

На правах рукописи

Занин Алексей Андреевич

**Радиационно-химическая трансформация
элементных серы и фосфора
в присутствии ионных жидкостей**

02.00.01 Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2011 год

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

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

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент
Милюков Василий Анатольевич,
Учреждение Российской академии наук
Институт органической и физической химии
имени А. Е. Арбузова
Казанского научного центра РАН

доктор химических наук, профессор
Щербаков Владимир Васильевич,
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Российский химико-технологический
университет имени Д. И. Менделеева»

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Иркутский институт химии
имени А. Е. Фаворского
Сибирского отделения РАН

Защита состоится «29» декабря 2011 г. в 12³⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.204.07 при РХТУ имени Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале.

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

Автореферат диссертации разослан « » ноября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.07
кандидат химических наук

Кожевникова С. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Особенностями современного этапа развития химии неорганических полимеров, к которым относят полимерные формы фосфора и серы, можно считать разработку фундаментальных и прикладных основ управления свойствами целевых продуктов. В первую очередь сюда следует отнести модификацию структуры и состава неорганических полимеров, варьирование методов инициирования химических процессов (вещественное инициирование, высокоэнергетическое воздействие), а также реакционную среду, способствующую формированию желаемой структуры конечного продукта.

Полимерные формы элементных серы и фосфора находят широкое применение в повседневной практике. Так, например, полимерная сера используется в резинотехнической промышленности, при пластификации бетона, в качестве компонента антизадирных присадок к смазочным материалам, а полимерный фосфор применяется в фосфорорганическом синтезе и при производстве антипиренов.

Чем ближе исходные реагенты к концу цепи превращений, тем более эффективным может оказаться процесс, что соответствует принципам экономии атомов и преимущественной одностадийности синтеза конечного продукта в зеленой химии. Таким образом, элементные сера и фосфор представляют собой интереснейшие объекты с точки зрения проявления ими свойств неорганических мономеров. Другим важнейшим направлением зеленой химии является акцент на использование нетоксичных вспомогательных реагентов (т. н. «зеленых» растворителей, в частности, ионных жидкостей) и энергоэффективных процессов.

В связи с вышеизложенным исследование процессов радиационно-химической трансформации элементных серы и фосфора в присутствии ионных жидкостей, безусловно, актуально и полезно.

Настоящая работа выполнена в соответствии с Государственным контрактом № 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”», НИИ-5305.2006.3 «Создание материалов с заданными свойствами на основе неорганических полимеров фосфора», проектом РФФИ № 09-03-00493-а «Влияние реакционной среды на закономерности образования полимерных форм элементного фосфора».

Цели и задачи работы.

Цель работы заключается в проведении сравнительного анализа процессов трансформации

элементных серы и фосфора в неводных растворах в присутствии ионных жидкостей под действием ионизирующего излучения.

Для достижения цели необходимо было решить следующие задачи: синтезировать и изучить свойства фосфор- и серосодержащих соединений; определить основные характеристики протекающих процессов и предложить схемы их механизмов.

Научная новизна.

1) Впервые исследованы процессы радиационно-химической трансформации элементной серы в бензольных растворах в присутствии ионных жидкостей, получены количественные характеристики этих процессов.

2) Впервые в бензольных растворах в присутствии ионных жидкостей на основе катиона тетраалкилфосфония синтезированы фосфорсодержащие полимеры, изучены их состав и строение.

3) Впервые получены данные о кинетике радиационно-химической трансформации белого фосфора при варьировании его концентрации в бензольных растворах в присутствии ионных жидкостей и предложена схема механизма процесса.

Практическая значимость.

1) Получены экспериментальные данные об эффективности радиационно-химических превращений элементных серы и фосфора в присутствии ионных жидкостей.

2) Показана принципиальная возможность радиационно-химического синтеза фосфорсодержащих полимеров в присутствии ионных жидкостей на основе фосфония.

3) Обнаружен эффект трансформации элементной серы в меркаптаны в бензольных растворах в присутствии ионных жидкостей под действием ионизирующего излучения.

На защиту выносятся:

Особенности радиационно-химического синтеза фосфорсодержащих полимеров в присутствии ионных жидкостей на основе катиона тетраалкилфосфония.

Результаты сравнительного анализа радиационно-химической трансформации элементных фосфора и серы в неводных растворах в присутствии ионных жидкостей.

Апробация работы.

Основные положения и результаты работы были представлены на XV Международной конференции по химии соединений фосфора (С.-Петербург, 2008 г.), 42-м Конгрессе ИЮПАК (Великобритания, Глазго, 2009 г.), IV Всероссийской конференции «Актуальные проблемы химии высоких энергий» (Москва, 2009 г.), XV Международной конференции «Экология России и сопредельных территорий» (Новосибирск, 2010 г.), Международной научно-практической конференции и научной школе для молодых ученых и студентов

«Образование и наука для устойчивого развития» (Москва, 2010 г.), Межвузовской научно-практической конференции и научной школе для молодых ученых и студентов «Образование и наука для устойчивого развития» (Москва, 2011 г.), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011 г.).

Публикации.

По теме диссертации имеется 11 публикаций, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), основных экспериментальных результатов (глава 3), обсуждения экспериментальных результатов (глава 4), выводов, списка литературы (249 наименований). Работа изложена на 129 страницах текста, включает в себя 34 таблицы и 58 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность работы и ставятся основные цели исследования.

Первая глава представляет собой обзор литературы по теме диссертации. В ней рассмотрены и обсуждены данные об элементных сере и фосфоре, о свойствах их аллотропных модификаций, проанализированы теоретические предпосылки возможных путей радиационно-химической трансформации элементной серы и элементного фосфора в различных условиях. Также приведены данные об ионных жидкостях (ИЖ) и об их использовании в синтезе полимеров.

Вторая глава представляет собой описание **экспериментальной части** работы. В данной главе приведены характеристики исходных реагентов, оборудования и приборов, описание методик синтеза фосфорсодержащих полимеров, методов исследования состава и структуры синтезированных полимеров, методик дозиметрии, методик кинетических исследований радиационно-химической трансформации элементных серы и фосфора.

В исследованиях использованы элементная сера S_8 «осч» ТУ 6-09-2546-77 и белый фосфор P_4 ГОСТ 8986-75, бензол C_6H_6 «х.ч.» ГОСТ 5955-75 «Химмед», диметилсульфоксид $(CH_3)_2SO$ «х.ч.» ТУ6-09-3818-77 «Лаверна». Выбор бензола в качестве растворителя обусловлен его высокой радиационной стойкостью и высокой растворяющей способностью по отношению к элементным сере и фосфору. Концентрацию S_8 и P_4 в растворах определяли титриметрическими методами.

В качестве компонентов сложных реакционных систем использовали ИЖ на основе катионов имидазолия («х.ч.» 99,9 %, «Merck», Германия) и фосфония («х.ч.» 98 %, Nippon

Chemical Industrial Co., Ltd., Япония), основные физико-химические характеристики которых приведены в табл. 1 и 2, соответственно.

Таблица 1

Основные физико-химические характеристики ионных жидкостей на основе катиона имидазолия.

№№ п/п	Название, химическая и сокращенная формула	$M_{ИЖ}$, г/моль	$\rho_{ИЖ}$, г/см ³	$\eta_{ИЖ}$, Пз
1	1-бутил-2,3-метилимидазолия тетрафторборат $[(C_4H_9)(CH_3)_2C_3H_3N_2]BF_4$ $[Bu^nMe_2Im]BF_4$	240,05	1,09	–
2	1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторборат $[(C_4H_9)(CH_3)C_3H_3N_2]BF_4$ $[Bu^nMeIm]BF_4$	226,02	1,21	1,21
3	1-бутил-3-метилимидазолия трифторметансульфонат $[(C_4H_9)(CH_3)C_3H_3N_2]CF_3SO_2$ $[Bu^nMeIm]CF_3SO_3$	288,29	1,30	1,30

Исследуемые системы готовили по следующей методике. В круглодонную колбу объемом 500 мл помещали 200 мл бензола и навеску очищенной серы или очищенного фосфора (с избытком), колбу нагревали с обратным холодильником в течение 1 ч. Полученный раствор охлаждали, отфильтровывали.

Приготовление растворов серы в растворах бензол–ИЖ выполняли аналогично, но с добавлением ИЖ в таком количестве, чтобы концентрация ИЖ составляла 0,025 М. Для приготовления растворов серы в растворах бензол–ДМСО–ИЖ вместо чистого бензола брали смесь бензола и ДМСО с молярной долей ДМСО 5 %.

Для приготовления растворов фосфора в системах бензол–ИЖ готовили раствор фосфора в бензоле, после чего полученный раствор смешивали с чистым бензолом в соотношении 1:4 или 3:2 или оставляли без изменений и добавляли ИЖ в таком количестве, чтобы концентрация ИЖ составляла 0,025 М.

Источником излучения высоких энергий являлся радионуклид ⁶⁰Со. Облучение проводили на установках МРХ-γ-100 (мощность поглощенной дозы $D^{\bullet} = 0,237$ Гр/с) и РХМ-γ-20 (мощность поглощенной дозы $D^{\bullet} = 0,126$ Гр/с). Мощность поглощенной дозы определяли методом ферросульфатной дозиметрии.

При проведении кинетических экспериментов исследуемые растворы помещали в ампулы, ампулы запаивали и облучали. После облучения ампулы вскрывали, раствор фильтровали. Для количественного синтеза фосфорсодержащих полимеров растворы помещали в специально подготовленные сосуды и облучали в течение 85 ч в установке МРХ-γ-100 ($D^{\bullet} = 0,237$ Гр/с, $D = 72,5$ кГр). После облучения полученный осадок вместе с раствором переносили в экстрактор Сокслета. Экстракцию проводили в течение 28–30 ч, после чего содержимое извлекали, высушивали и определяли массу продукта.

Таблица 2

Основные физико-химические характеристики ионных жидкостей на основе катиона фосфония.

№№ п/п	Название, химическая и сокращенная формула	$M_{\text{иж}}$, г/моль	$\rho_{\text{иж}}$, г/см ³	$\eta_{\text{иж}}$, Пз	$\lambda_{\text{иж}}$, см·см ² /моль	$T_{\text{разл}}$, К
1	три- <i>n</i> -бутилметилфосфония бис(трифторметилсульфонил)имид [(C ₄ H ₉) ₃ (CH ₃)P]N(SO ₂ CF ₃) ₂ [Bu ⁿ ₃ MeP]N(SO ₂ CF ₃) ₂	497,50	1,28	0,21	0,161	652
2	три- <i>n</i> -бутилдодецилфосфония бис(трифторметилсульфонил)имид [(C ₄ H ₉) ₃ (C ₁₂ H ₂₅)P]N(SO ₂ CF ₃) ₂ [Bu ⁿ ₃ DdP]N(SO ₂ CF ₃) ₂	651,79	1,13	0,30	0,069	656
3	триэтилоктилфосфония бис(трифторметилсульфонил)имид [(C ₂ H ₅) ₃ (C ₈ H ₁₇)P]N(SO ₂ CF ₃) ₂ [Et ₃ OcP]N(SO ₂ CF ₃) ₂	511,52	1,26	0,13	0,400	673
4	триэтилдодецилфосфония бис(трифторметилсульфонил)имид [(C ₂ H ₅) ₃ (C ₁₂ H ₂₅)P]N(SO ₂ CF ₃) ₂ [Et ₃ DdP]N(SO ₂ CF ₃) ₂	576,63	1,21	0,18	0,220	681
5	три- <i>n</i> -бутилоктилфосфония тетрафторборат [(C ₄ H ₉) ₃ (C ₈ H ₁₇)P]BF ₄ [Bu ⁿ ₃ OcP]BF ₄	402,34	1,02	1,24	0,027	672
6	три- <i>n</i> -бутилдодецилфосфония тетрафторборат [(C ₄ H ₉) ₃ (C ₁₂ H ₂₅)P]BF ₄ [Bu ⁿ ₃ DdP]BF ₄	458,45	0,97	1,31	0,022	664
7	три- <i>n</i> -бутилоктилфосфония бис(трифторметилсульфонил)имид [(C ₄ H ₉) ₃ (C ₈ H ₁₇)P]N(SO ₂ CF ₃) ₂ [Bu ⁿ ₃ OcP]N(SO ₂ CF ₃) ₂	595,68	1,18	0,25	0,134	646

Синтезированные продукты были исследованы методами рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр Rigaku D/Max-2500, Япония), растровой электронной микроскопии (растровый электронный микроскоп с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP, Carl Zeiss, Германия, растровый электронный микроскоп JSM-6510LV с детектором Oxford X-max, JEOL, Япония), ИК-спектроскопии (ИК-спектрофотометр Spectrum One, Perkin-Elmer, США; ИК-Фурье спектрометр Nicolet 380), элементного анализа (CHN-анализатор 1106, Carlo Erba, Италия; УФ-ВИД спектрометр Cary 100, Varian Cary, США). Исследования проводили на базе Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева (РХТУ имени Д. И. Менделеева), Центра коллективного пользования МГУ имени М. В. Ломоносова, лаборатории микроанализа Института элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН.

В третьей главе представлены **основные экспериментальные результаты**: данные титриметрических определений текущих концентраций элементных серы и фосфора при

радиационно-химической трансформации и результаты исследования состава и структуры синтезированных фосфорсодержащих полимеров.

В четвертой главе проводится **обсуждение экспериментальных результатов.**

4.1. Радиационно-химическая трансформация элементарной серы в неводных растворах в присутствии ионных жидкостей

Нами были исследованы процессы трансформации элементарной серы в бензольном растворе в присутствии ряда ИЖ на основе катионов имидазолия и фосфония (табл. 3).

Обнаружено, что введение в систему ИЖ оказывает влияние на растворимость серы в бензоле. Для исследованных систем наблюдалась зависимость начальной концентрации элементарной серы в системе (соответствующей максимальной концентрации при данной температуре) от типа ИЖ (табл. 3).

Таблица 3

Начальная концентрация элементарной серы в исследованных системах ($[S_8]_0$, мМ) и поглощенная доза (D, кГр), при которой достигается максимальное значение конверсии α_{\max} элементарной серы. T = 298 К, $D^{\bullet} = 0,127$ Гр/с, $[ИЖ]_0 = 0,025$ М.

Система	$[S_8]_0$, мМ	D, кГр	α_{\max}	
I	$S_8-C_6H_6$	96	3,4	0,88
II	$S_8-C_6H_6-[Bu^nMe_2Im]BF_4$	107	0,9	0,68
III	$S_8-C_6H_6-[Bu^nMeIm]BF_4$	196	0,9	0,89
IV	$S_8-C_6H_6-[Bu^nMeIm]CF_3SO_3$	203	1,8	0,83
V	$S_8-C_6H_6-[Bu^n_3MeP]N(SO_2CF_3)_2$	99	3,6	0,73
VI	$S_8-C_6H_6-[Bu^n_3DdP]N(SO_2CF_3)_2$	136	3,6	0,78
VII	$S_8-C_6H_6-[Et_3OcP]N(SO_2CF_3)_2$	160	3,6	0,81
VIII	$S_8-C_6H_6-[Et_3DdP]N(SO_2CF_3)_2$	215	1,8	0,80
IX	$S_8-C_6H_6-[Bu^n_3OcP]BF_4$	62	1,7	0,68
X	$S_8-C_6H_6-[Bu^n_3DdP]BF_4$	115	3,4	0,73
XI	$S_8-C_6H_6-DMCO-[Bu^n_3OcP]BF_4$	150	3,4	0,97

В системах с ИЖ на основе катиона имидазолия было отмечено, что увеличение числа алкильных радикалов в катионе ИЖ снижает растворяющую способность системы по отношению к элементарной сере. В то же время, для систем с ИЖ на основе катиона фосфония наблюдалось повышение растворяющей способности системы с увеличением длины алкильного радикала в катионе ИЖ. Это явление, ранее не описанное в литературе, позволяет управлять значением растворимости элементарной серы в неводных растворителях. Поскольку на растворяющую способность системы в большей степени влияет варьирование катионной части ИЖ, чем анионной, причиной наблюдаемой зависимости может являться образование стабилизируемых ИЖ флуктуаций с повышенным содержанием октасеры за счет формирования мицеллоподобных структур на основе катиона ИЖ и молекулы октасеры, проявляющей нуклеофильные свойства за счет неподеленных электронных пар.

В продуктах реакции нами был обнаружен сероводород, тиофенолы и отмечено

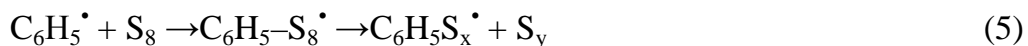
образование растворимых в бензоле полимеров, строение которых не удалось установить.

Результаты анализа продуктов реакции и кинетических экспериментов, а также литературные данные, позволяют предложить схему возможного механизма процесса радиационно-химической трансформации элементарной серы в неводном растворителе, который включает в себя следующие основные стадии:

1. Стадия инициирования: взаимодействие ионизирующего излучения с бензолом (реакции 1–4). Поскольку основным компонентом исследованных систем является бензол, прямым воздействием ионизирующего излучения на молекулы элементарной серы можно пренебречь.



2. Вторичные процессы с участием элементарной серы. На химических стадиях радиолиза бензола в качестве основной реакционноспособной частицы выступает $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$. Поскольку в системе присутствует неорганический мономер – элементарная сера, имеющий напряженную систему связей, необходимо включить в рассмотрение стадию присоединения иницирующего радикала к этой молекуле. Известно, что фенильный радикал и атом водорода атакуют S–S связи серы и раскрывают кольцо элементарной серы S_8 , являющейся акцептором радикалов, с большей вероятностью, чем взаимодействуют с бензолом:



Оставшаяся часть молекулы серы S_y (замкнутая кольцевая молекула с числом атомов $y < 8$ или линейный бирадикал) является нестабильной и продолжает распадаться на более мелкие радикальные фрагменты, которые впоследствии, как и S_8 , могут вступать в различные процессы и, в частности, присоединять тиофенильный радикал:



Образующиеся в реакции (5) нестабильные полисульфидные радикалы распадаются, давая фенильные и сульфенильные радикалы. Сульфенильные радикалы затем могут вступать в реакцию с атомарным водородом, образуя тиофенол (9). Некоторые сульфенильные радикалы рекомбинируют с образованием дифенилдисульфида (10):



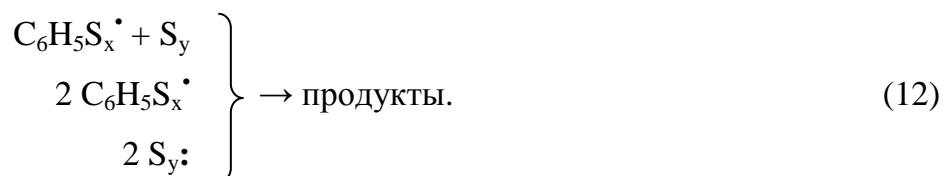
Образование сероводорода может быть описано реакцией (11).



Наблюдаемое нами образование неидентифицированных полимерных продуктов обуславливает необходимость включения в процесс стадии образования высокомолекулярных соединений.

3. Образование олигомерных (полимерных) серосодержащих продуктов:

Серосодержащие фрагменты, образующиеся в реакциях 5–8 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_x^\bullet$ и S_y), могут рекомбинировать с образованием различных, в том числе олигомерных, серосодержащих продуктов; взаимодействие двух фрагментов S_y возможно, если они являются бирадикалами (12):



В этом случае присутствие в структуре серосодержащих продуктов органических фрагментов может не только стабилизировать соединение, но и способствовать повышению растворимости полимера, что приводит к его дальнейшему участию в радиационно-химической трансформации.

Таким образом, исходя из наших и литературных данных, можно заключить, что в бензольных растворах элементарной серы в присутствии ИЖ ее радиационно-химическая трансформация преимущественно сопровождается образованием тиофенолов, при этом скорость процесса значительно выше, чем в отсутствие ИЖ.

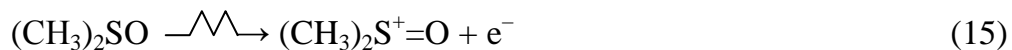
Одним из аспектов зеленой химии является управление химическими процессами путем изменения параметров среды. Ранее было установлено, что при увеличении полярности среды процесса (использование бинарного растворителя ДМСО–бензол) в присутствии ИЖ степень превращения элементарного фосфора в фосфорсодержащие полимеры под действием ионизирующего излучения растет. В нашей работе был выбран метод изменения полярности реакционной среды при сохранении всех прочих характеристик системы путем введения ДМСО (5 % мол.). Нами обнаружено, что особенностью протекания процессов в системе S_8 – C_6H_6 –ДМСО–ИЖ является отсутствие в конечных продуктах тиофенолов и повышение степени конверсии серы (до значения 0,97 по сравнению с 0,68 для аналогичной системы без ДМСО).

Известно, что ДМСО способен окислять тиолы в дисульфиды:



Молекулы тиофенолов являются продуктами реакций рекомбинаций (9), что означает их нахождение в момент образования в возбужденном состоянии, облегчающем участие в окислительно-восстановительном процессе.

Поскольку электронная доля ДМСО в системе составляет ~ 6 %, то следует учитывать прямое воздействие ионизирующего излучения на ДМСО, что приводит к образованию дополнительного окислительного агента – короткоживущего катион-радикала диметилсульфоксида:



Можно предположить, что первичные продукты радиолитического распада ДМСО также могут являться инициаторами реакций при протекании реакций в исследованных нами системах.

Кинетические кривые убыли элементарной серы выходят на плато при степенях конверсии α от 0,7 до 0,9 (табл. 3). Значения последних зависят от типа ИЖ, присутствующей в системе. Следует отметить, что для систем с фосфониевыми ИЖ в общем случае характерны более низкие значения конверсии, чем для систем с имидазолиевыми ИЖ (0,68–0,81 и 0,83–0,89, соответственно). Наблюдаемое явление может быть связано с различием в константах скорости реакции катионов фосфония и имидазолия с сольватированным электроном (первая примерно на порядок выше), что приводит к более эффективному выводу первичных активных частиц из реакции в системах с фосфониевыми ИЖ. Основные компоненты среды – бензол и ДМСО – характеризуются значительно меньшей реакционной способностью (константы скорости их реакции с сольватированным электроном на 3–4 порядка ниже таковых для катионов ИЖ).

Изучение закономерностей радиационно-химической трансформации серы в бензоле и в смешанном растворителе бензол–ДМСО в присутствии ИЖ методом формальной кинетики позволило выявить существенную зависимость эффективных констант от строения ИЖ (табл. 4).

Кинетические кривые для систем $\text{S}_8\text{--C}_6\text{H}_6$ и $\text{S}_8\text{--C}_6\text{H}_6\text{--ДМСО--}[\text{Bu}^n_3\text{OсP}]\text{BF}_4$ линейризуются в координатах $\ln[\text{S}_8]\text{--}t$, что соответствует I порядку реакции по элементарной сере, а для систем $\text{S}_8\text{--C}_6\text{H}_6\text{--ИЖ}$ – в координатах $1/[\text{S}_8]\text{--}t$, что соответствует II порядку реакции. Анализ полученных эффективных констант процесса свидетельствует о более высокой скорости протекания процесса в системах с тетрафторборатными ИЖ. Это может быть обусловлено компактностью тетрафторборат-аниона по сравнению с трифтометансульфонат- и бис(трифторметилсульфонил)имид-анионами. На важность стерического фактора также указывает уменьшение эффективной константы при увеличении длины цепи алкильного радикала в структуре катиона для фосфониевых ИЖ.

Таблица 4

Значения эффективных констант скорости трансформации элементарной серы в исследованных системах. T = 298 К.

Система		Мощность дозы D', Гр/с	Порядок реакции	K _{эф} , с ⁻¹ (I), л/моль·с (II)	R*
I	S ₈ -C ₆ H ₆	0,237	I	1,1·10 ⁻⁴	0,99
II	S ₈ -C ₆ H ₆ -[Bu ⁿ MeIm]BF ₄	0,237	II	1,2·10 ⁻³	0,85
III	S ₈ -C ₆ H ₆ -[Bu ⁿ MeIm]BF ₄	0,126	II	5,5·10 ⁻⁴	0,99
IV	S ₈ -C ₆ H ₆ -[Bu ⁿ MeIm]CF ₃ SO ₃	0,126	II	3,3·10 ⁻⁴	0,98
V	S ₈ -C ₆ H ₆ -[Bu ⁿ ₃ MeP]N(SO ₂ CF ₃) ₂	0,126	II	7,3·10 ⁻⁴	0,99
VI	S ₈ -C ₆ H ₆ -[Bu ⁿ ₃ DdP]N(SO ₂ CF ₃) ₂	0,126	II	5,2·10 ⁻⁴	0,96
VII	S ₈ -C ₆ H ₆ -[Et ₃ OcP]N(SO ₂ CF ₃) ₂	0,126	II	5,4·10 ⁻⁴	0,99
VIII	S ₈ -C ₆ H ₆ -[Et ₃ DdP]N(SO ₂ CF ₃) ₂	0,126	II	5,4·10 ⁻⁴	0,95
IX	S ₈ -C ₆ H ₆ -[Bu ⁿ ₃ OcP]BF ₄	0,237	II	2,6·10 ⁻³	0,94
X	S ₈ -C ₆ H ₆ -[Bu ⁿ ₃ DdP]BF ₄	0,237	II	1,0·10 ⁻³	0,99
XI	S ₈ -C ₆ H ₆ -ДМСО-[Bu ⁿ ₃ OcP]BF ₄	0,237	I	2,2·10 ⁻⁴	0,98

* Здесь и далее R – коэффициент корреляции.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что под воздействием излучений высоких энергий в бензольном растворе элементарная сера трансформируется в серосодержащие соединения, в том числе серосодержащие олигомеры. Образование полимерных форм элементарной серы с высокой степенью полимеризации в исследованных системах не обнаружено. Варьирование строения ИЖ в реакционной системе позволяет управлять растворяющей способностью системы по отношению к элементарной сере и изменять кинетические параметры процесса ее трансформации.

4.2. Радиационно-химическая трансформация элементарного фосфора в неводных растворах в присутствии ионных жидкостей

При облучении растворов элементарного фосфора в бензоле в присутствии ИЖ образуются продукты, представляющие собой окрашенные мелкодисперсные порошки (цвет от оранжевого до красно-оранжевого), не растворимые ни в одном из доступных полярных и неполярных растворителей, что позволяет охарактеризовать их как фосфорсодержащие полимеры (ФСП).

В ходе работы были подробно изучены фосфорсодержащие полимеры ФСП1 (синтезированный в присутствии ИЖ [BuⁿMeIm]BF₄), ФСП2 (синтезированный в присутствии ИЖ [Buⁿ₃OcP]BF₄), ФСП3 (синтезированный в присутствии ИЖ [Buⁿ₃OcP]N(SO₂CF₃)₂). ФСП1 и ФСП2 окрашены в оранжевый цвет, ФСП3 – в красно-оранжевый.

Элементный состав синтезированных ФСП: P 42–52 % масс.; C 6–10 % масс.; H 2–7 % масс.; O 34–49 % масс. Элементный анализ поверхности полимеров показал повышенное содержание в поверхностном слое углерода (20–30 % масс.), а также присутствие фтора

(1% масс., ФСП1) и азота (9% масс., ФСП3). Источником последних могут являться соответствующие ИЖ. Присутствие кислорода вызвано обогащением поверхностных слоев окисленными формами фосфора при контакте с атмосферным воздухом.

В ИК-спектрах ФСП (рис. 2) наблюдаются полосы валентных колебаний P–P ($450\text{--}500\text{ см}^{-1}$). Полосы 1400 см^{-1} (P–C) и 1000 см^{-1} (P–O–C) свидетельствуют о химическом связывании фрагментов реакционной среды (бензола) с атомами фосфора образующегося полимера. Наблюдаемые полосы поглощения 1640 см^{-1} (H–P=O, HO–P=O), $1100\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ (P=O), 1000 см^{-1} (P–O–C) связаны с частичным окислением поверхностных слоев полимерного фосфора. На ИК-спектре образца ФСП1 наблюдается слабая полоса $800\text{--}850\text{ см}^{-1}$ (F–P–C, F–P–O), ФСП3 – слабая полоса $850\text{--}900\text{ см}^{-1}$ (N–P–C, N–P–O).

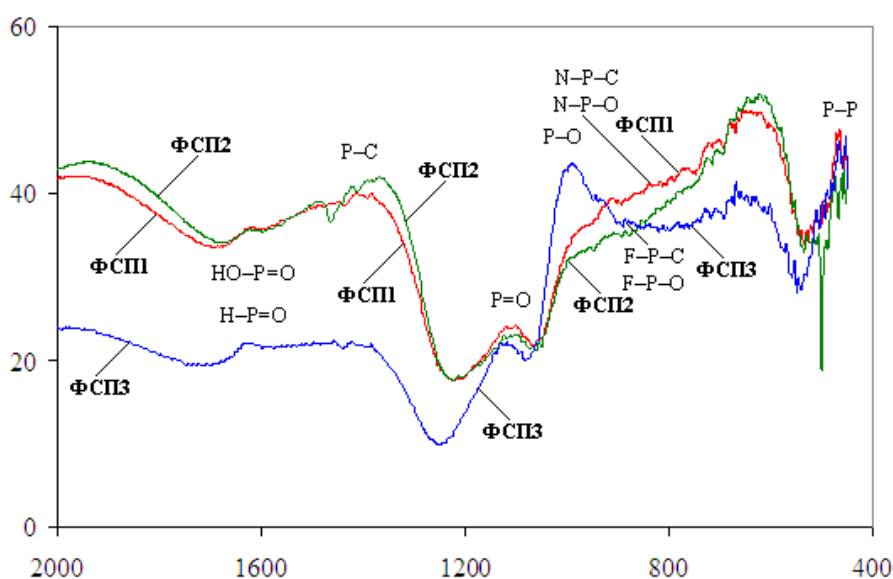


Рис. 2. ИК-спектры синтезированных фосфорсодержащих полимеров **ФСП1**, **ФСП2**, **ФСП3**.

Отсутствие четко выраженных пиков на рентгенограммах образцов (рис. 3) свидетельствует об аморфной структуре ФСП. Наблюдаемые рентгеноаморфные гало являются признаком полимерной структуры продукта.

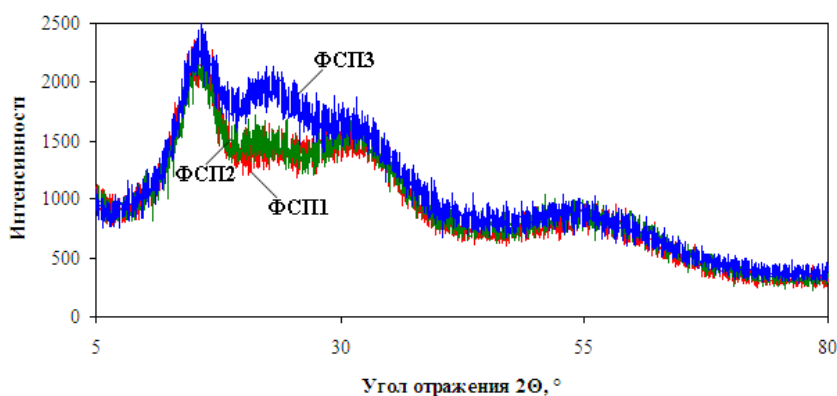


Рис. 3. Рентгенограммы синтезированных фосфорсодержащих полимеров **ФСП1**, **ФСП2**, **ФСП3**.

Рентгенограммы ФСП1 и ФСП2, синтезированных в системах, содержащих ИЖ с тетрафторборат-анионом и различной катионной частью, в значительной степени совпадают,

в то время как для ФСПЗ, синтезированного в системе, содержащей ИЖ с бис(трифторметилсульфонил)имид-анионом, рентгенограмма существенно отличается, что говорит о большем влиянии на структуру полимера анионной части ИЖ.

Из данных микрофотографий (рис. 4) видно, что все ФСП имеют слоистую структуру, причем слои состоят из агрегированных частиц, имеющих размеры до ~ 200 нм. При этом необходимо отметить, что частицы ФСП1 и ФСП2 имеют форму, близкую к сферической или эллипсоидной, тогда как частицы ФСП3 – форму чешуек неправильной формы. Эти наблюдения, как и результаты рентгеноструктурного анализа образцов ФСП, свидетельствуют о существенном влиянии на структуру полимера анионной части ИЖ.

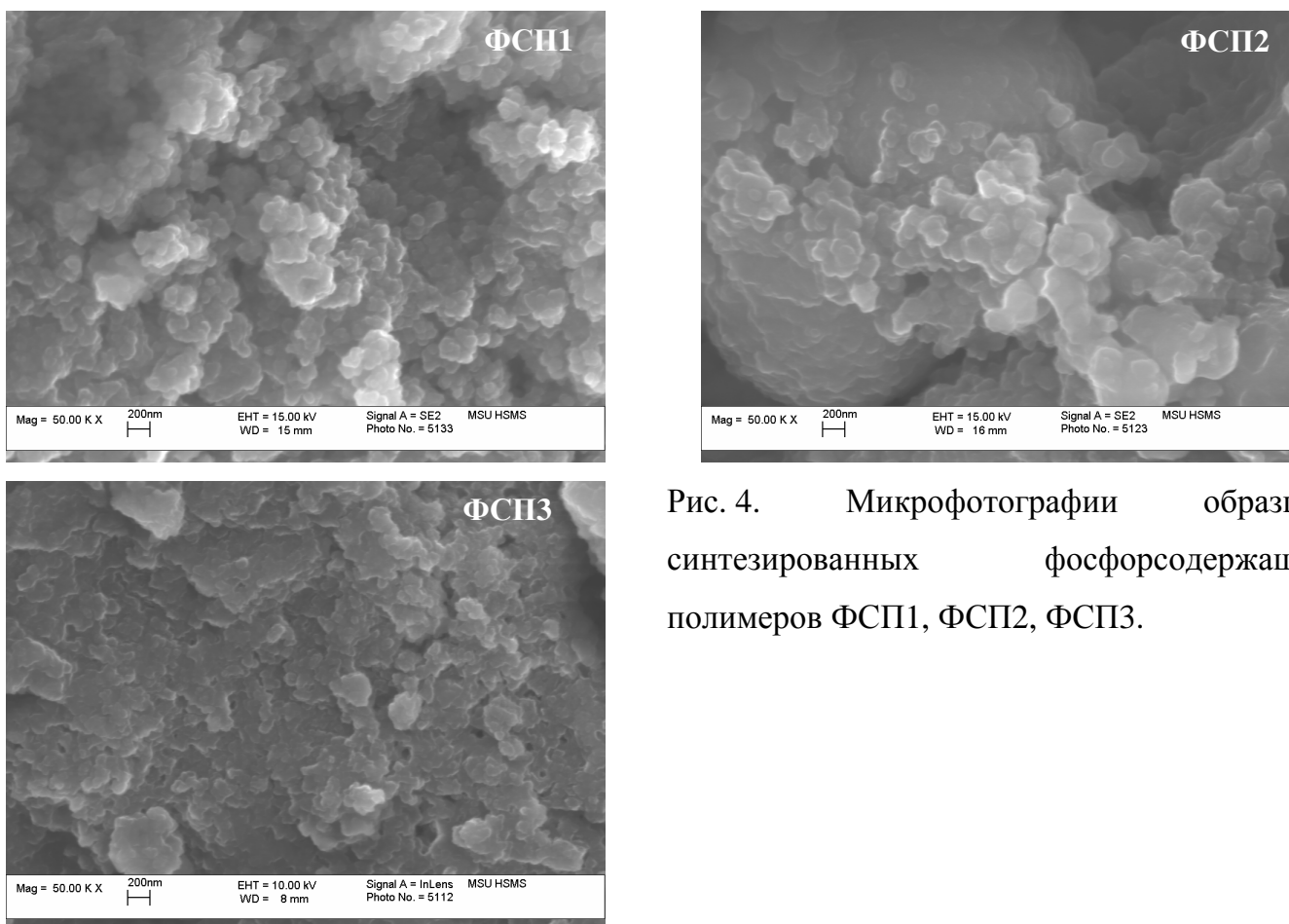


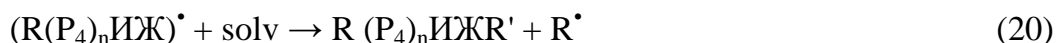
Рис. 4. Микрофотографии образцов синтезированных фосфорсодержащих полимеров ФСП1, ФСП2, ФСП3.

Наиболее вероятным объяснением представляется способность ИЖ к формированию агрегатов с локально повышенной концентрацией элементарного фосфора, причем тетрафторборат-анионы, по-видимому, способствуют формированию сферических и эллипсоидных мицеллоподобных структур, а бис(трифторметилсульфонил)имид-анионы – плоских пространственных сеток.

4.3. Схема механизма и кинетические параметры радиационно-химической трансформации элементарного фосфора в присутствии ионных жидкостей

Схема механизма процесса полимеризации элементарного фосфора в неводных

растворителях в присутствии ИЖ может быть представлена в следующем виде (в схеме реакции учтено обнаруженное ранее явление образование комплексов $P_4 \cdot \text{ИЖ}$):



Кинетическое описание этой схемы приводит к брутто-уравнению II порядка по элементному фосфору. Данный вывод подтверждается экспериментальными данными: зависимости концентрации остаточного фосфора от времени облучения линеаризуются в координатах $1/[P_4]_t$, что соответствует II порядку реакции по элементному фосфору. На основании экспериментальных данных рассчитаны эффективные константы радиационно-химической полимеризации элементного фосфора (табл. 5). Значения эффективной константы процесса выше для систем с низкой начальной концентрацией элементного фосфора $[P_4]_0$, что характерно для систем как с имидазолиевыми, так и с фосфониевыми ИЖ.

Таблица 5

Значения эффективных констант радиационно-химической трансформации элементного фосфора $T = 298 \text{ K}$, $D^\bullet = 0,126 \text{ Гр/с}$, $[\text{ИЖ}]_0 = 0,025 \text{ M}$.

	Система	$[P_4]_0/[\text{ИЖ}]_0$	$K_{\text{эф}}$, л/моль·с	R
XII	$P_4-C_6H_6-[Bu^nMeIm]BF_4$	1,2	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,99
XIII	$P_4-C_6H_6-[Bu^nMeIm]BF_4$	4,1	$7,1 \cdot 10^{-5}$	0,94
XIV	$P_4-C_6H_6-[Bu^nMeIm]BF_4$	6,4	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,97
XV	$P_4-C_6H_6-[Bu^n_3OсP]BF_4$	1,5	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,99
XVI	$P_4-C_6H_6-[Bu^n_3OсP]BF_4$	3,8	$3,8 \cdot 10^{-5}$	0,99
XVII	$P_4-C_6H_6-[Bu^n_3OсP]BF_4$	6,3	$4,9 \cdot 10^{-5}$	0,96
XVIII	$P_4-C_6H_6-[Bu^n_3OсP]N(SO_2CF_3)_2$	1,4	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,97
XIX	$P_4-C_6H_6-[Bu^n_3OсP]N(SO_2CF_3)_2$	4,0	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,93
XX	$P_4-C_6H_6-[Bu^n_3OсP]N(SO_2CF_3)_2$	6,3	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,81

Нами впервые была детально изучена зависимость эффективной константы процесса от соотношения $[P_4]_0/[\text{ИЖ}]_0$. В литературе имеются сведения о зависимости эффективной константы $K_{\text{эф}}$ от концентрации ИЖ при небольших значениях концентрации ИЖ, которая

объяснялась наличием подвижного равновесия $P_4 + ИЖ \leftrightarrow (P_4 \cdot ИЖ)$. Из данных табл. 5 следует, что $K_{эф}$ в исследованных нами системах зависит не только от $[ИЖ]_0$, но и от соотношения $[P_4]_0/[ИЖ]_0$.

Возможным объяснением является отмеченная в литературе способность ИЖ структурировать растворы за счет межмолекулярных взаимодействий. Для анализа влияния структурной организации системы на характеристики процесса было использовано уравнение топохимической модели сжимающейся сферы:

$$\ln(1 - (1 - \alpha)^{1/3}) = \ln K_T + n \ln t, \quad (26)$$

где α – степень превращения, K_T – константа топохимической реакции, n – кинетический параметр, t – время реакции. Результаты расчета приведены в табл. 6.

Таблица 6

Значения эффективных констант топохимической реакции при различных соотношениях $[P_4]_0/[ИЖ]_0$. $T = 298 \text{ K}$, $D^* = 0,126 \text{ Гр/с}$, $[ИЖ]_0 = 0,025 \text{ M}$.

	Система	$[P_4]_0/[ИЖ]_0$	$\ln K_T$	n	R
XII	$P_4-C_6H_6-[Bu^nMeIm]BF_4$	1,2	-10,9	0,9	0,99
XIII	$P_4-C_6H_6-[Bu^nMeIm]BF_4$	4,1	-5,9	0,3	0,96
XIV	$P_4-C_6H_6-[Bu^nMeIm]BF_4$	6,4	-8,2	0,6	0,94
XV	$P_4-C_6H_6-[Bu^n_3OcP]BF_4$	1,5	-14,9	1,3	0,99
XVI	$P_4-C_6H_6-[Bu^n_3OcP]BF_4$	3,8	-25,6	2,1	0,97
XVII	$P_4-C_6H_6-[Bu^n_3OcP]BF_4$	6,3	-14,9	1,2	0,97
XVIII	$P_4-C_6H_6-[Bu^n_3OcP]N(SO_2CF_3)_2$	1,4	-8,4	0,7	0,93
XIX	$P_4-C_6H_6-[Bu^n_3OcP]N(SO_2CF_3)_2$	4,0	-15,6	1,2	0,90
XX	$P_4-C_6H_6-[Bu^n_3OcP]N(SO_2CF_3)_2$	6,3	-13,2	1,1	0,81

Сложный характер зависимости константы топохимической реакции от соотношения $[P_4]_0/[ИЖ]_0$ свидетельствует о значительном влиянии ИЖ как структурирующего агента на процесс полимеризации элементного фосфора.

Следует отметить более низкую корреляцию данных для систем XVII–XX (0,81–0,93) по сравнению с данными для систем XII–XVII (0,94–0,99). Это согласуется с высказанным выше предположением о формировании сферических и эллипсоидных мицеллоподобных структур в системах XII–XVII с тетрафторборатными ИЖ и плоских пространственных сеток – в системах XVII–XX с бис(трифторметилсульфонил)имидными ИЖ. Очевидно, что описание образования последних в рамках топохимической модели характеризуется меньшей адекватностью.

Характерной особенностью кинетики процесса полимеризации элементного фосфора в системах XII–XVII, содержащих ИЖ с тетрафторборат-анионом, являются сравнительно низкие значения конверсии, достигаемые в системах с промежуточной начальной концентрацией элементного фосфора по сравнению с системами с низкой и высокой начальной концентрациями (табл. 7). Подобное явление может быть связано с конкуренцией

по крайней мере двух процессов: образование комплексов ИЖ·Р₄ (при небольших концентрациях фосфора) и образование мицеллоподобных структур (областей с повышенным содержанием элементарного фосфора). Аналогичную зависимость от концентрации амфифильного соединения наблюдали и для ряда мономеров с неопределенными связями.

Таблица 7

Начальные концентрации элементарного фосфора в исследованных системах ([Р₄]₀, мМ), поглощенные дозы (D, кГр), при которой достигается максимальное значение конверсии α_{max} элементарного фосфора. T = 298 К, D' = 0,126 Гр/с, [ИЖ]₀ = 0,025 М.

	Система	[Р ₄] ₀ , мМ	D, кГр	α _{max}
XII	Р ₄ -С ₆ Н ₆ -[Bu ⁿ MeIm]BF ₄	96	3,4	0,87
XIII	Р ₄ -С ₆ Н ₆ -[Bu ⁿ MeIm]BF ₄	107	0,9	0,33
XIV	Р ₄ -С ₆ Н ₆ -[Bu ⁿ MeIm]BF ₄	196	0,9	0,54
XV	Р ₄ -С ₆ Н ₆ -[Bu ⁿ ₃ OcP]BF ₄	203	1,8	0,66
XVI	Р ₄ -С ₆ Н ₆ -[Bu ⁿ ₃ OcP]BF ₄	99	3,6	0,14
XVII	Р ₄ -С ₆ Н ₆ -[Bu ⁿ ₃ OcP]BF ₄	136	3,6	0,43
XVIII	Р ₄ -С ₆ Н ₆ -[Bu ⁿ ₃ OcP]N(SO ₂ CF ₃) ₂	160	3,6	0,71
XIX	Р ₄ -С ₆ Н ₆ -[Bu ⁿ ₃ OcP]N(SO ₂ CF ₃) ₂	215	1,8	0,50
XX	Р ₄ -С ₆ Н ₆ -[Bu ⁿ ₃ OcP]N(SO ₂ CF ₃) ₂	62	1,7	0,46

Таким образом, сравнение экспериментальных данных, полученных в работе, позволяет предположить, что в исследованных условиях основным стабилизирующим фактором является трехмерное строение гомоцепных полимеров фосфора. Полимерные промежуточные частицы серы цепочечной структуры продолжают участвовать в химических превращениях, что приводит к образованию низкомолекулярных серосодержащих соединений.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1) Впервые изучено поведение элементарной серы под воздействием излучений высоких энергий в бензольном растворе в присутствии ИЖ. Показано, что трансформация элементарной серы под воздействием ионизирующего излучения приводит к образованию серосодержащих продуктов, в частности, сероводорода и меркаптанов, а также серосодержащих олигомеров. Присутствие ИЖ ускоряет трансформацию элементарной серы. Конверсия 70–90 % достигается при поглощенной дозе 2–4 кГр.

2) Обнаружено, что для систем S₈-С₆Н₆ и S₈-С₆Н₆-DMCO-[Buⁿ₃OcP]BF₄ процесс соответствует I порядку реакции, а для систем S₈-С₆Н₆-ИЖ – II порядку реакции по элементарной сере.

3) Показано, что в бензольном растворе катионная часть ИЖ оказывает большее влияние на физические характеристики системы (в частности, растворяющая способность), а анионная – на кинетические параметры процесса трансформации элементарной серы. Более высокие значения эффективной константы характерны для систем с тетрафторборатными ИЖ.

4) Впервые проведен радиационно-химический синтез фосфорсодержащих полимеров в присутствии ИЖ [Buⁿ₃OcP]BF₄ и [Buⁿ₃OcP]N(SO₂CF₃)₂, а также [BuⁿMeIm]BF₄. Показано, что синтезированные фосфорсодержащие полимеры являются аморфными и имеют слоистую структуру, при этом изменение строения анионной части ИЖ позволяет управлять размерами и формой частиц фосфорсодержащих полимеров. На основе данных элементарного анализа

установлено, что в структуру полимера включаются фрагменты реакционной среды.

5) Показано, что процесс синтеза неорганического полимера фосфора протекает по II порядку по элементному фосфору.

6) Прослежено влияние анионной и катионной части ИЖ на характер протекания реакции. Выявлена зависимость эффективной константы радиационно-химической полимеризации элементного фосфора от соотношения начальных концентраций элементного фосфора и ИЖ. Результаты анализа данной зависимости в рамках топахимической модели свидетельствуют о значительном влиянии структурирующих свойств ИЖ на процесс полимеризации элементного фосфора.

Основные результаты диссертационного исследования изложены в следующих публикациях:

1) Natalia P. Tarasova, Yury V. Smetannikov, Alexander S. Vilesov, Alexey A. Zanin Role of reaction media in “green” radiation-induced polymerization of white phosphorus // *Pure Appl. Chem.* – 2009. – Vol. 81, No. 11. – PP. 2115–2122.

2) Тарасова Н. П., Сметанников Ю. В., Занин А. А. Ионные жидкости в синтезе нанообъектов // *Успехи химии.* – 2010. – Т. 79. – № 6. – С. 516–531.

3) Natalia P. Tarasova, Yury V. Smetannikov, Alexey A. Zanin, Alexander S. Vilesov. Advanced approaches in radiation-chemical synthesis of phosphorus-containing polymers // *Comptes Rendus Chimie.* – 2010. – № 13. – P. 1028–1034.

4) Тарасова Н. П., Сметанников Ю. В., Артемкина И. М., Вилесов А. С., Занин А. А. 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. – СПб., 2008. – С. 341.

5) Tarasova Natalia P., Smetannikov Yury V., Vilesov Alexander S., Zanin Alexey A. Phosphonium ionic liquids in radiation-chemical synthesis of phosphorus-containing polymers // 42nd IUPAC World Chemistry Congress: Abstract book. – Glasgow, 2009, S706_013.

6) Силкина Т. А., Сметанников Ю. В., Тарасова Н. П., Занин А. А. Особенности радиационно-химического синтеза фосфорсодержащих полимеров в присутствии ионных жидкостей // *Актуальные проблемы химии высоких энергий. IV Всероссийская конференция (с привлечением специалистов стран СНГ). Материалы конференции.* – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2009. – С. 23.

7) Занин А. А. Синтез неорганических полимеров с использованием «зеленых» растворителей // *Материалы XV международной экологической студенческой конференции «Экология России и сопредельных территорий» / Новосибирский гос. ун-т.* – Новосибирск, 2010. – С. 223–224.

8) Акимова М. В., Бурмистрова О. А., Занин А. А. Ионные жидкости в синтезе неорганических полимеров // *Образование и наука для устойчивого развития. Международная научно-практическая конференция и научная школа для молодых ученых и студентов: материалы конференции. Ч. 1, Секции «Природопользование для устойчивого развития» и «Химия в интересах устойчивого развития».* – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2010. – С 5–6.

9) Акимова М. В., Занин А. А. Ионные жидкости в реакциях трансформации элементной серы // *Образование и наука для устойчивого развития. Межвузовская научно-практическая конференция и научная школа для молодых ученых и студентов: материалы конференции. Ч. 1, Секция «Химия в интересах устойчивого развития».* – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. – С. 63–65.

10) Бурмистрова О. А., Занин А. А. Образование фосфорсодержащих полимеров в радиационно-химических процессах и их свойства // *Образование и наука для устойчивого развития. Межвузовская научно-практическая конференция и научная школа для молодых*

ученых и студентов: материалы конференции. Ч. 1, Секция «Химия в интересах устойчивого развития». – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. – С. 65–68.

11) Тарасова Н. П., Сметанников Ю. В., Занин А. А. Особенности «зеленых технологий» радиационно-химического синтеза фосфорсодержащих полимеров // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 4 т. Т. 1: тез. докл. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. – С. 392.

Автор выражает благодарность:

- научному руководителю профессору Н. П. Тарасовой;
- сотрудникам кафедры проблем устойчивого развития РХТУ имени Д.И.Менделеева: проф. Ю. В. Сметанникову, доц. А. А. Додоновой, доц. Е. Б. Кручине, асс. А. Е. Курочкиной, в. н. с. Т. А. Черкасовой, аспирантам и студентам кафедры;
- А. В. Хорошилову, В. Н. Панюшкину, С. Н. Федоровой (Центр коллективного пользования имени Д. И. Менделеева), Е. А. Гудилину, И. В. Колесник, М. А. Шехиреву (Центр коллективного пользования МГУ имени М. В. Ломоносова), сотрудникам лаборатории микроанализа ИНЭОС имени А. Е. Несмеянова РАН.