

Сентябрь, № 6

Физико-математические науки

2015

УДК 547.16:547.823:544.43

ВЛАДИМИР ВАСИЛЬЕВИЧ ВАПИРОВ
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии эколого-биологического факультета, Петропавловский государственный университет (Петропавловск, Российская Федерация)
vapirov@petrsu.ru

I

ДМИТРИЙ ОЛЕГ ОВИЧ ЗАЙЦЕВ
кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии
эколого-биологического факультета, Петрозаводский го-
сударственный университет (Петрозаводск, Российская
Федерация)
dzaicev78@mail.ru

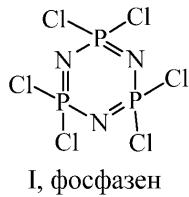
Answers to Questions

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ ГЕКСАХЛОРЦИКЛОТРИФОСФАТРИЕНА С N-ОКСИДОМ ПИРИДИНА В СМЕСИ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ*

В реакции гексахлорциклогексанофазатриена (фосфазена) с N-оксидом пиридина в органическом растворителе образуется «ониевая» соль. «Ониевая» соль является промежуточным продуктом в реакции гидролиза фосфазена. Реакция между фосфазеном и N-оксидом пиридина характеризуется первым порядком по фосфазену и N-оксиду. Вода оказывает катализитическое действие на данную реакцию. Катализитическая роль воды заключается в сольватации уходящей группы, что способствует ее более легкому отщеплению.

Ключевые слова: фосфазен, химическая кинетика, механизмы реакции

Циклический тример фосфонитрилхлорида – гексахлорциклотрифосфазатриен (фосфазен) (I) – является наиболее интересным, изучаемым и представляющим наибольшую практическую значимость соединением в ряду циклических фосфонитрилгалогенидов.

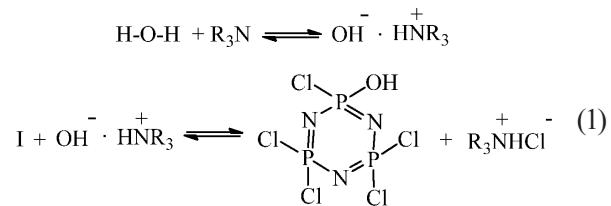


Это соединение может быть достаточно легко синтезировано, к тому же на его основе получен целый ряд производных, которые применяются в различных областях промышленности, физической электронике, медицине и т. д. [1], [3].

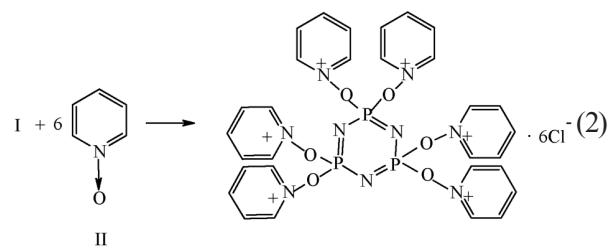
Интерес к фосфазену и в настоящее время достаточно широк, о чем свидетельствуют публикации [4], [5], [6], [8], [9], [10].

Преимущественными реакциями фосфазена являются реакции нуклеофильного замещения, которые в зависимости от условий протекают по механизмам S_N1 или S_N2 . Установлено, что реакции замещения с участием высокоосновных нуклеофилов протекают в мягких условиях и практически с количественным выходом. Что же касается реакций фосфазена с низкоосновными нуклеофильными реагентами, то они возможны только в присутствии органических оснований, в качестве которых используются легкодоступные пиридин или триэтиламин.

В [2] изучены кинетические закономерности реакций фенолиза и гидролиза фосфазена в присутствии триэтиламина и трибутиламина. Установлено, что роль органического основания в этих процессах заключается не только в связывании выделяющегося в ходе реакции хлорово-дорода, но и в увеличении органическим основанием нуклеофильных свойств субстрата за счет переноса протона. Например, гидролиз (I) в этих условиях протекает по схеме:

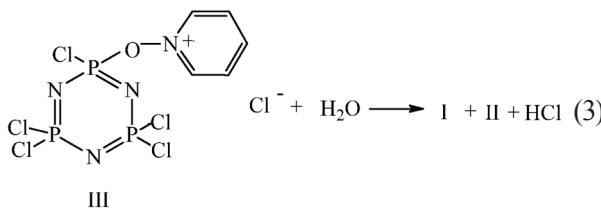


В реакции соединения (I) с пиридином, N-метилимидазолом, диазобициклооктаном и рядом гетероароматических N-оксидов с достаточно высокими выходами выделяются соединения «ониевой» структуры [1], получение которых, на примере N-оксида пиридина, может быть представлено схемой:



Что же касается стерически затрудненного триэтиламина, то для него неизвестны продукты реакции с соединением (I).

Выделенные и охарактеризованные современными методами физико-химического анализа соединения «ониевой» структуры фосфазена с рядом перечисленных гетероциклических соединений различной основности и N-оксидами пиридинового ряда неоднократно постулировались в качестве промежуточных продуктов в реакциях нуклеофильного замещения галогена в соединении (I). Подтвердить участие этих солей в качестве промежуточных продуктов в реакциях нуклеофильного замещения в соединении (I) оказалось очень сложно, так как выделяемые соли практически нерастворимы в органических растворителях. Оказалось, что единственным растворителем, в котором они растворяются, является вода. Для установления возможного участия «ониевых» солей как промежуточных продуктов в процессе гидролиза нами проведен следующий эксперимент. В раствор фосфазена в ацетонитриле добавлялся раствор N-оксида в этом же растворителе. Динамику процесса оценивали по полосе поглощения N-оксида пиридина. При сливании указанных растворов во времени наблюдается уменьшение полосы поглощения N-оксида, при этом реакция проходит практически до конца. Наиболее вероятным процессом при этом с учетом выделяющихся солей можно считать процесс солеобразования. После дальнейшего добавления в ацетонитрильный раствор избытка воды наблюдается увеличение во времени полосы поглощения N-оксида пиридина. Этот процесс наиболее вероятно связан с гидролизом образующейся соли фосфазена с N-оксидом пиридина (3), в результате чего выделяется N-оксид, который как слабое основание практически не связывает выделяющуюся хлороводородную кислоту в водном растворе.



Полученные данные свидетельствуют о том, что в реакциях нуклеофильного замещения в фосфазене с участием N-оксида пиридина первоначально образуется соль, которая лежит на координате реакции гидролиза (I) в присутствии N-оксида пиридина.

Ранее в [7] были изучены кинетические закономерности реакций соединения (I) с некоторыми N-оксидами. Эти процессы нашли отражение и в диссертационной работе [1], однако в этих работах не изучалось влияние воды на исследуемый процесс.

Целью настоящего исследования явилось изучение количественных закономерностей реакции фосфазена с N-оксидом пиридина в органическом растворителе в присутствии воды.

Наличие шести реакционных центров в соединении (I) предусматривает возможность замещения шести атомов галогена. Для того чтобы упростить задачу кинетического исследования, нами изучался только процесс монозамещения. В этом случае реакция между фосфазеном и N-оксидом описывается уравнением:



Процесс монозамещения в субстрате обеспечивался условиями проведения реакции, когда концентрация фосфазена на несколько порядков превышала концентрацию N-оксида.

Кинетику расходования N-оксида пиридина проводили в смеси CCl_4 - CH_3CN (15 об.% CH_3CN). Такое соотношение растворителей обеспечивало скорость реакции, которая могла легко фиксироваться спектрально. Концентрация воды была в избытке по отношению к N-оксиду, однако соизмерима с концентрацией фосфазена. В общем условия проведения реакции соответствовали следующему соотношению реагентов: $[H_2O] \approx [I] > [II]$.

Контроль за ходом процесса осуществлялся спектрофотометрически по убыли полосы поглощения N-оксида пиридина в области 280 нм. В указанных условиях проведения эксперимента наблюдаемая константа скорости псевдопервого порядка ($k_{\text{набл}}$, s^{-1}) постоянна по ходу процесса (таблица), что указывает на первый порядок реакции по N-оксиду пиридина.

Наблюдаемая константа скорости реакции (s^{-1}), рассчитанная по кинетической кривой «оптическая плотность – время»

Время, с	Оптическая плотность	k, s^{-1}
210	0,938	$1,248 \cdot 10^{-4}$
510	0,906	$1,252 \cdot 10^{-4}$
810	0,878	$1,210 \cdot 10^{-4}$
1110	0,848	$1,225 \cdot 10^{-4}$
1410	0,821	$1,215 \cdot 10^{-4}$
1710	0,79	$1,249 \cdot 10^{-4}$
2010	0,768	$1,218 \cdot 10^{-4}$
2310	0,745	$1,250 \cdot 10^{-4}$

Зависимость $k_{\text{набл}}$ (s^{-1}) от концентрации фосфазена (I) представлена на рис. 1.

Прямая в координатах $k_{\text{набл}} - [I]$ исходит из начала координат, что соответствует первому порядку реакции по фосфазену. Первый порядок по фосфазену подтверждается и значением тангенса угла наклона в координатах $\lg k_{\text{набл}} - \lg [I]$.

Было установлено, что наблюдаемая константа скорости псевдопервого порядка также зависит и от концентрации воды. Эта зависимость также

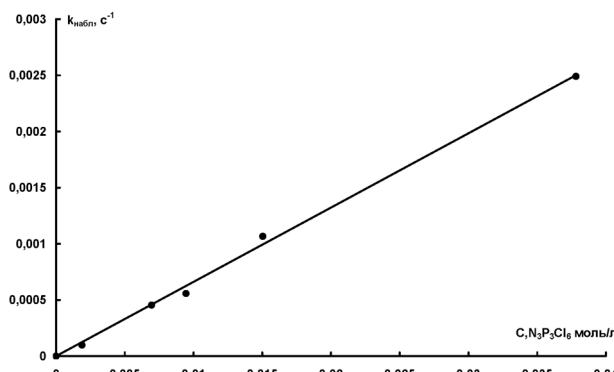


Рис. 1. Зависимость $k_{\text{набл}}$ (с^{-1}) от концентрации фосфазена (I) в реакции с N-оксидом пиридина, $r = 0,9987$

линейна, однако прямая не исходит из начала координат, отсекая на ординате соответствующий отрезок (рис. 2).

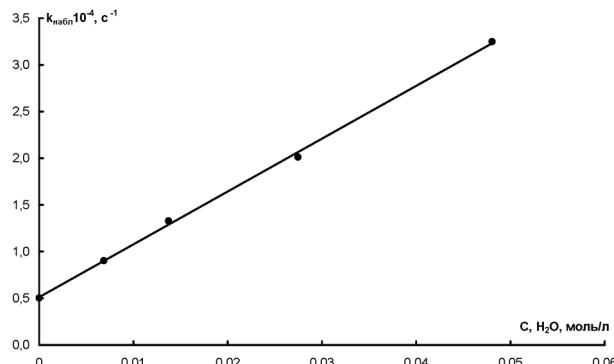
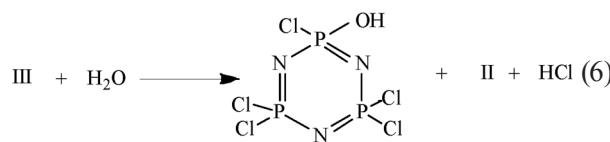
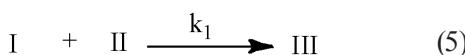


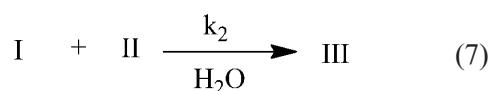
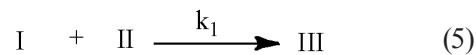
Рис. 2. Зависимость наблюдаемой константы ($k_{\text{набл}}$) от концентрации воды, $r = 0,9992$

При этом порядок по воде, определенный по зависимости $\lg k_{\text{набл}} - \lg [\text{H}_2\text{O}]$, меньше единицы и равен $0,72 \pm 0,02$.

Постоянство по ходу процесса наблюдаемой константы скорости реакции и в то же время ее зависимость от концентрации воды не могут быть связаны с возможным протеканием процесса гидролиза соли, образующейся на первой стадии (6):



Наиболее вероятно зависимость $k_{\text{набл.}}$ (с^{-1}) от концентрации воды может быть объяснена протеканием реакции солеобразования по двум потокам – некаталитическому и при каталитическом участии воды:



Скорость расходования N-оксида в некаталитической стадии (5) с учетом условий проведения реакции описывается уравнением:

$$-\frac{d(\text{II})}{dt} = k_1[\text{I}]_0[\text{III}]_t.$$

Скорость каталитической стадии (7) определяется как:

$$-\frac{d(\text{II})}{dt} = k_1[\text{I}]_0[\text{III}]_t[\text{H}_2\text{O}]_0.$$

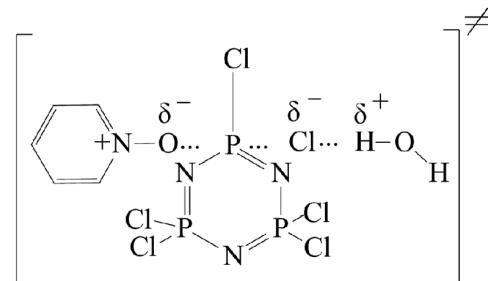
Общее расходование N-оксида в стадиях (5) и (7) равно:

$$-\frac{d(\text{II})}{dt} = k_1[\text{I}]_0[\text{III}]_t + k_2[\text{I}]_0[\text{III}]_t[\text{H}_2\text{O}]_0.$$

Наблюдаемая константа скорости в этом случае определяется уравнением:

$$k_{\text{набл.}} = k_1[\text{I}]_0 + k_2[\text{I}]_0[\text{H}_2\text{O}].$$

Представленные формально-кинетические закономерности получают объяснение в рамках предложенного механизма, в соответствии с которым наиболее вероятно предположить образование соли по механизму S_N2 замещения. Каталитическая роль воды в процессе солеобразования может быть сведена к сolvатации уходящей группы в переходном состоянии:



Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно считать, что «онивая» соль фосфазена (I) с N-оксидом пиридина может выступать в роли интермедиата в процессах замещения галогена в фосфазене (I). Этот процесс может осуществляться при каталитическом действии воды. Роль воды может быть сведена к сolvатации полярного переходного состояния и облегчению разрыва связи фосфора с уходящим галогеном.

* Статья подготовлена в рамках Программы стратегического развития ПетрГУ на 2012–2016 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В а п и р о в В. В. Реакционная способность гексахлорциклотрифосфазатриена в реакциях нуклеофильного замещения: Автореф. дисс. ... д-ра химич. наук. СПб.; Петрозаводск, 2000. 40 с.
2. В а п и р о в В. В., З а й ц е в Д. О. Кинетические закономерности гидролиза гексахлорциклотрифосфазатриена в водном ацетонитриле в присутствии триэтиламина // Журнал общей химии. 2006. Т. 67. № 8. С. 1282–1285.
3. О л к о к Г. Фосфазитные соединения. М.: Мир, 1976. 563 с.
4. Т е р е х о в И. В., Ф и л а т о в С. Н., О р л о в А. И., С а в е л ь е в а А. В., З а у з и н а Е. А. Синтез отвердителей фенол-формальденидных смол на основе арилоксициклотрифосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 3. С. 112–114.
5. Т е р е х о в И. В., Ч и с т я к о в Е. М., Ф и л а т о в С. Н., Д е р н о в а я Е. С., З а у з и н а Е. А. Синтез арилоксициклотрифосфазенов с амино- и гидроксогруппами // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 4. С. 106–109.
6. Т у п и к о в А. С., Ч и с т я к о в Е. М., К и р е е в В. В. Синтез β -дикетона на основе гекса-пара-метилкарбоксифеноксициклотрифосфазена // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 4. С. 114–117.
7. Ш у м е й к о А. Е., Т и ц к и й Г. Д., В а п и р о в В. В., К у р ч е н к о Л. П. Исследование кинетики взаимодействия гексахлорциклотрифосфазатриена с 4-метилпиридин-N-оксидом // Журнал общей химии. 1987. Т. 57. № 5. С. 1051–1054.
8. A l lcock H. R., Hartle T. J., Taylor J. P., Sunderland N. J. Organic polymers with cyclophosphazene side groups: influence of the phosphazene on physical properties and thermolysis // Macromolecules. 2001. Vol. 34. № 12. P. 3896–3904.
9. Huang Woei-Kae, Yeh Jen-Taut, Chen Kwei-Ju, Chen Kan-Nan. Flame retardation improvement of aqueous-based polyurethane with aziridinyl phosphazene curing system // J. Appl. Polym. Sci. 2001. Vol. 79. № 4. P. 662–673.
10. V a u g e o i s Y., M a z z a h A., D e J a e g e r R., H a b i m a n a J. Cyclic phosphonitrilic compounds bearing -N=PCl₃ group as homogenous catalyst towards the silanol condensation // Phosph., Sulfur and Silicon and Relat. Elem. 2004. Vol. 179. № 9. P. 1819–1840.

Vapirov V. V., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)
Zaytsev D. O., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)

KINETIC CHARACTERISTICS OF HEXACHLOROCYCLOTROPHOSPHAZATRIENE AND PYRIDINE N-OXIDE REACTION IN MIXED ORGANIC SOLVENTS IN PRESENCE OF WATER

Hexachlorocyclotriphosphazatriene reacts with pyridine N-oxide to form onium salt. This salt is an intermediate product of hexachlorocyclotriphosphazatriene hydrolysis. The reaction is characterized as a first-order reaction with respect to both phosphazene and N-oxide. The water produces a catalytic effect on the investigated process. The catalytic role of the water consists in the solvation of the leaving group, which helps in its disintegration.

Key words: phosphazene, chemical kinetic, reaction mechanism

REFERENCES

1. V a p i r o v V. V. Reaktsionnaya sposobnost' geksakhloritsiklotrifosfazatryena v reaktsiyakh nukleofil'nogo zameshcheniya: Aftoref. diss. ... d-ra khim. nauk [Reactivity of hexachlorocyclotriphosphazatriene in nucleophilic substitution reactions. Author's abst. Dr. chem. sci .diss.]. St. Petersburg, 2000. 40 p.
2. V a p i r o v V. V., Z a y t s e v D. O. Kinetic relationships of hexachlorocyclotriphosphazatriene hydrolysis in aqueous acetonitrile in the presence of triethylamine // Russian Journal of General Chemistry. 2006. Vol. 76. № 8. P. 1232–1235.
3. A l lcock H. R. Phosphorus Nitrogen Compounds. New-York, Academic Press Inc., 1972. 471 p.
4. T e r e k h o v I. V., F i l a t o v S. N., O r l o v A. I., S a v e l ' e v a A. V., Z a u z i n a E. A. Synthesis of phenol-formaldehyde resins curing agent based on aryloxycyclotriphosphazenes [Sintez otverditeley fenolformal'denidnykh smol na osnove ariloksi-itsiklotrifosfazenov]. Успехи в химии и химической технологии [Scientific progress in Chemistry and Chemical Technology]. 2013. Vol. 27. № 3. P. 112–114.
5. T e r e k h o v I. V., C h i s t y a k o v E. M., F i l a t o v S. N., D e r n o v a y a E. S., Z a u z i n a E. A. Synthesis of aryloxycyclotriphosphazene with amine and hydroxyl groups [Sintez ariloksi-itsiklotrifosfazenov s amino- i hidroksogruppami]. Успехи в химии и химической технологии [Scientific progress in Chemistry and Chemical Technology]. 2012. Vol. 26. № 4. P. 106–109.
6. T u p i k o v A. S., C h i s t y a k o v E. M., K i r e e v V. V. Synthesis of β -diketone on the basis of hexa-p-methylcarboxyphenoxycyclotriphosphazene [Sintez β -diketona na osnove geksa-para-metilkarboksi-itsiklotrifosfazena]. Успехи в химии и химической технологии [Scientific progress in Chemistry and Chemical Technology]. 2012. Vol. 26. № 4. P. 114–117.
7. S h u m e y k o A. E., T i t s k i y G. D., V a p i r o v V. V., K u r c h e n k o L. P. Study of the kinetics of hexachlorocyclotriphosphazotriene with 4-methylpyridine-N-oxide [Issledovanie kinetiki vzaimodeystviya geksakhloritsiklotrifosfazatryena s 4-metilpiridin-N-oksidom]. Журнал общей химии [Russian Journal of General Chemistry]. 1987. Vol. 57. № 5. P. 1051–1054.
8. A l lcock H. R., Hartle T. J., Taylor J. P., Sunderland N. J. Organic polymers with cyclophosphazene side groups: influence of the phosphazene on physical properties and thermolysis // Macromolecules. 2001. Vol. 34. № 12. P. 3896–3904.
9. Huang Woei-Kae, Yeh Jen-Taut, Chen Kwei-Ju, Chen Kan-Nan. Flame retardation improvement of aqueous-based polyurethane with aziridinyl phosphazene curing system // J. Appl. Polym. Sci. 2001. Vol. 79. № 4. P. 662–673.
10. V a u g e o i s Y., M a z z a h A., D e J a e g e r R., H a b i m a n a J. Cyclic phosphonitrilic compounds bearing -N=PCl₃ group as homogenous catalyst towards the silanol condensation // Phosph., Sulfur and Silicon and Relat. Elem. 2004. Vol. 179. № 9. P. 1819–1840.