверждает связывание полимерного фосфора с углеродным носителем (углеродный наноматериал «Таунит», графит).

^{1}H ЯМР спектры указывают на наличие нескольких типов протонов: основной пик в области 7,3-7,6 м.д. (для ФСП4 – неразрешенный пик ~9 м.д.), соответствующий связи С–Н; сигнал 5,1-5,2 м.д., который можно отнести к связям Р–Н; сигнал 4,8-4,9 м.д., предположительно относящийся к водороду фосфинистой группы Р(О)–Н.

Данные РФЭС подтверждают и дополняют другие физические приборные исследования, указывая на наличие связей Р–Р, Р–C_6H_5 и большого количества кислородсодержащих групп у ФСП0 и ФСП5, синтезированных в растворе, а также на наличие связи полимерного фосфора с углеродной подложкой у ФСП2.

3.4. Влияние условий радиационно-химического синтеза на кинетику процесса полимеризации элементного фосфора

3.4.1. Использование тритиевой воды в качестве внутреннего источника β^--излучения

Известно, что тип излучения может влиять на состав и структуру полимеров, так как изменение величины линейной передачи энергии может приводить к изменению механизма процесса.

Ранее было установлено, что полимеризация элементного фосфора под действием γ-излучения протекает преимущественно по радикальному механизму. Так как информация об использовании других типов излучения отсутствует, нами была изучена полимеризация под действием β^--излучения.

Полимеризацию фосфора проводили в растворах бензола и диоксана, содержащих следовые количества тритиевой воды ^{3}ННО, создающей внутренний источник ионизирующего β^--излучения с максимальной энергией электронов, равной 18,6 кэВ.

Результаты исследований были сопоставлены с данными для радиационно-инициированной полимеризации элементного фосфора под действием γ-излучения ^{60}Co.

Исследование влияния мощности дозы на полимеризацию элементного фосфора проводили в диоксане при концентрации C_{P_4}=0,085 моль/л и активности трития 10000 Ки/л, а также в бензоле при C_{P_4}=0,122 моль/л и активностях трития 4200; 1000 и 100 Ки/л. За ходом реакции следили турбидиметрически. В системах ^{3}ННО–P_4–бензол и ^{3}ННО–P_4–диоксан время появления осадка менялось антибатно мощности дозы (рис. 7). Связь между временем появления осадка t и мощностью дозы A (активностью трития) хорошо аппроксимируется уравнением $\boldsymbol{t \approx 900 * A^{-1/2}}$.

Это свидетельствует в пользу квадратичного характера обрыва реакционных цепей, что наблюдалось и в случае γ-инициированной полимеризации элементного фосфора.

Интересной особенностью полимеризации фосфора тритиевой водой является практически полное вхождение носителей β^--излучения (атомов ^{3}H) в состав полимера. После отгонки растворителя (бензола, диоксана) практически вся активность (99,9%) оказывается сосредоточенной в осадке.

Причиной обнаруженного явления могут служить два процесса: участие атомов трития в процессах обрыва радикальных цепей и/или акцептирование ионов гидроксония неподеленными парами электронов атомов фосфора в цепи молекулы ФСП.

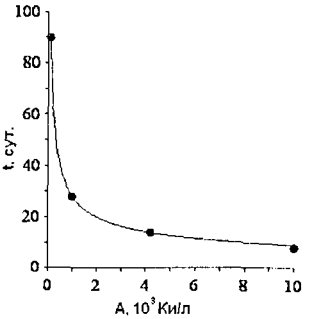

Рис. 7. Зависимость времени *t* достижения 5%-ной турбидиметрической мутности раствора, содержащего частицы ФСП, от активности *A* в растворах фосфора.

3.4.2. Кинетические закономерности полимеризации элементного фосфора в присутствии фосфониевых ИЖ

Одним из подходов к управлению процессом полимеризации является варьирование свойств реакционной среды путем добавления агентов, способных структурировать среду и влиять таким образом на реакционную способность исходных веществ. К подобным агентам относят ионные жидкости. Выбор ионных жидкостей проводили на основании литературных данных.

В данной работе использовали фосфониевые ИЖ, имеющих ряд преимуществ: повышенную химическую и термическую стабильность по сравнению с аммониевыми и имидазолиевыми ИЖ, отсутствие компонентов структуры молекулы, способных вступать в реакцию с компонентами реакционной системы (реакционноспособных протонов и ароматических колец) и т.д.

Полученные кинетические кривые накопления ФСП линеаризуются в координатах $\ln[P_4]=f(t)$ (первый порядок реакции по элементному фосфору) и имеют, в зависимости от типа ИЖ, различный угол наклона и, следовательно, различные значения эффективных констант скоростей реакций K (табл. 3).

Таблица 3.

Зависимость эффективной константы скорости полимеризации элементного фосфора от состава облученной системы. T=298 K, $\dot{D}$=0,33 Гр/с, [ИЖ]= 72,5 mM.

№	Система	K, мин$^{-1}$
I	P_4–бензол–изопропанол–$[P_{2228}]^+[NTf_2]^-$	$(1,18\pm0,07)*10^{-3}$
II	P_4–бензол–изопропанол–$[P_{22212}]^+[NTf_2]^-$	$(9,2\pm0,8)*10^{-4}$
III	P_4 бензол изопропанол–$[P_{4448}]^+[NTf_2]^-$	$(6,0\pm0,5)*10^{-4}$
IV	P_4–бензол–изопропанол–$[P_{44412}]^+[NTf_2]^-$	$(8,0\pm0,4)*10^{-4}$
VI	P_4–бензол–изопропанол–$[P_{4448}]^+[BF_4]^-$	$(7,8\pm0,7)*10^{-4}$
VII	P_4–бензол–изопропанол–$[P_{44412}]^+[BF_4]^-$	$(6,1\pm0,2)*10^{-4}$
-	P_4–бензол–изопропанол (без ИЖ)	$(3,7\pm0,3)*10^{-4}$

На примере ИЖ I ($P_{2228}^{+}NTf_2^{-}$), характеризующейся самым высоким значением K, исследована зависимость скорости полимеризации от концентрации ИЖ в системе. Эта зависимость имеет вид кривой с выходом на насыщение (рис. 8). Характер зависимости можно объяснить тем, что при добавлении ИЖ в систему P_4–бензол–изопропанол, там начинаются процессы структурирования, протекающие вплоть до расслоения системы при концентрации $P_{2228}^{+}NTf_2^{-}$ выше 0,11 М.

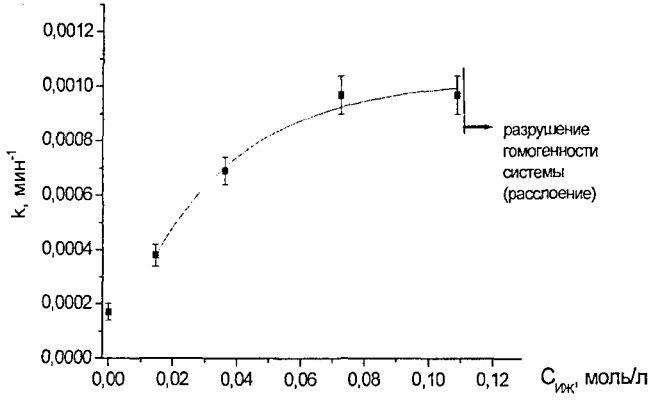

Рис. 8. Зависимость эффективной константы скорости полимеризации элементного фосфора в системе P_4–бензол–изопропанол–$P_{2228}^{+}NTf_2^{-}$ от концентрации ИЖ. T=298 K, $\dot{D}$=0,30 Гр/с, $[P_4]_0$=0,136 М.

Проведенные нами исследования подтверждают полученные ранее данные о том, что полимеризация P_4 в бензоле (либо в смешанном растворителе, где основным компонентом является бензол) под действием γ-излучения протекает по радикально-цепному механизму, включающему стадии инициирования, роста и обрыва цепи.

Инициирование:

$$\mathrm{Solv} \xrightarrow{k_{ин.\,i}} R^{\bullet}$$

(Solv = C_6H_6, $(CH_3)_2CHOH$)

$$R^{\bullet} + O_2 \xrightarrow{k_{ин.\,i}} ROO^{\bullet}$$

$$2ROO^{\bullet} \xrightarrow{k_{ин.\,i}} 2RO^{\bullet} + O_2$$

$$RO^{\bullet} + P_4 \xrightarrow{k_{ин.\,i}} RO{-}P_4^{\bullet}$$

$$ROO^{\bullet} + P_4 \xrightarrow{k_{ин.\,i}} ROOP_4^{\bullet}$$

$$R^{\bullet} + P_4 \xrightarrow{k_{ин.\,i}} RP_4^{\bullet}$$

Рост цепи:

$$RO(P_4)_n^{\bullet} + P_4 \xrightarrow{k_{p\,i}} RO(P_4)_{n+1}^{\bullet}$$

$$R(P_4)_n^{\bullet} + P_4 \xrightarrow{k_{p\,i}} R(P_4)_{n+1}^{\bullet}$$

$$ROO(P_4)_n^{\bullet} + P_4 \xrightarrow{k_{p\,i}} ROO(P_4)_{n+1}^{\bullet}$$

Передача цепи:	$RO(P_4)_n^{\bullet} + Z \xrightarrow{k_{n\,i}} RO(P_4)_{n+1} + Z^{\bullet}$ $R(P_4)_n^{\bullet} + Z \xrightarrow{k_{n\,i}} R(P_4)_{n+1}^{\bullet} + Z^{\bullet}$	где $k_{ин\ i}$ – соответствующая константа скорости инициирования i-ой реакции, $k_{p\ i}$ – константа скорости роста цепи i-ой реакции ($i=0,\ 1,\ 2,\ldots,\ n$), Z – молекула передатчика цепи, $k_{n\ i}$ – константа скорости передачи цепи i-ой реакции, $k_{o\ i}$ – соответствующая константа скорости обрыва цепи i-ой реакции.
Обрыв цепи (справедливо также для $R(P_4)_n^{\bullet}$ и $ROO(P_4)_n^{\bullet}$):	$2RO(P_4)_n^{\bullet} \xrightarrow{k_{o\,i}}$ продукты $RO(P_4)_n^{\bullet} + RO(P_4)_m^{\bullet} \xrightarrow{k_{o\,i}}$ продукты $RO(P_4)_n^{\bullet} + R^{\bullet} \xrightarrow{k_{o\,i}}$ продукты	

В соответствии с приведенной выше схемой при малых степенях конверсии, при проведении процесса в избытке растворителя и в присутствии кислорода, скорость убыли P_4 описывается выражением:

$$-\frac{d[P_4]}{d\tau} = K\,[P_4], \quad \text{где } K = k_{po}[PhO^{\bullet}] + \sum_{i=1}^{n} k_{pi}[R_i^{\bullet}],$$

K – эффективная константа скорости полимеризации элементного фосфора в условиях квазистационарности рассматриваемого процесса, $R_i^{\bullet}$ - макрорадикал с i мономерных звеньев.

По-видимому, ионные жидкости, образуя комплексы в растворе (рис. 9), влияют на значение элементарных констант роста цепи, входящих в ***K***.

Эксперимент (вместе с литературными данными) позволяет предположить наличие в реакционной среде флуктуаций концентрации элементного фосфора, связанных с параметрами растворимости компонентов системы. Варьируя соотношение компонентов, т.е. «настраивая» реакционную среду, можно контролировать ход реакции синтеза ФСП.

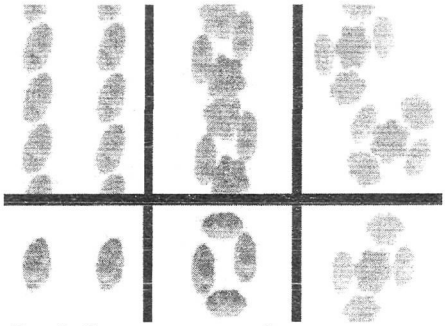

Рис. 9. Схематическое изображение относительного расположения молекул бензола в растворе с ИЖ по мере увеличения количества бензола: ИЖ·0,5C_6H_6 (слева), ИЖ·C_6H_6 (по центру), ИЖ·1,5C_6H_6 (клатратная структура) (справа)[1].

Полимерные формы фосфора могут служить заменой P_4 в реакциях фосфорорганического синтеза, составляя конкуренцию техническому КФ. Синтезированные нами образцы были переданы на испытания в Иркутский институт химии СО РАН. Для оценки фосфорилирующей способности синтезированных ФСП было изучено их взаимодействие с α-метилстиролом в сверхосновной среде (реакция

[1] Lachwa J., Bento I., Duarte M.T., Canongia Lopes J.N., Rebelo L.P.N. // Chem. Comm. – 2006. – V.23. – P. 2445-2447.

Трофимова-Гусаровой) в сравнении с промышленным красным фосфором (ПКФ). Реакция протекает при нагревании (120°С, 3 ч) реагентов в системе КОН–ДМСО и приводит при использовании ФСП к образованию бис(2-фенилпропил)фосфиноксида **1**, трис(2-фенилпропил)фосфиноксида **2** и (2-фенилпропил)фосфинита калия **3** (табл.4).

Таблица 4.

Активность ФСП в реакции фосфорорганического синтеза.

Образец	Выход продуктов, %		
	ПКФ (ГОСТ 8655-75)	ФСП0	P_4
Конверсия	83	~100	100
Σ (1,2,3)	<75	95	97

Как видно из данных (табл.4), образец ФСП0 в реакции с α-метилстиролом проявил реакционную способность на уровне P_4 и превзошел промышленный красный фосфор.

Протоколы испытаний представлены в приложении к диссертации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методами гетерогенно-дисперсной полимеризации и полимеризации в растворе синтезированы несколько типов ФСП, которые охарактеризованы с помощью ряда физико-химических методов.

2. Квантово-химические расчеты показали, что в бензольных растворах элементного фосфора следует ожидать образование комплекса $P_4 \cdot 6C_6H_6$, который можно рассматривать как наиболее стабильный супрамолекулярный синтон с характеристическими геометрическими параметрами около 1 нм.

3. Исследован процесс внутреннего β^--облучения растворов P_4 в бензоле и диоксане. Выяснено, что образование ФСП идет по радикальному механизму и менее интенсивно, чем при γ-инициировании. Высказано предположение о том, что значительно менее эффективный (в сравнении с γ-инициированием) процесс полимеризации P_4 связан с образованием наноразмерных агрегатов воды и особенностями радиолиза тритиевой воды. Обнаружено, что 99,9 % β^--активности атомов трития остается после отгонки растворителя в осадке ФСП, что может быть обусловлено акцептированием (связыванием) ионов трития и гидроксониевых ионов в процессах обрыва радикальных цепей.

4. Показано, что действие ионизирующего излучения на растворы элементного фосфора в системе изопропанол–бензол–фосфониевая ИЖ в диапазоне поглощенных доз 1,6 кГр-17,3 кГр приводит к образованию ФСП, причем при введении ИЖ скорость полимеризации возрастает. Обнаружено, что в исследованных условиях процесс образования ФСП является реакцией первого порядка по элементному фосфору. При этом эффективная константа скорости зависит от типа и концентрации ИЖ.

5. Эксперимент (вместе с литературными данными) позволяет предположить наличие в реакционной среде флуктуаций концентрации элементного фосфора, связанных с параметрами растворимости компонентов системы. Варьируя соотношение компонентов, т.е. «настраивая» реакционную среду, можно контролировать ход реакции синтеза ФСП.

6. Показано, что синтезированные наноразмерные ФСП обладают повышенной реакционной способностью по сравнению с промышленным красным фосфором в реакциях фосфорорганического синтеза.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Tarasova N.P., Smetannikov Y.V., Artemkina I.M., Vilesov A.S. Influence of Media Components on Processes of Radiation-Induced Polymerization of White Phosphorus // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. – 2008. – V.183, № 2-3. – P. 586-593.
2. Тарасова Н.П., Сметанников Ю.В., Вилесов А.С., Шевченко В.П., Бяков В.М. Полимеризация белого фосфора в условиях внутреннего облучения (β^--^{3}H) // ДАН. – 2008. – Т.423, № 6. – С. 767-770.
3. Трофимов Б.А., Малышева С.Ф., Гусарова Н.К., Белогорлова Н.А., Куимов В.А., Сухов Б.Г., Тарасова Н.П., Сметанников Ю.В., Вилесов А.С., Синеговская Л.М., Арсентьев К.Ю., Лихошвай Е.В. Нанокомпозиты красного фосфора как новые эффективные фосфорилирующие реагенты // ДАН. – 2009. – Т.427, № 1. – С. 54-56.
4. Тарасова Н.П., Цирельсон В.Г., Венер М.В., Сметанников Ю.В., Рыкунов А.А., Вилесов А.С. Образование наноагрегатов в растворах белого фосфора // ДАН. – 2009. – Т.429, № 1. – С. 63-67.
5. Tarasova N.P., Smetannikov Y.V., Vilesov A.S., Zanin A.A. Role of reaction media in "greening" radiation-induced polymerization of white phosphorus // Pure and Applied Chemistry. – 2009. – V.81, № 11. – P.2014-2021.
6. Вилесов А.С. Роль среды в процессах радиационно-химической полимеризации белого фосфора // Международная конференция молодых ученых по фундаментальным наукам "ЛОМОНОСОВ-2007" – ХИМИЯ: Тез. докл. – М.: МГУ им. Ломоносова, 2007. – С. 67.
7. Artemkina I.M., Vilesov A.S., Smetannikov Y.V., Tarasova N.P. Influence of media components on processes of radiation-induced polymerization of white phosphorus // 17th International Conference on Phosphorus Chemistry: Abstract book. – Xiamen, China: Xiamen University, 2007. – P. 165.
8. Tarasova Natalia P., Smetannikov Yury V., Artemkina Irina M., Vilesov Alexander S. Synthesis of phosphorous-containing polymers in the presence of the ionic liquids // 41st IUPAC World Chemistry Congress: Abstracts. – Torino, Italy, 2007. – P. 158-159.
9. Занин А.А., Вилесов А.С., Артемкина И.М., Тарасова Н.П., Сметанников Ю.В. Радиационно-химический синтез фосфорсодержащих полимеров в присутствии ионных жидкостей // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. – Москва, 2007. – Т.4. – С. 407.
10. Тарасова Н.П., Артемкина И.М., Вилесов А.С., Михайловская Е.Ю., Сметанников Ю.В., Шевченко В.П. Процессы радиационно-химической полимеризации элементного фосфора в условиях варьирования параметров среды // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. – Москва, 2007. – Т.4. – С. 441.
11. Тарасова Н.П., Сметанников Ю.В., Артемкина И.М., Вилесов А.С. Перспективы радиационно-химического синтеза модифицированного красного фосфора в различных технологических режимах// VII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения: Тез. докл. – Звенигород, 2007. – С. 57.

12.Тарасова Н.П. , Сметанников Ю.В., Артемкина И.М., Занин А.А., Вилесов А.С. Особенности радиационно-химической полимеризации белого фосфора в присутствии ионных жидкостей // XV Международная конференция по химии соединений фосфора, посвященная 100-летию со дня рождения М.И. Кабачника: Тез. докл. – С.-Пб., 2008. – С. 341.
13.Малышева С.Ф., Сметанников Ю.В., Куимов В.А., Сухов Б.Г., Белогорлова Н.А., Вилесов А.С., Тарасова Н.П. Нанокомпозиты элементного фосфора как новые фосфорилирующие агенты в реакции Трофимова-Гусаровой // XV Международная конференция по химии соединений фосфора, посвященная 100-летию со дня рождения М.И. Кабачника: Тез. докл. – С.-Пб., 2008. – С. 393.
14. Тарасова Н.П., Сметанников Ю.В., Артемкина И.М., Вилесов А.С. Радиационно-химический синтез полимерных форм фосфора // Баховские чтения по радиационной химии: Тез. докл. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2008. – С. 10.
15.Tarasova N.P., Smetannikov Y.V., Artemkina I.M., Vilesov A.S. Role of reaction media in "greening" radiation-induced polymerization of white phosphorus // 2-nd IUPAC Conference on Green Chemistry (ICGC-2008): Abstracts. – Moscow–S.-Petersburg, 2008. – P. 93-94.
16.Tarasova Natalia P., Smetannikov Yury V., Vilesov Alexander S., and Zanin Alexey A. Phosphonium ionic liquids in radiation-chemical synthesis of phosphorus-containing polymers // 42st IUPAC World Chemistry Congress: Abstract book. – Glasgow, 2009, S706_013.
17.Тарасова Н.П., Сметанников Ю.В., Вилесов А.С., Шевченко В.П., Бяков В.М. Процесс образования фосфорсодержащих полимеров в условиях внутреннего β^--облучения тритиевой водой // IV Всероссийской конференции «Актуальные проблемы химии высоких энергий»: Тез. докл. – М.: РХТУ, 2009. – С. 38.

Автор выражает свою искреннюю благодарность всем, кто помогал в процессе работы:

– в первую очередь, моему научному руководителю проф. Тарасовой Н.П. и проф. Сметанникову Ю.В., а также сотрудникам кафедры проблем устойчивого развития: Додоновой А.А., Кручине Е.Б., Артемкиной И.М., Занину А.А., студентам кафедры;

– проф. Максимову А.Л. (МГУ им. М.В. Ломоносова) и д-ру Плешковой Н.В. (Королевский ун-т, Белфаст);

– акад. Трофимову Б.А., проф. Гусаровой Н.К., Малышевой С.Ф., Сухову Б.Г. и всем сотрудникам лаборатории непредельных гетероатомных соединений Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН;

– проф. Цирельсону В.Г., Рыкунову А.А., Шишкиной А.В. и всем сотрудникам кафедры квантовой химии РХТУ им. Менделеева;

– чл.-корр. РАН Гудилину Е.А. (ФНМ МГУ), проф. Галль Л.Н. (СПбГПУ), Вересову А.Г. (ФНМ МГУ), Романову А.С. (ИНЭОС РАН), Колягину Ю.Г. (МГУ), Тарасову В.П. (ИОНХ РАН), проф. Бякову В.М. (ИТЭФ), проф. Шевченко В.П. (ИМГ РАН), Григорьеву А.В. (ЦКП «Аналитическая спектрометрия»);

– д-ру К. Тсунасиме («Nippon Chem.», Япония) за предоставленные ионные жидкости;

– моим родителям, а также всем родным и близким, друзьям и товарищам, кто был рядом и поддерживал меня.

Заказ № 63 Объем 1,25 п.л. Тираж 100 экз.
Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева