

ВЛАДИМИР ВАСИЛЬЕВИЧ ВАПИРОВ

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии эколого-биологического факультета, Петрозаводский государственный университет
vapirova@petrsu.ru

ОЛЬГА ВЛАДИМИРОВНА СЕРГЕЕВА

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет
osergeeva@petrsu.ru

НАДЕЖДА ВЛАДИМИРОВНА ВАПИРОВА

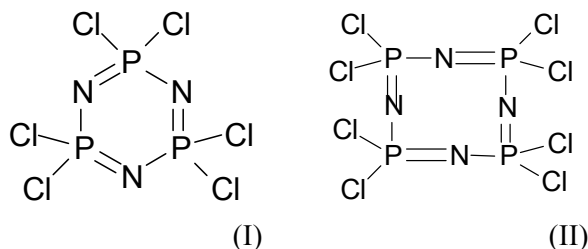
доцент кафедры общей химии эколого-биологического факультета, Петрозаводский государственный университет
nadin@petrsu.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ГЕКСАХЛОРИЦИКЛОТРИФОСФАТРИЕНА С О-НУКЛЕОФИЛАМИ

Исследованы кинетические и термодинамические закономерности реакции гексахлорциклотрифосфаттриена с 4-метилпиридин-N-оксидом в полярном и неполярном растворителях. Реакция протекает по механизму $S_N2(P)$ замещения.

Ключевые слова: фосфазен, химическая кинетика, механизмы реакции, скорость реакции

Объектом данного исследования является циклический тример фосфонитрилхлорида – гексахлорциклотрифосфаттриен (фосфазен), структура которого представлена формулой I.



Для фосфонитрилгалогенидов характерны как линейные, полимерные, так и циклические структуры, однако наибольший интерес в теоретическом и прикладном аспектах вызывают циклические тример I и тетрамер II.

Широкое применение фосфазенов в различных областях производства связано с их особыми физическими свойствами. Так, специфические оптические свойства этих соединений обуславливают перспективу их использования в разработке изделий электронной техники и оптоэлектроники. Данное направление отражено в оригинальных работах [2], [9], [12], [13]. Незамещенные циклофосфазены и полифосфазены являются оптически прозрачными материалами при длинах волн выше 220 нм. Оптические и фотохимические характеристики при больших длинах волн определяются оптическими и фотохимическими свойствами заместителей у атома фосфора. Это позволяет отнести фосфазены к идеальным фотохимическим материалам, кото-

© Вапиров В. В., Сергеева О. В., Вапирова Н. В., 2011

рые могут служить основой для получения новых веществ с особыми оптическими характеристиками. На основе полифосфазенов создаются материалы с нелинейными оптическими свойствами, а также фольгированные диэлектрики, которые могут быть использованы для получения подложек печатных плат [4].

Не менее перспективными являются материалы, получаемые на основе полимерных органофосфазенов. Такие производные легко образуют комплексы с катионами многих металлов, которые обладают ионной проводимостью до 10^{-3} – 10^{-5} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$, что превышает проводимость комплексов на основе полиэфиров более чем в 100 раз [7], [8], [11], [14]. Перечисленные свойства предполагают использование производных фосфазенов в качестве твердых электролитов и ионных проводников в электрохромных приборах.

Результаты по исследованию электрической проводимости соли, полученной на основе гексахлорциклотрифосфаттриена и 4-метилпиридин-N-оксида, позволили установить характер переноса заряда в этом соединении, который реализуется по двум механизмам – электронному и ионному, с энергиями активации соответственно 0,51 и 1,68 эВ. При этом температурный интервал, в котором доминирует ионный механизм зарядопереноса в соли, расширяется по сравнению с исходным фосфазеном на 20 °С [6].

Особого внимания заслуживает вопрос использования фосфазенов как активаторов свободных карбоновых кислот. Это направление является особенно перспективным в области тонкой химической технологии. Циклофосфазены могут быть использованы в качестве акти-

ваторов, что позволяет вести процессы синтеза сложных эфиров и амидов с участием свободных карбоновых кислот.

По своему химическому составу соединение I является неорганическим, однако планарность фосфонитрильного кольца, эквивалентность по длине всех связей PN и формальное соответствие правилу Хюккеля делает это соединение близким по реакционной способности к органическим соединениям. Важным отличием в электронной структуре фосфазена от классических ароматических соединений является участие d-орбиталей фосфора в делокализации электронной плотности, что сказывается на особенности реакционной способности.

Оптимизация режимов получения новых материалов с заданными свойствами возможна на основании данных по реакционной способности и механизмам химического процесса. В этой связи актуальным является исследование механизма реакции фосфазена с ароматическими N-оксидами, которые могут выступать в качестве активаторов или катализаторов процессов получения производных фосфазенов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Гексахлорциклотрифосфазатриен синтезирован и очищен, как указано в [1], где в качестве катализатора процесса использовался N-оксид пиридина. N-оксид 4-метилпиридина синтезирован и очищен по методике, указанной в [10]. Растворители ацетонитрил и бензол очищены, как указано в [3]. Для получения сухого растворителя бензол после осушки над металлическим натрием пропускали через колонку со свежепрокаленным оксидом алюминия.

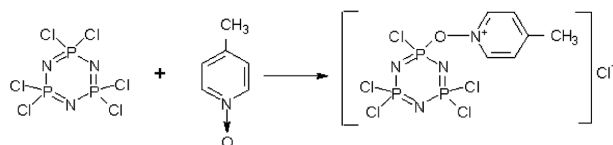
Контроль за скоростью процесса осуществлялся спектрофотометрически на приборе СФ-2000.

Для установления начальных значений скорости реакции использовали данные экспериментальной кинетической кривой, по которым устанавливалась аналитическая зависимость закона изменения концентрации от времени. Дифференцированием полученной функциональной зависимости определяли значение скорости в начальный момент времени.

Величины энергии активации (E^\ddagger) и энтропии активации (ΔS^\ddagger) рассчитывали по уравнению Аррениуса.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция фосфазена с 4-метилпиридин-N-оксидом может быть представлена схемой:



В результате данного процесса возможна различная степень замещения галогена, однако исследование кинетики проводилось в условиях псевдомономолекулярности при $[N_3P_3Cl_6] \gg \gg [CH_3C_5H_4NO]$, что обеспечивает замещение одного хлора.

Начальные скорости реакции в бензоле и ацетонитриле линейно зависят от концентрации фосфазена, что свидетельствует о первом порядке по данному реагенту в полярном и неполярном растворителях. Зависимости начальных скоростей реакции от концентрации N-оксида в ацетонитриле в температурном интервале 283–313 К также являются линейными (рис. 1), что подтверждает первый порядок реакции по N-оксиду.

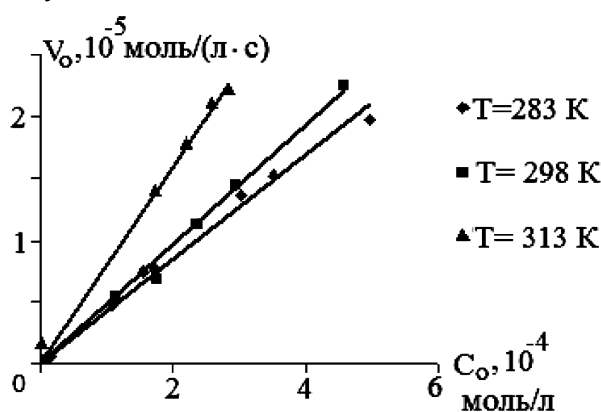


Рис. 1. Зависимость начальной скорости реакции V_0 от начальной концентрации N-оксида-4-метилпиридина при концентрации фосфазена 0,003 моль/л в ацетонитриле при различных температурах

Полученные экспериментальные данные исследуемой реакции в ацетонитриле соответствуют следующему уравнению скорости:

$$\frac{d[CH_3 - C_5H_4NO]}{dt} = k[N_3P_3Cl_6] \cdot [CH_3 - C_5H_4NO].$$

Активационные параметры реакции в ацетонитриле в исследуемом температурном интервале составляют $E^\ddagger = 11,8 \pm 0,8$ кДж/моль, $\Delta S^\ddagger = 188 \pm 14$ Дж/(моль · К).

Зависимость начальной скорости реакции от концентрации N-оксида в бензоле является нелинейной (рис. 2), а скорость процесса описывается уравнением

$$\frac{d[CH_3 - C_5H_4NO]}{dt} = k_1[N_3P_3Cl_6] \cdot [CH_3 - C_5H_4N_{10}] + k_2[N_3P_3Cl_6] \cdot [CH_3 - C_5H_4NO]^2.$$

Это указывает на участие второй молекулы N-оксида в скорость-определяющей стадии. Принимая во внимание, что одновременное замещение более одного галогена в фосфазене в условиях псевдомономолекулярности маловероятно, наиболее реальной представляется активирующая роль N-оксида пиридина на процесс замещения.

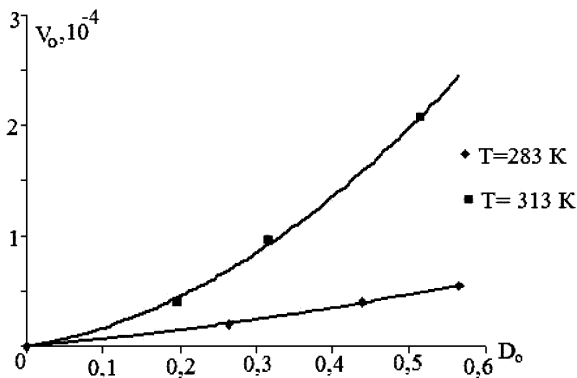
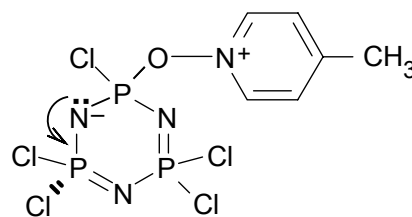


Рис. 2. Зависимость начальной скорости реакции V_0 от начальной оптической плотности D_0 N-оксида-4-метилпиридина при концентрации фосфазена 0,1 моль/л в бензоле при различных температурах

В соответствии с экспериментальными данными, в полярном растворителе, способном сольватировать полярное переходное состояние, наиболее вероятным представляется механизм замещения $S_N2(P)$, близкий к синхронному для атома углерода, что подтверждается значениями активационных параметров.

В неполярном растворителе сольватация полярного переходного состояния со стороны растворителя минимальна, что, по-видимому, приводит к изменению механизма замещения. Гетероароматические N-оксиды вследствие доступности реакционного центра и локализации отрицательного заряда на атоме кислорода спо-

собны к проявлению супернуклеофильных свойств. В этой связи пара электронов на кислороде может быть акцептирована одной из вакантных d-орбиталей фосфора, что может приводить к образованию комплекса π, ν типа. За равновесной стадией комплексообразования следует отщепление галогена в скорость-определяющей стадии, что определяется уравнением скорости первого порядка. Вместе с этим в образовавшемся комплексе отрицательный заряд частично делокализован по кольцу, что с, одной стороны, приводит к уменьшению электрофильности других атомов фосфора, с другой – способствует диссоциации связи P-Cl.



В результате этого в комплексе при соседнем атоме фосфора связь P-Cl становится более полярной, что облегчает атаку нуклеофилом одного из соседних атомов фосфора. Таким образом, в данном процессе проявляются известные свойства гетероароматических N-оксидов как сильных нуклеофилов, так и активных электронодоноров, стабилизирующих полярное переходное состояние, что приводит к активации замещения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вапиров В. В. Реакционная способность гексахлорциклотрифосфазатриена в реакциях нуклеофильного замещения: Дис. ... д-ра хим. наук. Петрозаводск, 2000. 384 с.
2. Виноградова С. В., Тур Д. Р., Васнев В. А. Полиорганодифосфазены с открытой цепью. Синтез и свойства // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 6. С. 573–594.
3. Гордон Дж., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
4. Гроздов А. Г., Степанов Б. Н., Шестаков А. К., Чалмаев В. А., Бурочкин Ю. В., Ломоносов А. В. Способ получения самозатухающих слоистых пластиков. Патент Российской Федерации № 2071424. 10.01.1997.
5. Живухин С. М., Толстогузов В. Б., Левицкий М. М. О синтезе фосфонитрилхлорида // Журнал неорганической химии. 1961. Т. 6. Вып. 10. С. 2414–2416.
6. Сергеева О. В. Электронные и оптические свойства фосфазена и его производных: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Петрозаводск, 1999. 173 с.
7. Allcock H. R., Ravikiran R., O'Connor S. J. M. Effect of oligo(ethyleneoxy)cyclotriphosphazenes, tetraglyme and other small molecules on the ionic conductivity of the poly[bis(methoxy-ethoxy)phosphazene] (MEEP)/lithium triflate system // Macromolecules. 1997. Vol. 30. P. 3184–3190.
8. Brusatin G., Guglielmi M., De Jaeger R., Facchin G., Gleria M., Musiani M. Sol-gel hybrid materials based on hydroxylated poly[bis(methoxy-ethoxy-ethoxy)phosphazene] and silica: a ceramic ionic conductor // J. of Material Science. 1997. Vol. 32. P. 4415–4420.
9. Fantin G., Fogagnolo M., Medici A., Pedrini P., Gleria M., Minto F. Fotosensitive phosphazene substrates: synthesis and characterization // Gazzetta Chimica Italiana. 1997. Vol. 127. P. 287–292.
10. Katrizky A. R. Simons P Interaction at a distance in conjugated systems. Part I. The basities of (Amino- and nitrophenyl) – pyridines and pyridine 1-oxides // J. Chem. Soc. 1960. Vol. 34. P. 1511–1516.
11. Morales E., Acosta J. L. Thermal and electrical characterization of plasticized polymer electrolytes based on polyethers and polyphosphazene blends // Solid State Ionics. 1997. Vol. 96. P. 99–106.
12. Olshavsky M. A., Allcock H. R. Polyphosphazenes that Exhibit High Refractive Indices: Synthesis, Characterization, and Optical Effects // Macromolecules. 1995. Vol. 28. 6188–6193.
13. Olshavsky M., Allcock H. R. Polyphosphazenes with high refractive indices: optical dispersion and molar refractivity // Macromolecules. 1997. Vol. 30. P. 4179–4183.
14. Zurer P. Polymer solid electrolytes eyed for high-energy-density batteries // Chem. and Engineering news. 1984. Vol. 62. № 45. P. 23–24.