

На правах рукописи

Зайцев Дмитрий Олегович

**КИНЕТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИДРОЛИЗА
ГЕКСАХЛОРЦИКЛОТРИФОСФАТРИЕНА В ПРИСУТСТВИИ
ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ**

Специальность – 02.00.04 – физическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Санкт-Петербург
2008

Работа выполнена на кафедре общей химии ГОУ ВПО Петрозаводского государственного университета

Научный руководитель
доктор химических наук, профессор

Вапиров Владимир Васильевич

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, профессор
доктор химических наук, профессор

Пак Вячеслав Николаевич
Гребенников Сергей Федорович

Ведущая организация

**Тульский государственный педагогический
университет**

Защита состоится 24 июня 2008 г. в 13 час. на заседании диссертационного совета Д 212.236.03 при Санкт-Петербургском государственном университете технологии и дизайна по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18, ауд. 241

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна

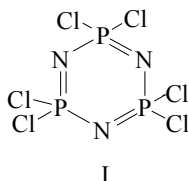
Автореферат разослан «23» мая 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат технических наук, доцент

Е.С. Сашина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние десятилетия, в связи с поиском новых материалов для различных отраслей промышленности, особый интерес возрос к различным циклическим фосфонитрильным соединениям – фосфазенам, типичным представителем которых является гексахлорциклотрифосфазатриен (фосфазен, I):



По своей структуре данное соединение является типичным неорганическим соединением, но в тоже время планарность фосфонитрильного цикла, эквивалентность по длине всех связей PN, делокализация электронной плотности по периметру кольца, формальное соответствие правилу Хюккеля и тип реакций делает это соединение близким по реакционной способности с бензолоподобными структурами.

Основными реакциями фосфазена являются реакции нуклеофильного замещения галогена при P-Cl связях. Изучение механизма нуклеофильной атаки соединений с тетраэдрическим атомом фосфора является одной из актуальных проблем в области теоретической и прикладной химии, в частности изучение механизма нуклеофильной атаки соединений с тетраэдрическим атомом фосфора важно по причине того, что в основе большинства биологических процессов, связанных с передачей энергии, лежит межмолекулярный перенос фосфорильной группы.

К настоящему времени изучены кинетические и термодинамические закономерности и установлены механизмы реакций нуклеофильного замещения в молекуле гексахлорциклотрифосфазатриена с участием аминов, спиртов, фенолов и других соединений. Реакции нуклеофильного замещения у тетракоординированного атома фосфора описываются в рамках $S_N2(P)$ или $S_N1(P)$ – замещений, протекающих с участием вакантных d-орбиталей атома фосфора. Среди реакций нуклеофильного замещения при связи P-Cl, к настоящему времени, оставался неизученным гидролиз фосфазена. Этот процесс также является реакцией S_N , он сопутствует ряду основных процессов и характеризуется рядом особенностей. Гидролиз является одним из немногих на примере которого можно установить роль "ониевых" солей фосфазена в реакциях нуклеофильного замещения.

Цель работы – заключалась в исследовании кинетических и термодинамических характеристик гидролиза фосфазена в присутствии органических оснований. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Выяснить роль различных азотистых оснований в процессе гидролиза гексахлорциклотрифосфазатриена.

2. Изучить кинетические и термодинамические закономерности гидролиза фосфазена в присутствии третичных алифатических аминов.
3. Установить роль "ониевых" солей гексахлорциклотрифосфазатриена с гетероароматическими N-оксидами как возможных промежуточных продуктов гидролиза.
4. Исследовать кинетические и термодинамические закономерности гидролиза фосфазена в присутствии гетероароматических N-оксидов.

Научная новизна.

Впервые представлены кинетические и термодинамические закономерности гидролиза фосфазена в присутствии органических оснований. Установлен механизм гидролиза фосфазена в присутствии третичных алифатических аминов. Исследована кинетика и установлена природа интермедиата гидролиза гексахлорциклотрифосфазатриена в присутствии гетероароматических N-оксидов.

Практическая значимость.

Полученные результаты дополняют имеющиеся сведения о реакциях нуклеофильного замещения галогена в гексахлорциклотрифосфазатриене с участием нуклеофилов различной природы. Экспериментальные данные могут быть использованы в решении технологических вопросов получения производных фосфазенов, а так же в области фармакологических исследований с применением производных фосфазенов как лекарственных препаратов, с целью изучения их метаболизма.

Апробация работы. Основные результаты диссертации были представлены на следующих конференциях: международной конференция по органической химии «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности» (Санкт-Петербург, 2006г.), на III международной конференции по теоретической и экспериментальной химии (г. Караганда, 2006).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 работы, из них 2 статьи

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 120 страницах, включая 20 таблиц и 28 рисунков. Работа состоит из следующих разделов: введения, пяти глав, заключения, выводов и списка литературы, содержащего 114 публикаций, из них 67 источников на иностранном языке.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

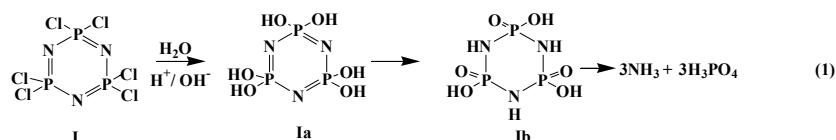
Во введении обоснована актуальность и сформулированы цель и задачи работы.

1. В обзоре литературы рассматривается строение и особенности гексахлорциклотрифосфазатриена, основные направления и механизмы реакций фосфазенов с различными нуклеофилами, рассмотрен гидролиз циклофосфазенов.

2. В экспериментальной части приведены методики синтеза гексахлорциклотрифосфазатриена, гетероароматических N-оксидов, методики очистки использованных алифатических аминов и растворителей. Описаны методики кинетических, спектрофотометрических и электрохимических измерений.

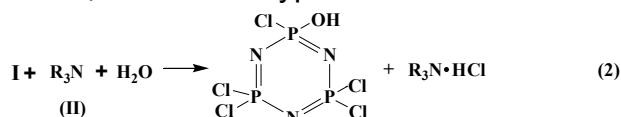
Глава 3 Исследование кинетических и термодинамических параметров гидролиза гексахлорциклотрифосфазатриена в присутствии третичных аминов в среде ацетонитрил – вода

Известно, что гидролиз фосфазена в водно-органической среде в присутствии кислот или оснований сопровождается разрушением фосфонитрильного цикла, в соответствии со схемой:



Фосфазен в водно-органических средах, в которых он растворим, в отсутствие органических оснований, гидролизу не подвергается, даже в течение длительного времени. Присутствие органического основания, как следует из предыдущих исследований, необходимо в подавляющих процессах с участием фосфазенов. Если нуклеофильное замещение в фосфазене протекает с участием алифатических первичных и вторичных аминов, то амин выступает в роли органического основания, катализирующего данный процесс. Роль третичного амина в процессах гидролиза фосфазенов не исследована, поэтому дальнейшее исследование было направлено на изучение кинетических закономерностей гидролиза в присутствии органических оснований.

Кинетику гидролиза фосфазена в присутствии третичных аминов изучали на модельных реакциях, протекающих согласно уравнению:



Кинетические исследования проводили в водном ацетонитриле при условии, что $[\text{H}_2\text{O}] > [\text{I}] \approx [\text{II}]$. Контроль за ходом процесса осуществляли спектрофотометрически по убыли оптической плотности третичных аминов ($\lambda = 250 \text{ nm}$).

Кинетические данные, полученные при варьировании концентраций фосфазена, третичных аминов и воды представлены на рис 1 – 3.

Порядки реакций по фосфазену, триэтиламину и три-*n*-бутиламину, определялись по тангенсу угла наклона прямой в координатах $\lg V_0 - \lg C_0$. Порядки по фосфазену в реакции с Et_3N $n = 0,99 \pm 0,04$, с $n\text{-Bu}_3\text{N}$ $n = 1,04 \pm 0,05$; порядок по триэтиламину $n = 1,00 \pm 0,05$, по три-*n*-бутиламину $n = 0,96 \pm 0,04$.

Таким образом, из формально-кинетических закономерностей следует, что два, из трех реагентов (фосфазен и третичные амины) имеют первый порядок, а вода меняет порядок от 1 до 0. Зависимость скорости реакции гидролиза от концентрации третичных аминов R_3N ($\text{R} = \text{Et}, n\text{-Bu}$) свидетельствует об их участии в определяющей, скорости стадии. По этой причине роль третичных аминов не может быть сведена лишь к акцептированию выделяющегося по ходу процесса хлороводорода.

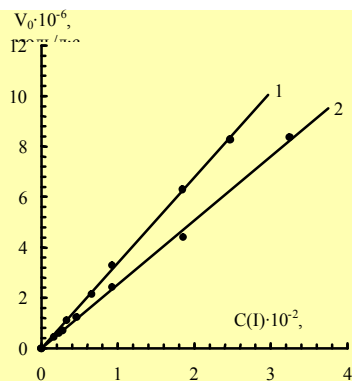


Рис. 1. Зависимость начальной скорости (V_0) реакции гидролиза фосфазена от начальной концентрации (I) при постоянных концентрациях:

1- $[\text{n-Bu}_3\text{N}] = 6,58 \cdot 10^{-3}$ моль/л ($r=0,9995$), 2- $[\text{Et}_3\text{N}] = 9,24 \cdot 10^{-3}$ моль/л($r=0,9989$); воды $[\text{H}_2\text{O}] = 1,355$ моль/л.

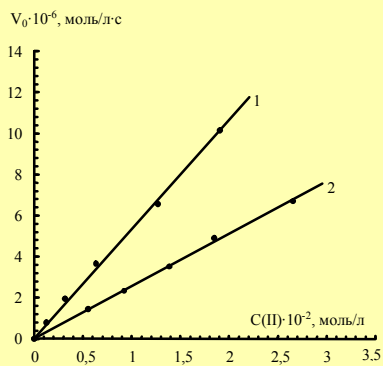


Рис. 2. Зависимость начальной скорости (V_0) реакции гидролиза фосфазена от начальной концентрации R_3N :

1- $[\text{n-Bu}_3\text{N}]$ ($r=0,9991$), 2- $[\text{Et}_3\text{N}]$ ($r=0,9993$), при постоянных концентрациях: 1- $[(\text{I})] = 9,23 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 2- $[(\text{I})] = 9,27 \cdot 10^{-3}$ моль/л; воды $[\text{H}_2\text{O}] = 1,355$ моль/л.

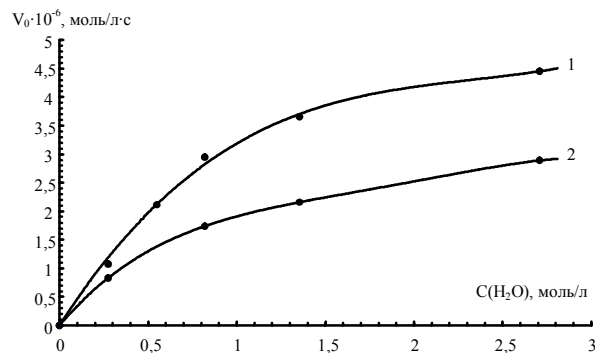
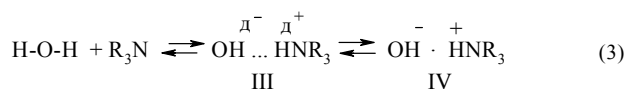


Рис 3. Зависимость начальной скорости (V_0) реакции гидролиза фосфазена от начальной концентрации воды при: 1- $[\text{Et}_3\text{N}]_0 = 0,01040$ моль/л и $[(\text{I})]_0 = 0,01112$ моль/л; 2- $[\text{n-Bu}_3\text{N}] = 0,00659$ моль/л и $[(\text{I})]_0 = 0,00662$ моль/л.

Полученные кинетические характеристики, а так же невозможность образования аддуктов третичных алифатических аминов с фосфазеном, наиболее вероятно, свидетельствуют об основном механизме катализа третичными аминами.

Роль органических оснований, наиболее вероятно, заключается в увеличении нуклеофильных свойств воды. Учитывая высокую основность третичных аминов и полярность растворителя, в растворе возможно существование как комплексов с неполным переносом протона, так и ионных пар:



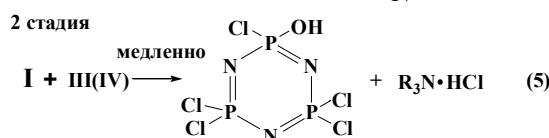
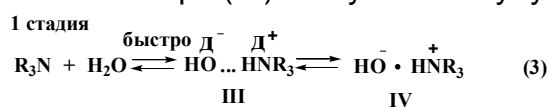
Уравнение для скорости реакции гидролиза с учетом устанавливающегося равновесия имеет вид:

$$V_0 = \frac{k_1 K [I]_0 [R_3 N]_0 [H_2 O]_0}{1 + K [H_2 O]_0} \quad (4)$$

Полученные кинетические закономерности полностью соответствуют приведенному уравнению скорости и объясняют порядки реакции по всем реагентам.

Поскольку известно, что кислотно-основные взаимодействия типа (3) устанавливаются быстро, то скорость определяющей стадией будет являться стадия нуклеофильного замещения галогена в фосфазене (I).

Анализ полученных кинетических данных, позволяет предположить наиболее вероятный механизм реакции гидролиза фосфазена (I) в водном ацетонитриле, в присутствии третичных аминов R₃N (R= Et, n-Bu). Исследуемая реакция является двухстадийным процессом, включающего первую, быструю стадию переноса протона воды к третичному амину, в результате чего образуется комплекс (III) или ионная пара (IV). На второй, лимитирующей стадии нуклеофильного замещения, образовавшийся комплекс (III) или ионная пара (IV) атакуют молекулу фосфазена (I):

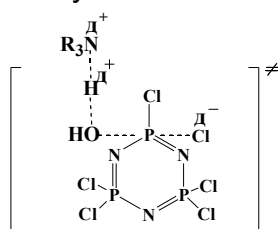


Зависимость скорости реакции как от концентраций фосфазена (I), так и от третичных аминов свидетельствует о бимолекулярном механизме замещения S_N2 на второй стадии реакции.

Для оценки термодинамических параметров реакции гидролиза фосфазена (I) исследовано влияние температуры на скорость реакции в диапазоне от 284 до 313 К.

Значения энтальпии и энтропии активации, рассчитанные в соответствии с уравнением Аррениуса и Эйринга, равны соответственно: при использовании Et₃N: ΔH[#]=14,64±0,83 кДж/моль, ΔS[#] = - 227,03±0,32 Дж/моль·К; при использовании Bu₃N: ΔH[#]=19,40±1,63 кДж/моль, ΔS[#]=-212,14±0,39 Дж/моль·К

Значения термодинамических параметров указывают на то, что стадия (5) реакции гидролиза в большей степени контролируется энтропией переходного состояния. В этом случае, наиболее вероятным, является тригонально-бипирамидальное переходное состояние, образованное с участием вакантных d-орбиталей фосфора.



Полученные термодинамические параметры реакции гидролиза соизмеримы с термодинамическими параметрами реакций нуклеофильного замещения, протекающих по механизму S_N2 с участием других нуклеофилов, согласно проведенным ранее исследованиям.

Таким образом, на основании исследования кинетических и термодинамических характеристик гидролиза в присутствии третичных аминов наиболее вероятным является механизм нуклеофильного замещения галогена при основно-каталитическом участии третичного амина. Из стехиометрических соотношений уравнения

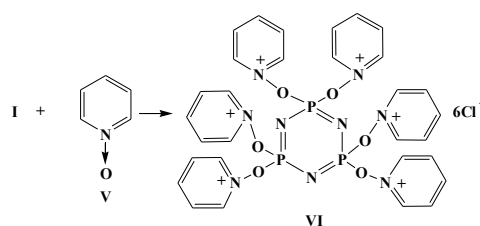
гидролиза следует, что триэтиламин и другие третичные амины не могут считаться истинными катализаторами процесса, так как, выполняя свою каталитическую роль, они связывают галогеноводород по ходу процесса и не регенерируются в конце реакции.

Глава 4 "Ониевые" соли гексахлорциклотрифосфазатриена с гетероароматическими N-оксидами как промежуточные продукты гидролиза гексахлорциклотрифосфазатриена

В отличие от стерически затрудненных третичных аминов ряд органических оснований могут образовывать аддукты с гексахлорциклотрифосфазатриеном. К таким органическим основаниям можно отнести: пиридин, N-оксиды пиридина, N,N-диметиламинопиридин, diaзобициклооктан, N-метилимидазол.

Образующиеся аддукты в литературе интерпретированы как "ониевые" соли, которые могут выступать в качестве промежуточных продуктов в реакциях нуклеофильного замещения в фосфазене, в частности пиридин и ряд гетероароматических N-оксидов являются эффективными катализаторами некоторых реакций S_N в фосфазене. В этом случае процесс замещения галогена в фосфазене интерпретируется в рамках нуклеофильного катализа, а в качестве промежуточных продуктов постулируются "ониевые" соли. Реакция гидролиза, является частным случаем, реакций нуклеофильного замещения, поэтому образующиеся при взаимодействии фосфазена с N-оксидами пиридина "ониевые" соли, можно также рассматривать, в качестве промежуточных продуктов, и в реакции гидролиза фосфазена (I).

В условиях шестикратного избытка N-оксида пиридина нами синтезирована "ониевая" соль.



Полученное соединение представляет собой крайне гигроскопичное вещество, которое достаточно быстро разлагается уже под действием влаги воздуха.

Для подтверждения состава и структуры соединения (VI) использованы данные ИК-спектроскопии и аргентометрического потенциометрического титрования. Характеристическими полосами поглощения для фосфазена (I) являются 1218 см^{-1} (P=N), 885 см^{-1} (P-N-P) и $523, 613\text{ см}^{-1}$ (P-Cl). Для доказательства структуры продукта (VI), наиболее информативным будет являться отсутствие полос поглощения, характерных для связей P-Cl в фосфазене (I) (рис 4). Полосы поглощения других функциональных групп, как в фосфазене (I) так и в N-оксиде пиридина являются мало информативными, так как перекрываются с полосами поглощения функциональных групп в продукте (VI). Полоса поглощения для кольца N-оксида пиридина в

продукте (VI) - 1618 см^{-1} , что на 18 см^{-1} больше, чем в исходном N-оксиде пиридина. Отмечается заметное уменьшение интенсивности полосы поглощения для связи $\text{N}\rightarrow\text{O}$ ($\sim 1231\text{ см}^{-1}$), в свою очередь полоса поглощения для ароматического кольца N-оксида пиридина - 1490 см^{-1} присутствует и в продукте (VI).

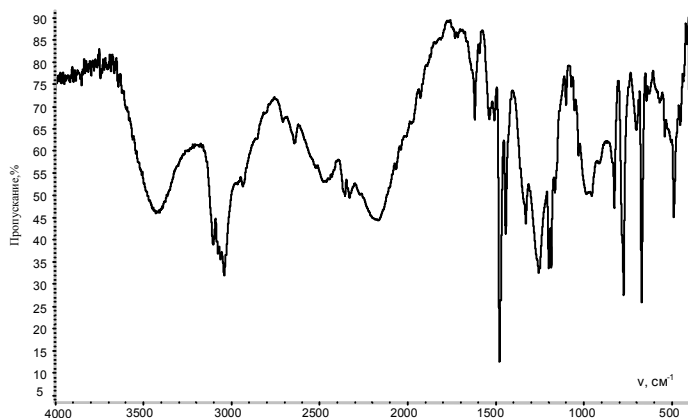
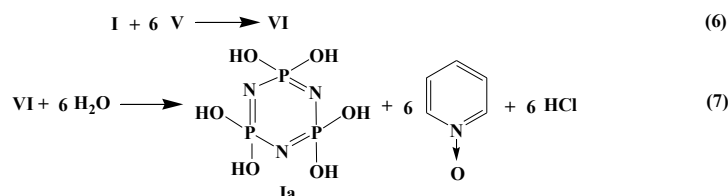


Рис 4. ИК- спектр продукта (VI) в таблетке KBr.

Наличие хлорид-анионов в структуре (VI) дает возможность количественного их определения. Хлорид-анион определялся с помощью аргентометрического потенциометрического титрования. На кривой в координатах $\Delta E/\Delta V - V$, AgNO_3 наблюдаемая точка эквивалентности соответствует наличию шести атомов хлора в структуре соединения (VI).

Таким образом, данные ИК-спектроскопии и результаты аргентометрического титрования являются доказательством образования гексазамещенного продукта (VI). В имеющихся в литературе данных нет прямого доказательства участия "ониевых" солей фосфазена как промежуточных продуктов в реакциях нуклеофильного замещения. По этой причине мы направили исследования на доказательство участия данных солей, как промежуточных продуктов, в процессах замещения галогена в фосфазенах при связи P-Cl.

Выделяемые соли нерастворимы в органических растворителях и их смесях, однако очень хорошо растворимы в воде. В этой связи наиболее удобной моделью изучения "ониевых" солей, как промежуточных продуктов нуклеофильного замещения, является процесс гидролиза, как частный случай замещения галогена а фосфазенах. Реакцию гидролиза фосфазена в присутствии N-оксида пиридина, наиболее вероятно, можно представить в виде следующей схемы:



В УФ-спектре водного раствора, после растворения соли (VI), наблюдается полоса поглощения в области 254 нм, которая соответствует водному раствору N-оксида пиридина. С учетом количественного гидролиза соли (VI), по уравнению (7), образуется гидрохлоридная соль N-оксида пиридина. В водном растворе гидрохлорид N-оксид присутствует, главным образом, в виде свободного N-оксида ($pK_a = 0,79$), в растворе концентрация свободного N-оксида практически совпадает с расчетной величиной по данным УФ-спектра соли (VI).

При потенциометрическом титровании соли, непосредственно после приготовления раствора, наблюдается точка эквивалентности, соответствующая накоплению 6 моль кислоты на 1 моль гидролизующейся соли (рис. 5). Это, наиболее вероятно, свидетельствует о полном гидролизе соли по уравнению (7). Продукт гидролиза (Ia), по видимому, является крайне слабой кислотой, по этой причине на кривой потенциометрического титрования не отмечается пика, соответствующего накоплению указанного продукта. В полученном растворе соли (VI) в течение длительного времени следили за накоплением конечных продуктов гидролиза – катионов аммония и фосфат – анионов. В процессе гидролиза соли наблюдается очень медленное накопление во времени в растворе катионов аммония и фосфат-анионов. После растворения соли (VI) в воде только после 150 часов наблюдаются первые незначительные накопления указанных ионов. После выдерживания раствора в течение более 1800 часов в нем накапливается около 70% NH_4^+ и 35% PO_4^{3-} от теоретически возможного процесса разрушения фосфазенового цикла. На кривой потенциометрического титрования после выдерживания раствора в течение длительного времени наблюдается появление дополнительных пиков (рис. 6).

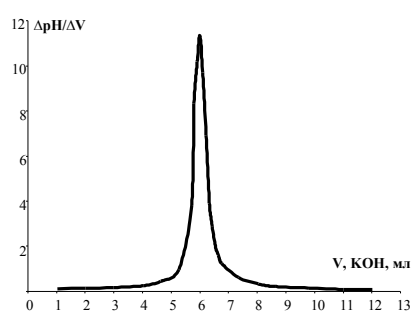


Рис 5. Кривая потенциометрического титрования соли непосредственно после приготовления раствора

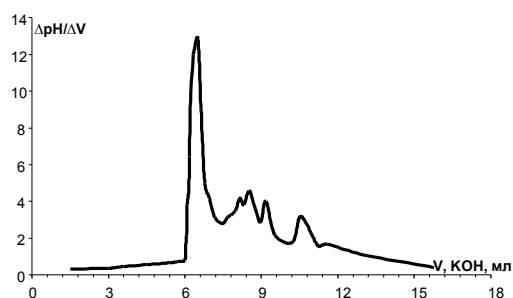


Рис 6. Кривая потенциометрического титрования соли после выдерживания раствора соли (VI).

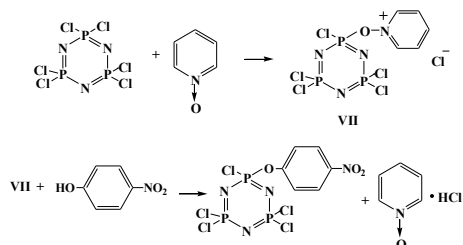
Максимальный пик, по-видимому, соответствует соляной кислоте, но при этом, происходит уменьшение содержания HCl из расчета на один моль соли, что можно объяснить тем, что соляная кислота расходуется на связывание аммиака, образующегося при распаде фосфонитрильного цикла. Появление новых пиков на кривой титрования можно связать с накоплением ортофосфорной и других кислородсодержащих кислот фосфора, которые так же образуются в процессе разрушения цикла.

В свою очередь, после растворения определенной навески соли и выпаривания в вакууме водоструйного наноса при 25⁰С, в твердом остатке количественно определяется со 100% выходом катион аммония и более 50%, от теоретического, фосфат-анион. Таким образом, раскрытие фосфазеного цикла однозначно происходит при выделении продуктов гидролиза соли (VI) и крайне медленно, в растворе.

На основании приведенных данных можно предполагать, что гидролиз фосфазена (I) может катализироваться N-оксидами пиридина через образование "ониевой" соли. Образующиеся "ониевая" соль является высоко реакционно-способной по отношению к воде, в которой она быстро растворяется. Доказательством этому является количественное накопление соляной кислоты, определенное по результатам потенциометрического титрования, проведенное сразу после растворения соли, а также количественное накопление N-оксида пиридина, установленное по данным УФ-спектров. Образовавшаяся триметафосфимовая кислота (Ia) в результате гидролиза соли претерпевает фосфазен-фосфазановую перегруппировку с образованием триокситриоксофосфазана (Ib) который гидролизуется с раскрытием цикла, вследствие чего в растворе накапливаются катионы аммония и фосфат – анионы. Эти данные согласуются с литературными данными по распаду фосфазенового цикла в процессе гидролиза.

Высокая реакционная способность соли по отношению к воде также доказывается в реакции фосфазена (I) с п-нитрофенолом в присутствии N-оксида пиридина. Ранее было установлено, что фосфазен не реагирует с п-нитрофенолом в отсутствии органических оснований, только при добавлении в систему триэтиламина или пиридина, данный процесс становится возможным.

Для проведения реакции фенолиза фосфазена в присутствии N-оксида пиридина предварительно смешивали обезвоженные ацетонитрильные растворы фосфазена и N-оксида пиридина, в молярном соотношении 1:1, с целью накопления соли (VII). За ходом реакции следили спектрофотометрически на аналитической длине волны, соответствующей максимуму поглощения п-нитрофенола, λ =310нм. После добавления п-нитрофенола к указанной смеси наблюдается постепенное уменьшение интенсивности полосы поглощения п-нитрофенола, что свидетельствует о протекании реакции фенолиза фосфазена, которую можно представить следующей схемой:



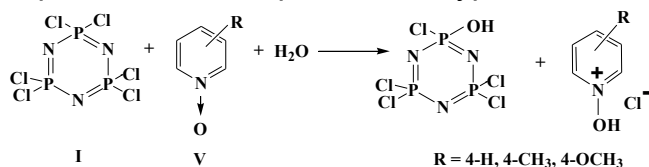
При добавлении к указанной смеси, сначала воды, а затем п-нитрофенола, реакция фенолиза не протекает. Это свидетельствует о том, что образовавшаяся, на

предварительном этапе соль полностью гидролизуется. Выделяющийся N-оксид, вследствие малой основности не катализирует реакцию фенолиза фосфазена.

Таким образом, реакция фенолиза фосфазена в присутствии N-оксида пиридина возможна только в отсутствии в реакционной смеси воды. В этом случае реакция протекает через стадию накопления "ониевой" соли. Реакционный центр – атом фосфора, в составе соли (VII) является более доступным для атаки молекулами воды, а не п-нитрофенола. По этой причине, гидролиз соли (VII) протекает значительно быстрее, чем её участие в процессе фенолиза.

Глава 5 Исследование кинетических закономерностей гидролиза гексахлорциклотрифосфазатриена в присутствии гетероароматических N- оксидов

Реакцию осуществляли в смеси растворителей $\text{CH}_3\text{CN} - \text{CCl}_4$ (15 об.% CH_3CN). Исследование проводили при условии, что $[\text{H}_2\text{O}] \approx [\text{I}] \gg [\text{V}]$. Гидролиз фосфазена в присутствии N-оксидов пиридина можно представить уравнением:



Контроль за ходом процесса осуществляли спектрофотометрически по убыли оптической плотности N- оксидов пиридина на аналитических длинах волн: для N-оксида пиридина -280 нм, для N-оксида 4- метилпиридина – 273 нм, для N-оксида 4- метоксипиридина – 284 нм. В указанных условиях проведения эксперимента наблюдаемая константа скорости псевдопервого порядка ($k_{\text{набл}}$, с^{-1}), постоянна по ходу процесса. Зависимость $k_{\text{набл}}$ (с^{-1}) от концентраций фосфазена (I) и воды представлены на рисунках 7 и 9. Порядок реакции по фосфазену, определенный по тангенсу угла наклона прямой в координатах $\lg k_{\text{набл}} - \lg [\text{I}]$; равен соответственно, в реакции с PyO $n = 1,06 \pm 0,06$; с 4 – MePyO $n = 1,00 \pm 0,04$.

Для определения порядка реакции по N-оксидам (PyO и 4 – MePyO) также использовались наблюдаемые константы при различных концентрациях N-оксидов пиридина и начальные скорости (рис. 8), которые определяли после дифференцирования уравнения, описывающего экспериментальную кинетическую кривую. Порядок реакции по N – оксиду пиридина, $n = 1,02 \pm 0,16$; по N – оксиду 4-метилпиридина, $n = 1,06 \pm 0,04$. Зависимости наблюдаемых констант скорости от концентрации воды с участием всех N-оксидов линейны, однако не исходят из начала координат, отсекая на ординате соответствующие отрезки (рис 9). При этом порядки по воде, определенные по зависимости $\lg k_{\text{набл}} - \lg [\text{H}_2\text{O}]$ имеют нецелочисленные значения: в реакции с PyO $n = 0,72 \pm 0,02$; с 4- MePyO $n = 0,39 \pm 0,01$; с 4- MeOPyO $n = 0,42 \pm 0,01$. В целом зависимость скорости процесса от концентрации всех его участников, свидетельствует об их участии в одной из скоростьопределяющих стадий.

В результате проведенного математического моделирования возможных механизмов изучаемой реакции, наиболее вероятным, является механизм, протекающий через стадию промежуточного образования "ониевой" соли.

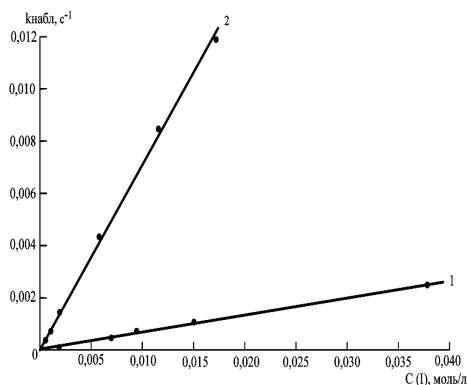


Рис. 7 Зависимость $k_{\text{набл}}$ от концентрации фосфазена (I) с участием:
1 – PyO ($r=0,9987$),
2 – 4-MeOPyO ($r=0,9992$).

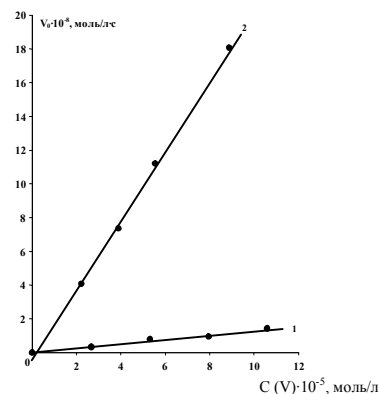


Рис. 8 Зависимость начальной скорости от концентрации N-оксидов пиридина: 1 - [PyO] ($r=0,9918$) при постоянных концентрациях $[N_3P_3Cl_6]=1,949 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[H_2O] = 0,0208$ моль/л 2 - [4-MePyO] ($r = 0,9997$) при постоянных концентрациях $[N_3P_3Cl_6]=1,928 \cdot 10^{-3}$

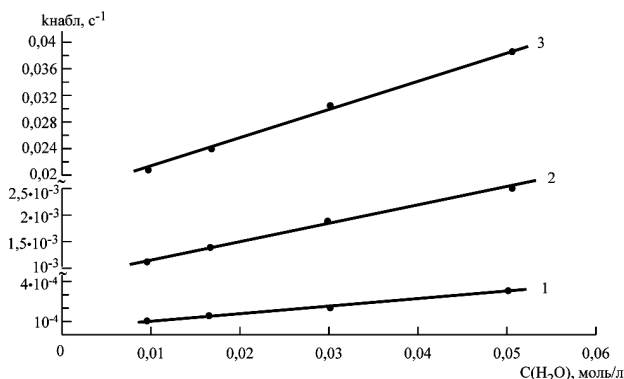
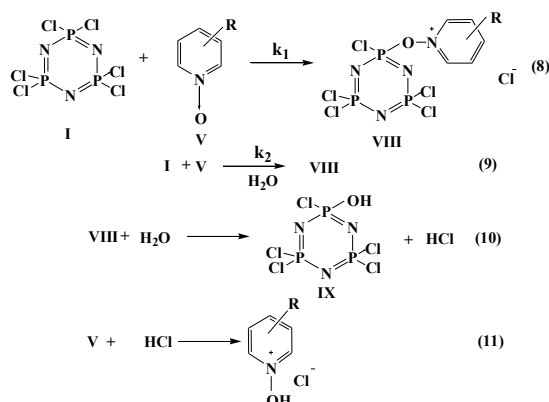


Рис. 9 Зависимость наблюдаемой константы ($k_{\text{набл}}$) от концентрации воды:
1 – в реакции с PyO ($r=0,9983$),
2 – в реакции с 4-MePyO ($r=0,9977$),
3 – в реакции с 4-MeOPyO, ($r=0,9998$).

Реакцию солеобразования (уравнение 8 и 9) можно представить, как сложную реакцию, состоящую из двух параллельных стадий: 1 стадия - некаталитическая, 2- стадия – реакция при каталитическом влиянии воды, реакции (10) и (11) не являются определяющими скорость стадиями. Таким образом, в представленном механизме рассматривается, что реакция солеобразования, протекающая по двум параллельным потокам, каталитическом при участии воды и некаталитическом, является лимитирующей стадией гидролиза, образовавшаяся соль на последующей стадии быстро гидролизуется. Данный механизм позволяет объяснить линейную зависимость наблюдаемой константы от концентрации воды. Участие воды на лимитирующей стадии объясняется её каталитическим влиянием на процесс солеобразования:



При данном моделировании наблюдаемая константа скорости, определяется уравнением:

$$k_{\text{набл}} = k_1[\text{I}]_0 + k_2[\text{I}]_0[\text{H}_2\text{O}] \quad (12),$$

$$k_{\text{эфф}} = k_{\text{набл}}/[\text{I}]$$

С целью оценки термодинамических параметров гидролиза фосфазена (I), в присутствии N-оксидов пиридина, исследовано влияние температуры на скорость реакции в диапазоне от 256 до 313 К. Значения эффективных констант некаталитической и каталитической стадий определялись в соответствии с уравнением (12) по зависимости наблюдаемой константы от концентрации воды (рис. 11) – $k_{1\text{эфф}}$ рассчитывались по отсекаемым отрезкам на оси ординат, $k_{2\text{эфф}}$ – по тангенсам углов наклона прямой. В таблице представлены значения эффективных констант и термодинамические параметры реакций при 298 К.

Таблица. Значения эффективных констант и термодинамических величин для в реакции фосфазена с N- оксидами пиридина¹(298К)

	$k_{1\text{эфф}}$	$k_{2\text{эфф}}$	Термодинамические параметры	
1	0,0220±0,0002	3,1825±0,0276	$\Delta H_1^\ddagger = 19,59 \pm 0,63$ кДж/моль $\Delta S_1^\ddagger = -210,66 \pm 0,05$ Дж/моль·К $\Delta G_1^\ddagger = 82,37 \pm 0,63$ кДж/моль	$\Delta H_2^\ddagger = 14,82 \pm 0,78$ кДж/моль $\Delta S_2^\ddagger = -185,35 \pm 0,07$ Дж/моль·К $\Delta G_2^\ddagger = 70,05 \pm 0,78$ кДж/моль
2	0,5544±0,0058	17,487±0,363	$\Delta H_1^\ddagger = 15,25 \pm 1,08$ кДж/моль $\Delta S_1^\ddagger = -206,75 \pm 0,09$ Дж/моль·К $\Delta G_1^\ddagger = 74,38 \pm 1,08$ кДж/моль	$\Delta H_2^\ddagger = 10,62 \pm 1,8$ кДж/моль $\Delta S_2^\ddagger = -186,64 \pm 0,17$ Дж/моль·К $\Delta G_2^\ddagger = 65,84 \pm 1,8$ кДж/моль
3	10,636±0,420	278,55±4,91	$\Delta H_1^\ddagger = 12,62 \pm 1,42$ кДж/моль $\Delta S_1^\ddagger = -182,72 \pm 0,33$ Дж/моль·К $\Delta G_1^\ddagger = 67,07 \pm 1,42$ кДж/моль	$\Delta H_2^\ddagger = 9,68 \pm 1,21$ кДж/моль $\Delta S_2^\ddagger = -165,37 \pm 0,15$ Дж/моль·К $\Delta G_2^\ddagger = 58,96 \pm 1,21$ кДж/моль

¹ 1-РyO; 2 - 4-СН₃РyO; 3 - 4-ОСН₃РyO

Из анализа термодинамических параметров реакций фосфазена с гетероароматическими N-оксидами следует, что энтальпия активации некаталитического потока солеобразования симбатно изменяется с основностью N-оксидов. Однако, зависимость ΔH^\ddagger некаталитического потока изменяется нелинейно от величины рК_a N-оксидов. Энтальпия активации каталитического потока уменьшается при переходе от наименее основного N-оксида пиридина к более основному N-оксиду 4-метилпири-

дина и затем остается практически постоянной в реакции с наиболее основным N-оксидом 4-метоксипиридином. Наиболее упорядоченное переходное состояние в соответствии с данными изменения энтропии активации некаталитического потока наблюдается в случае наименее основного N-оксида пиридина. С увеличением основности производных N-оксидов пиридина значение ΔS^\ddagger увеличивается, и наименее упорядоченное переходное состояние наблюдается в случае наиболее основного N-оксида 4-метоксипиридина в исследуемом ряду.

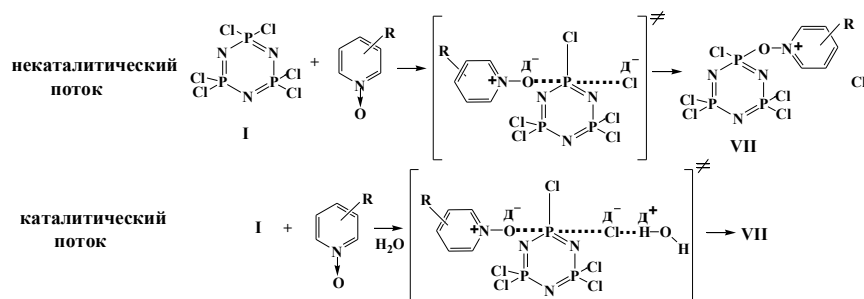
Для каталитического потока солеобразования отмечается уменьшение энтальпии активации при переходе от N-оксида пиридина к N-оксиду 4-метилпиридина и дальнейшее сохранение значения ΔH^\ddagger в реакции с N-оксидом 4-метоксипиридином.

Энтропия активации в реакциях с N-оксидами пиридина и 4-метилпиридина практически одинаковы. Что же касается реакции с N-оксидом 4-метоксипиридина, то здесь наблюдается увеличение ΔS^\ddagger примерно на 20 Дж/моль·К. Наиболее упорядоченное переходное состояние так же характерно для наименее основного N-оксида.

Энергия активации Гиббса некаталитического и каталитического потоков солеобразования в отличие от ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger , находится в линейной зависимости от значений pK_a исследуемых гетероароматических N-оксидов. Такое поведение термодинамических параметров позволяет внести некоторые уточнения в предложенный наиболее вероятный механизм. С изменением основности N-оксидов, по-видимому, наблюдается появление некоторой несинхронности в замещении, когда уходящая группа опережает внедрение нуклеофила. Поэтому энтропия активации наиболее основного N-оксида характеризуется более высоким значением.

Несколько близкие значения ΔH^\ddagger для более основных оксидов может быть связано с тем, что увеличение основности приводит к большему смещению равновесия во взаимодействии N-оксида с водой. При атаке более основным N-оксидом необходима дополнительная энергия для его дегидратации. Уменьшение ΔH^\ddagger при возрастании основности и необходимость энергии для его дегидратации приводит к незначительному изменению энтальпии активации для основных N-оксидов как в некаталитической, так и в каталитическом потоках.

На основании полученных экспериментальных данных в наиболее общем виде, механизм каталитического и некаталитического потоков солеобразования может быть представлен следующей схемой:



Выводы

1. Установлен механизм реакции гидролиза гексахлорциклотрифосфазатриена в присутствии третичных алифатических аминов. Гидролиз описывается в рамках основного катализа третичными аминами. Замещение галогена в гексахлорциклотрифосфазатриене протекает по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения.
2. В синтетическом варианте исследован гидролиз гексахлорциклотрифосфазатриена с участием гетероароматических N-оксидов. Установлена роль "ониевых" солей фосфазена, как промежуточных продуктов гидролиза фосфонитрилхлоридов с участием N-оксидов.
3. Исследованы кинетические и термодинамические закономерности гидролиза гексахлорциклотрифосфазатриена в присутствии гетероароматических N-оксидов. Установлено, что скорость определяющей стадией, является солеобразование, а в целом гидролиз в присутствии N-оксидов протекает по нуклеофильному механизму катализа.
4. Процесс солеобразования между фосфазеном и гетероароматическими N-оксидами протекает по двум потокам – некаталитическому и при каталитическом участии воды. Вода за счет образования водородной связи стабилизирует в переходном состоянии уходящую группу.

Список работ, опубликованных по материалам диссертации:

1. Вапиров В. В., Зайцев Д. О. Кинетические закономерности гидролиза гексахлорциклотрифосфазатриена в водном ацетонитриле в присутствии триэтиламина. // ЖОХ. 2006. Т.67. Вып 8. С. 1282-1285.
2. Вапиров В.В., Зайцев Д. О. Кинетические закономерности гидролиза гексахлорциклотрифосфазатриена в неводной среде в присутствии трибутиламина. Деп. в ВИНТИ 12.05.2006, N 643-B2006
3. Вапиров В. В., Зайцев Д. О. Механизм гидролиза циклических фосфонитрилхлоридов в присутствии органических оснований. // Материалы Междунар. конфер. "Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности". СПб. 2006, с. 148-150.
4. Вапиров В. В., Шумейко А.Е., Зайцев Д. О. Реакционная способность циклических фосфонитрилгалогенидов. // Материалы Междунар. конфер. "Теоретическая и экспериментальная химия". Караганда. 2006, с 9-13.