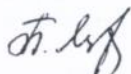


ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

МИРНА ТЕТЯНА ЮРІЇВНА



**РІВНОВАЖНІ ТА ТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ
РОЗЧИНІВ СОЛЕЙ МОНОТІОКИСЛОТ ФОСФОРУ
В НЕВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ**

02.00.04 - фізична хімія

А в т о р е ф е р а т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків - 1996

АВ 34.368

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00760125 (L)

Дисертація є рукописом

Роботу виконано у Харківському державному університеті

Науковий керівник -

кандидат хімічних наук, доцент

Подольанко Віра Опанасівна

Офіційні опоненти -

доктор хімічних наук, професор

Торяник Олександр Іванович,

Харківська державна академія

технології та організації харчування

доктор хімічних наук, професор

Чумак Віталій Лукич,

Київський політехнічний інститут

Провідна установа -

Українська інженерно-педагогічна

академія, м. Харків

Захист відбудеться " 12 " квітня 1996 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої Вченої ради Д 02.02.14 в Харківському державному університеті (310077, м. Харків, пл. Свободи, 4, ауд. 7-80).

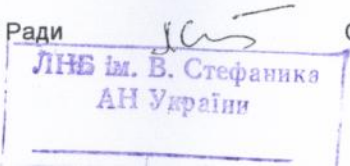
З дисертацією можна ознайомитися в Центральній науковій бібліотеці ХДУ.

Автореферат розісланий "11" березня 1996 р.

Вчений секретар

спеціалізованої Вченої Ради

Слета Л.А.



Актуальність роботи. Безліч процесів та складність взаємодій, що мають місце в розчинах, є причиною відсутності до нинішнього часу загальної теорії розчинів. Проблема вивчення розчинів електролітів в неводних розчинниках цікава і складна, тому що властивості розчинів електролітів відображують міжчасткові взаємодії в цих системах, а сьогочасний рівень розвитку теорії не дозволяє апріорно передбачити властивості електролітичних систем. Тому, незважаючи на численні дослідження розчинів електролітів, залишається актуальною задача розширення кола об'єктів досліджень з метою одержання часткових узагальнень і встановлення емпіричних та напівемпіричних залежностей та кореляцій між властивостями розчинів та їх компонентів.

Об'єкти дослідження - солі моногідроксидів фосфору. Питання подвійної (двоїстої) реакційної здатності цих електролітів є актуальними у фізичній органічній хімії, оскільки мають відношення до пошуків та синтезу нових екологічно-безпечних засобів захисту сільськогосподарських культур від шкідників та хвороб.

Робота виконана відповідно до Координаційного плану НДР НАН України (шифр №2.6.3.1 IP, №0160139063) і відповідно до договору про співробітництво з лабораторією тіофосфорорганічних сполук ІНЕОС А.М.Несміянова РАН по вивченню двоїстої реакційної здатності солей моногідроксидів фосфору.

Мета та задачі роботи - встановлення закономірностей впливу властивостей та природи компонентів на фізико-хімічні властивості розчинів солей моногідроксидів фосфору в індивідуальних та змішаних неводних розчинниках; встановлення кореляції між властивостями розчинів електролітів із даних кондуктометрії та віскозіметрії.

До задачі дослідження входило одержання інформації про стан електроліту в розчинах і міжчасткові взаємодії в них в залежності від фізико-хімічних властивостей, структури розчинника, температури, а також властивостей та будови іонів електролітів.

Наукова новизна. Одержані нові дані про концентраційну залежність електричної провідності солей ряду моногідроксидів фосфору (МТКФ) в апротонних (диметилформамід (ДМФ), диметилацетамід (ДМА), гексаметилфосфортриамід (ГМФТА)), та протолітичному (етанол) розчинниках в інтервалі температур 278-338 К;

- для розчинів солей МТКФ вперше розраховані граничні молярні електричні провідності (λ_0), константи дисоціації (K_D), ступінь електролітичної дисоціації (α), граничні іонні електричні провідності ($\lambda_{0,i}$), радіуси сольватованих іонів (R_s);

- вперше одержані дані по концентраційній залежності в'язкості цих систем в інтервалі температур 278-318 К, розраховані коефіцієнти А і В рівняння Джонса-Дола, іонні складові коефіцієнту В (В_і);

- встановлена кореляція між силою, природою та будовою електроліту, а також властивостями та будовою самого розчинника;

- зроблено висновок про неоднаковий характер сольватації іонів лужних металів, тетраалкіламонійних (ТАА) іонів та аніонів МТКФ; встановлено, що інформація про міжчасткові взаємодії, одержана з віскозиметричних та кондуктометричних даних добре погоджується між собою.

Практична цінність Одержані експериментальні дані дозволяють пояснити деякі особливості механізму двоїстого реагування солей МТКФ, що дозволяє керувати напрямом реакцій алкілування цих сполук та одержувати продукти, які можуть бути використані як інсектоакарициди та лікарські препарати. Результати досліджень впроваджені в ІНЕОС РАН при вивченні двоїстої реакційної здатності солей МТКФ. Дані по електричній провідності відзначаються високою точністю та достовірністю, частина з них атестована як Рекомендовані довідкові дані (РДД). Одержані в роботі результати можна використовувати як первинні дані для експериментальної перевірки різних теоретичних положень, для поглиблення сучасних уявлень про міжчасткові взаємодії в неводних розчинах електролітів, для розрахунку хімічних рівноваг, в галузі органічного синтезу та вивчення реакційної здатності фосфорорганічних сполук.

Публікація та апробація роботи Основний зміст дисертації опубліковано в 10 друкованих роботах. Матеріали дисертації було апробовано на I Всесоюзній конференції "Химия и применение неводных растворов" (м. Іваново, 1986), IV Всесоюзній нараді "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" (м. Іваново, 1989), III Російській конференції "Химия и применение неводных растворов" (м. Іваново, 1993), 9 Міжнародному симпозиумі з хімії фосфору (м. С.Петербург, 1993), IV Міжнародній конференції "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" (м.Іваново, 1995).

Особистий внесок автора полягає в отриманні наукових результатів, приведених в дисертації, виконанні експерименту та математичній обробці даних, проведенні порівняльного аналізу одержаних даних з літературними, участі в обговоренні результатів та формулюванні висновків та обґрунтувань.

До захисту виносяться такі основні результати та положення:

1. Залежність електропровідності та дисоціації солей МТКФ як від фізико-хімічних властивостей розчинника, так і від властивостей і будови іонів.

2. Виявлення різного механізму сольватації катіонів лужних металів, ТАА іонів та аніонів МТКФ.

3. Залежність констант дисоціації солей МТКФ від донорних властивостей замісника біля атому фосфору.

4. Обґрунтування можливості використання змішаних розчинників для вивчення двоїстого реагування тіофосфорорганічних сполук.

5. Адекватний взаємодоповнюючий опис властивостей розчинів солей МТКФ із даних кондуктометричних та віскозиметричних досліджень.

Структура та об'єм роботи Дисертація складається з вступу, 4 глав, підсумків роботи, списку літератури, додатку. Робота містить 19 таблиць, 23 рисунок. Загальний об'єм дисертації 172 сторінки, в тому числі 25 сторінок додатку. Бібліографія нараховує 199 найменувань. В I главі приведений літературний огляд сучасних уявлень про вплив різних факторів на транспортні та рівноважні процеси в електролітних розчинах. В II главі наведено опис об'єктів дослідження, методики експерименту. III глава присвячена обговоренню результатів кондуктометричного дослідження дисоціації електролітів в індивідуальних та змішаному розчинниках. В IV главі обговорено результати віскозиметричного дослідження розчинів електролітів, міжчасткові взаємодії у вивчених системах. У додатку наведено основний цифровий матеріал, отриманий в роботі.

Основний зміст роботи

В роботі виміряна електропровідність 13 солей МТКФ, в ДМФ, ДМА, ГМФТА та етанолі та диетилтіофосфату калію в змішаному розчиннику ГМФТА-гексан в інтервалі концентрації електроліту $1 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ та температур 278-338 К, а також в'язкість розчинів солей диетилтіофосфорної кислоти в ДМФ та ГМФТА-в інтервалі концентрацій $1 \cdot 10^{-3}$ - $9 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ та температур 278-318 К. Підготовку об'єктів дослідження проводили згідно методик, наведених в літературі. Розчини готували гравіметричним методом. Термостатування здійснювали в рідинних термостатах з точністю ± 0.02 К. Електропровідність розчинів вимірювали в ячейках з платиновими електродами за допомогою мосту перемінного струму Р5021 та Р5083 з урахуванням частотної залежності опору розчину при вимірюваннях в ячейках з гладкими платиновими електродами. Густина вимірювали пікнометричним методом, в'язкість - у віскозиметрах Оствальда закритого типу. Точність визначення в'язкості 0.5-1%. Підсумкова погрішність визначення λ_0 0.6%. Розрахунок λ_0 та pK_0 проводили за методом Шедловського.

Електролітами були солі лужних металів та ТАА солі МТКФ: диетилтіофосфати (EtO)₂PSOM, де М - Li, Na, K, [N(Me)₄], [N(Bu)₄]; О-етилметилтіофосфонати (Me)(EtO)PSOM, де М - Na, K, [N(Me)₄], а також калієві солі МТКФ: дибутилтіофосфорної (BuO)₂PSOK, дифенілтіофосфорної

$(\text{PhO})_2\text{PSOK}$, O -етилфенілфосфонової $(\text{Ph})(\text{EtO})\text{PSOK}$, дифенілтіофосфінової $(\text{Ph})_2\text{PSOK}$, дитретбутилтіофосфінової $(t\text{-Bu})_2\text{PSOK}$.

Згідно з літературними даними це - іонні сполуки з деякою часткою ковалентності та мезомерним розподілом заряду між атомами кисню, фосфору та сірки, які виявляють типову для амбідентних сполук двоїсту реакційну здатність:



де A, B - радикали. Хоча у більшості випадків при алкілюванні спостерігається утворення S -ефірів, знайдені умови, коли поряд з S -ефірами утворюються і O -ефіри. Ці сполуки використовуються при вивченні метаболізму та механізму дії екологічно безпечних інсектоакарицидів. Вивчення факторів, які впливають на напрям алкілювання, показало, що важливу роль відіграє стан солі в розчині: у вигляді іонів, іонних пар або більш складних агрегатів. Тому питання про дисоціацію солей тіокислот фосфору має важливе значення для розуміння двоїстого реагування та для спрямованого синтезу тих або інших фосфорорганічних продуктів. Питання про стан електроліту в розчині вирішувалось шляхом вивчення дисоціації солей кондуктометричним методом, що дозволяє дати кількісну оцінку стану електроліту в розчині. Викликає інтерес вивчення можливості проведення аналогічних реакцій у змішаних розчинниках, що дозволить розширити коло реакційних середовищ та замінити дорогі розчинники при вивченні реакційної здатності таких солей.

Електрична провідність та дисоціація солей МТКФ в індивідуальних розчинниках.

На рис. 1а наведена типова залежність молярної електропровідності від концентрації. В усіх розчинниках λ збільшується з розведенням, але в ГМФТА та етанолі ці зміни менш значні, ніж в ДМФ та ДМА. Для ТАА солей (рис. 1б) електропровідність змінюється несуттєво в усіх розчинниках, що підтверджується високими значеннями α в цих системах.

З даних по концентраційній залежності електропровідності розраховані λ_0 та pK_b . Зростання λ_0 в ряду ГМФТА-етанол-ДМА-ДМФ для всіх електролітів зумовлене переважно впливом температури на фізико-хімічні властивості розчинників.

З метою одержання кількісних характеристик сольватації іонів із λ_0 були розраховані граничні іони електропровідності $\lambda_{0,i}$ для всіх іонів, а потім обчислені радіуси сольватованих іонів та числа сольватації. Радіуси сольватованих катіонів в усіх розчинниках зменшуються від літію до калію, що добре погоджується з літературними даними. Таким же чином змінюються і числа сольватації. Порівнюючи температурну залежність чисел сольватації в різних розчинниках, треба відмітити, що в амідах числа сольватації трохи зростають

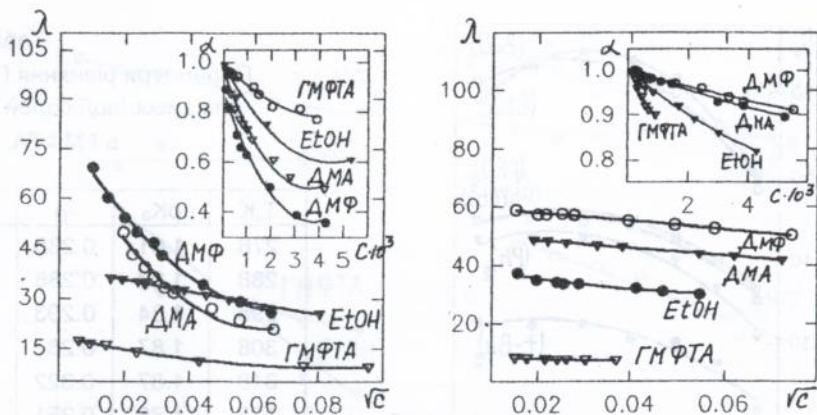


Рис.1. Залежність $\lambda \cdot \sqrt{C}$ та α -С диетилтіофосфатів калію (а) та тетрабутиламмонію (б) в різних розчинниках.

із збільшенням температури, тоді як в етанолі - зменшуються. Причиною цього може бути різна природа зв'язку в самоасоціатах розчинників. Особливості будови ТАА іонів такі, що фізична модель Стокса може бути використана для них обмежено. Хоча ці іони мають симетричну просторову будову, їх неможна вважати сферою з рівномірно розподіленим зарядом по поверхні. Крім того, завдяки наявності вуглеводневих радикалів різної довжини є велика можливість проявлення сольвофобної сольватації, яка характерна в більшій мірі для тетрабутиламмоній-іона, чим для тетраметиламмоній-іона. Збільшення здатності до сольвофобної взаємодії в ряду ДМФ-ДМА-ГМФТА приводить до того, що $(Me)_4N^+$ практично не сольватований в ДМФ та ДМА, а в ГМФТА - сольватований, але в меншій мірі, ніж $(Bu)_4N^+$. Для етанолу такий тип взаємодій не характерний, тому числа сольватації цих іонів в ньому зменшуються із зростанням кристалографічного радіусу.

Для визначення характеристик сольватації аніонів в ГМФТА був проведений розрахунок просторової конфігурації аніонів методом молекулярної механіки за програмою PC MODEL. Були встановлені просторові конфігурації аніонів, визначена довжина зв'язків в них. Форма цих аніонів далека від сферичної, тому обчислити радіуси сольватованих аніонів та числа сольватації неможливо. Але можлива інтерпретація рухливостей аніонів відповідно до їх розмірів та будови. Найменші розміри та найбільшу рухливість має диетилтіофосфат-іон. Іони, які мають в своєму складі фенільну групу, близькі за розмірами, їх рухливість практично однакова. Крім того, при сольватації аніонів молекулами ГМФТА мають місце стеричні утруднення, особливо значні для іонів, маючих фенільну групу. Тому найбільш імовірна сольватація

Таблиця 1

Параметри рівняння Гамета
для дисоціації солей МТКФ
в ГМФТА.

T, K	pK ₀	-ρ	г
278	1.81	0.285	0.83
288	1.82	0.288	0.84
298	1.84	0.293	0.85
308	1.87	0.287	0.85
318	1.87	0.322	0.89
328	1.86	0.351	0.91
338	1.90	0.342	0.89

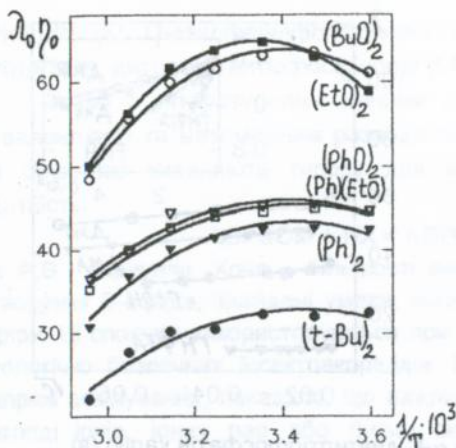


Рис.2. Залежність $\lambda_0 \gamma_0 - 1/T$ для
калієвих солей МТКФ в ГМФТА.

найменшого за розмірами діетилтіофосфат-іону, що може бути проілюстровано залежністю добутку Вальдена-Писаржевського від оберненої температури (рис. 2). Значення цієї величини близьке для іонів, які мало відрізняються за розмірами і мають у своєму складі фенільну групу, а також для діетилтіофосфат- та дибутилтіофосфат-іонів, що, можливо, обумовлено не стільки сольватацією, скільки подібним характером руху іону в рідині.

У вивченому температурному інтервалі всі електроліти можна вважати електролітами середньої сили. До одержаних в даній роботі K_D калієвих солей МТКФ може бути застосовано рівняння Гамета, яке дає кількісну оцінку впливу замісників біля атому фосфору на силу електролітів:

$$pK = pK_0 - \rho \Sigma \sigma^{\oplus},$$

де pK та pK_0 показники констант рівноваг заміщеної та незаміщеної форми, ρ -константа, характерна для даної реакції, яка є мірою чутливості цієї реакції до заміни замісників, $\Sigma \sigma^{\oplus}$ - константи замісників. Одержані результати свідчать про закономірну зміну сили електроліту із збільшенням електрондонорних властивостей замісників біля атома фосфору.

Дисоціація солей діетилтіофосфорної кислоти добре узгоджується з донорними числами розчинників і зменшується в ряду ГМФТА-ДМА-ДМФ. Дисоціація О-етилметилтіофосфонатів лужних металів змінюється протилежним чином. Причиною такого явища є різні механізми сольватації катіонів та аніонів, а також різна сольватуюча здібність розчинників. Різниця в силі електролітів, які мають однаковий катіон, при переході від одного аміду до іншого зумовлена різною силою взаємодії аніонів з молекулами розчинників.

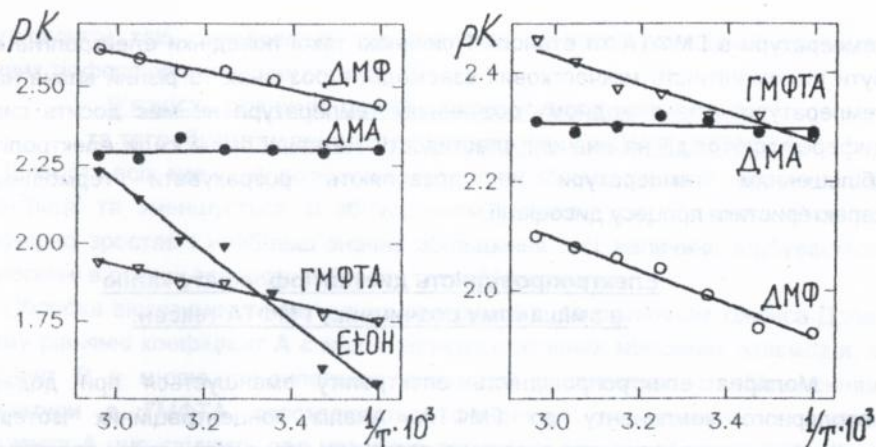


Рис. 3. Залежність $pK_D - 1/T$ для $(EtO)_2PSONa$ (а) і $(Me)(EtO)PSONa$ (б) в різних розчинниках

Будова аніонів О-етилметилтіофосфонової та диетилтіофосфорної кислот така, що необхідно брати до уваги можливість не тільки іон-дипольної взаємодії, але і сольвофобної взаємодії з молекулами розчинників. Дисоціація солей лужних металів О-етилметилтіофосфонової кислоти зменшується в ряду ДМФ-ДМА-ГМФТА. Невеликий заряд та несиметрична будова аніону зменшує імовірність утворення сольватних комплексів завдяки іон-дипольній взаємодії в усіх розчинниках. Для О-етилметилтіофосфонат-іону сольвофобна сольватація мало імовірна навіть у ГМФТА. Проте така взаємодія може реалізовуватись з диетилтіофосфат-іоном. Тому сила диетилтіофосфатів в ГМФТА вища, ніж О-етилметилтіофосфонатів з однаковими катіонами. Оскільки ДМФ та ДМА мало схильні до сольвофобної взаємодії з іонами, домінуючим в процесі утворення сольватних комплексів з молекулами цих розчинників буде іон-дипольна взаємодія, яка більш значна для меншого за розміром іону. Цим можна пояснити більш високі значення pK_D для диетилтіофосфатів лужних металів в порівнянні з О-етилметилтіофосфонатами.

Етанол є розчинником іншої хімічної природи, ніж аміди, який утворює комплекси з катіонами в основному завдяки іон-дипольній взаємодії, а з аніонами через утворення водневих зв'язків. Очевидно, такі особливості етанолу є причиною значної дисоціації диетилтіофосфатів в цьому розчиннику.

Збільшення асоціації ТАА солей в ряду ДМФ-ДМА-ГМФТА є в першу чергу наслідком зменшення діелектричної проникності розчинників і менш значними сольватаційними взаємодіями.

Температурна залежність pK_D аналогічна для всіх вивчених систем: вона практично постійна в ДМФ та ДМА і трохи зменшується із зростанням

температури в ГМФТА та етанолі. Причиною такої поведінки електролітів може бути різноманітність міжчасткових взаємодій в розчинах та різний вплив на них температури. Але в жодному розчиннику температура не має досить сильної диференціюючої дії на вивчені властивості. Незначні зміни сили електролітів із збільшенням температури не дозволяють розрахувати термодинамічні характеристики процесу дисоціації.

Електропровідність диетилтіофосфату калію в змішаному розчиннику ГМФТА-гексан.

Молярна електропровідність електроліту зменшується при додаванні неполярного компоненту до ГМФТА. Аналіз концентраційних ізотерм в логарифмічних координатах вказує на практичну незмінність стану електроліту у вивченному температурному та концентраційному інтервалі, оскільки ці ізотерми лінійні. З концентраційної залежності електропровідності обчислені значення λ_0 та K_D . λ_0 збільшується із зростанням температури та проходить через максимум при збільшенні вмісту гексану в змішаному розчиннику, що пояснюється впливом в'язкості розчинника, значення якої зменшуються при додаванні гексану. Незначне зменшення λ_0 при малому вмісті гексану зумовлене збільшенням сольватації електроліта у зв'язку з руйнуванням самоасоціатів ГМФТА. Добуток Вальдена-Писаржевського плавно спадає із зростанням мольної доли гексану. Більш різке зменшення цієї величини в сумішах з низькими діелектричними проникностями зумовлене збільшенням діелектричного тертя в системі.

Посилення асоціації електроліту із зростанням вмісту гексану пов'язано перед усім із зменшенням діелектричної проникності. Оскільки при додаванні незначної кількості гексану спостерігається руйнування самоасоціатів ГМФТА, незначна зміна pK_D електроліту в сумішах з великим вмістом ГМФТА пов'язана з сольватацією електроліту молекулами цього компоненту. Термодинамічні параметри дисоціації ΔH_D^0 та ΔS_D^0 негативні. ΔH_D^0 із зміною складу розчинника змінюється незначно, провідну роль в процесі дисоціації відіграє ентропійний фактор. Залежність ентропійного фактору від складу змішаного розчинника декілька зменшується при вмісті гексану більше 0.35 N(C₆H₁₄), оскільки зростає частка асоційованих молекул електроліту та неасоційованих молекул ГМФТА.

Таким чином, у вивченій системі на властивості електроліту головним чином впливають макроскопічні властивості середовища - в'язкість, діелектрична проникність, а також асоціативно-дисоціативні процеси в самому розчиннику. Монотонний характер зміни електропровідності та дисоціації вивченого електроліту в сумішах, збагачених ГМФТА, як і одержані раніше дані про дисоціацію диетилтіофосфату натрію в цій же системі, дозволяють

рекомендувати такі середовища для вивчення двоїстої реакційної здатності вивчених тіофосфорорганічних сполук.

В'язкість розчинів солей диетилтіофосфорної кислоти та тетрабутиламонію тетрафенілборату в ДМФ та ГМФТА.

В'язкість всіх вивчених розчинів електролітів збільшується із зростанням їх концентрації та зменшується зі збільшенням температури. Відносна в'язкість закономірно зростає і найбільш значне збільшення цієї величини відбувається при внесенні в розчин тетрафенілборату тетрабутиламонію.

Обробка віскозиметричних даних проводилась за рівнянням Джонса-Дола. В цьому рівнянні коефіцієнт **A** є мірою електростатичних міжіонних взаємодій, а коефіцієнт **B** є мірою іон-дипольних взаємодій в розчинах. Із збільшенням температури в ГМФТА спостерігається тенденція до деякого зростання коефіцієнта **A**, що свідчить про незначне посилення іон-іонної взаємодії. ρ_{D} в цих системах декілька збільшується із зростанням температури. В ДМФ коефіцієнт **A** у вивченому температурному інтервалі практично не змінюється, як і ρ_{D} цих систем.

Зменшення коефіцієнту **B** із зростанням радіусу катіону більш чітко простежується в ГМФТА. Високі значення **B** для диетилтіофосфату тетрабутиламонію та тетрафенілборату тетрабутиламонію можуть бути непрямим доказом сольвофобних взаємодій цих електролітів з розчинником.

Температурні залежності **B** та ρ_{D} в ГМФТА аналогічні: із зростанням температури значення **B** зменшуються, що свідчить про ослаблення іон-дипольної взаємодії, та приводить до зменшення дисоціації електролітів. В ДМФ **B** та ρ_{D} практично не залежать від температури.

Таким чином, при розгляданні іон-іонної взаємодії спостерігається добра відповідність результатів віскозиметричного та кондуктометричного досліджень.

З експериментальних величин **B** були визначені іонні коефіцієнти V_i для всіх вивчених іонів на підставі припущення

$$V(\text{Bu}_4\text{N}^+)/V(\text{BPh}_4^-) = [R(\text{Bu}_4\text{N}^+)]^3 / [R(\text{BPh}_4^-)]^3,$$

значення яких наведено в таблиці 2.

У ДМФ V_i близькі за значеннями для іонів лужних металів (≈ 0.7) та великих іонів Bu_4N^+ і BPh_4^- (≈ 1.0). Ці значення практично не залежать від температури. В ГМФТА величини V_i для іонів лужних металів зменшуються від літію до калію, що добре погоджується з розмірами та поляризуючою здібністю іонів. Більш високе значення V_i для великих багатоатомних катіонів може бути наслідком сольвофобних взаємодій з молекулами розчинника. ГМФТА здатний сольватувати як катіони, так і великі аніони, котрі легко поляризуються, чим можна пояснити більш високі значення V_i для диетилтіофосфат-іону в цьому розчиннику в порівнянні з ДМФ.

Коефіцієнти V_i для різних іонів в ДМФ та ГМФТА.

Іони	ДМФ					ГМФТА				
	278	288	298	308	318	278	288	298	308	318
Li^+	-	-	-	-	-	1.34	1.27	1.25	1.21	1.20
Na^+	0.65	0.67	0.69	0.68	0.75	1.16	1.14	1.12	1.06	1.00
K^+	0.64	0.64	0.65	0.64	0.68	0.97	1.04	0.99	0.99	1.02
$(Bu_4N)^+$	0.88	0.89	0.88	0.88	0.89	1.36	1.33	1.30	1.27	1.23
$(Ph_4B)^+$	1.04	1.03	1.04	1.04	1.03	1.68	1.63	1.60	1.57	1.51
$[(EtO)_2PSO]^-$	0.12	0.11	0.10	0.10	0.07	0.47	0.38	0.27	0.23	0.19

Континуальна теорія Хабарда-Онзагера, використана для в'язкості розчинів електролітів, дозволяє визначити вплив форми та розмірів іонів (ейнштейнівська складова V_E), а також орієнтаційних взаємодій та зміни структури розчинника на V_i . Для іонів лужних металів величини V_E незначні, для них V_i в основному визначається структурною та орієнтаційною складовими, що є наслідком сильної поляризаційної дії цих іонів. Для великих багатоатомних іонів ейнштейнівська та структурна складові вносять приблизно рівні внески в V_i . Таке співвідношення складових коефіцієнту V_i дозволяє зробити висновок, що всі вивчені в роботі іони виявляють укріплюючу дію на структуру розчинників.

Таким чином, встановлені в роботі закономірності зміни властивостей розчинів електролітів в залежності від природи іонів, властивостей, структури розчинників та температури вивчені методом кондуктометрії добре погоджуються з результатами віскозиметричного дослідження цих систем. Дослідження властивостей розчинів електролітів цими двома методами дозволяє більш повно уявити картину міжчастинкових взаємодій у розчинах.

Підсумки роботи

1. Вивчена електропровідність п'яти солей диетилтіофосфорної кислоти в N,N-заміщених амідах та етанолі, чотирьох солей О-етилметил-тіофосфонової кислоти в названих амідах, шести калієвих солей різних МТКФ в ГМФТА, а також диетилтіофосфату калію в бінарному розчиннику ГМФТА-гексан в інтервалі температур 278-338 К.

2. Одержані нові дані з λ_0 і K_D вивчених солей, які є електролітами середньої сили у вищеназваних розчинниках. Встановлено, що для калієвих солей різних МТКФ спостерігається лінійна залежність ρK_D від електронодонорних властивостей замісників біля атому фосфору в ГМФТА

3. Обчислені $\lambda_{0,i}$, радіуси сольватованих іонів, числа сольватації катіонів в інтервалі температур 278-338 К в ДМФ, ДМА, ГМФТА та етанолі. Встановлено різний механізм сольватації катіонів лужних металів та іонів ТАА.

5. Методами молекулярної механіки визначена просторова конфігурація та ефективні розміри аніонів МТКФ. Показно, що рухливості іонів визначаються як просторовою конфігурацією та ефективними розмірами, так і сольватаційною здатністю розчинників.

6. Температурна залежність λ_0 і K_D диетилтіофосфату калію в бінарному розчиннику ГМФТА-гексан залежить не тільки від макроскопічних параметрів (діелектричної проникності, в'язкості та ін.) але і від структури розчинника. Аналіз термодинамічних характеристик процесу дисоціації довів провідну роль ентропійного фактору в процесі дисоціації. Монотонна зміна вивчених властивостей в бінарному розчиннику дозволяє рекомендувати такі середовища для вивчення двоїстої реакційної здатності фосфорорганічних сполук.

7. Виміряна в'язкість розчинів солей диетилтіофосфорної кислоти в ДМФ та ГМФТА в інтервалі температур 278-318 К. Розраховані коефіцієнти А та В рівняння Джонса-Дола, його іонні (B_i), ейнштейнівські (B_E) та структурні і орієнтаційні (B_{str+or}) складові. Встановлено, що всі іони виявляють укріплюючу дію на структуру систем, причому, для іонів лужних металів провідну роль відіграє B_{str+or} , а для ТАА іонів значення B_E та B_{str+or} одного порядку. Диетилтіофосфат-іон більш сильно сольватований в ГМФТА ніж в ДМФ. Великі значення B_i для тетрабутиламоній-іону та для татрафенілборат-іону дозволяють припустити наявність сольвофобних взаємодій цих іонів з молекулами розчинника.

8. Виявлені в роботі закономірності зміни властивостей розчинів електролітів, вивчені методом кондуктометрії та віскозиметрії добре корелюють між собою, що дає можливість більш повно уявити міжчасткові взаємодії в розчинах електролітів.

9. Дані по електрохімічним властивостям розчинів електролітів частково атестовані як "Рекомендовані довідкові дані" та впроваджені при вивченні двоїстого реагування амбідентних систем в ІНЕОС РАН, м. Москва.

Основний зміст дисертації викладено в публікаціях

1. Подолянко В.А., Святская Т.Н., Мирная Т.Ю. Исследование температурной зависимости диссоциации диетилтиофосфата натрия в смесях этанола с гексаном методом электропроводности. // Электрохимия.- 1981.- Вып.6.- С. 927-930.

2. Подолянко В.А., Святская Т.Н., Мирная Т.Ю. Исследование свойств растворов натриевых солей тиокислот фосфора в неводных растворителях при различных температурах.//Тез. докл. I Всес. конф. "Химия и применение неводных растворов".-Иваново,1986.- С. 274.

3. Святская Т.Н., Подолянко В.А., Мирная Т.Ю. Влияние сольватации солей диэтилтиофосфорной кислоты на диссоциацию и электропроводность//Тез. докл. IV Всес. совещ. "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах".-Иваново, 1989.- С. 219.

4. Диссоциация и электропроводность солей диэтилтиофосфорной кислоты в гексаметилфосфортриамиде и диметилформамиде. /Мастрюкова Т.А., Подолянко В.А., Мирная Т.Ю. и др.//Тез. докл. II Всесоюзной конференции "Химия и применение неводных растворов".- Харьков, 1989.- С. 153.

5. Подолянко В.А., Святская Т.Н., Мирная Т.Ю. Молярная электропроводность диэтилтиофосфата натрия в смесях этанола с гексаном в диапазоне температур 278-318 К// Таблицы ГССД. № Р410-91.

6. Подолянко В.А., Мирная Т.Ю., Гужва А.А. Политермическое исследование диссоциации диэтилтиофосфата калия в смесях гексаметилфосфортриамида с гексаном.//Тез. докл. III Всес. конф. "Химия и применение неводных растворов". - Иваново, 1993.- С. 144.

7. Диссоциация и сольватация диэтилтиофосфатов щелочных металлов и тетраалкиламмониевых солей в апротонных растворителях.//Тез. докл. IX Междунар. симп. по химии фосфора.-СПб,1993.-С.66.

8. Вплив властивостей, структури розчинника і температури на дисоціацію диетилтіофосфатів натрію та калію в бінарному розчиннику гексаметилфосфортриамід-гексан.// В сб." Актуальні питання екології та охорони навколишнього середовища. Вип. 1. Харків, 1995.- С.97-100.

9. Подолянко В.А., Мирная Т.Ю., Мастрюкова Т.А., Калянова Р.М. Межчастичные взаимодействия в растворах солей диэтилтиофосфорной кислоты в гексаметилфосфортриамиде. //Тез. докл. VI Междунар. конф. "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". - Иваново, 1995. - С. .

10. Политермическое исследование диссоциации солей монотиокислот фосфора в гексаметилфосфортриамиде./Подолянко В.А., Мирная Т.Ю., Калянова Р.М. и др.// Ж. общ. химии. 1995.- № 11.- С.

Мирная Т.Ю. Равновесные и транспортные свойства растворов солей монотиокислот фосфора в неводных средах.

Диссертация - на правах рукописи - на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия, Харьковский государственный университет, Харьков, 1996.

Изучена электропроводность 14 солей щелочных металлов и тетраалкиламмонийных солей монотиокислот фосфора в ДМФ, ДМА, ГМФТА и этаноле и диэтилтиофосфата калия в смешанном растворителе ГМФТА-гексан при 278-338 К, а также вязкость растворов солей диэтилтиофосфорной кислоты в ДМФ и ГМФТА при 278-318 К. Получены значения предельной молярной электропроводности, констант диссоциации, радиусов сольватированных ионов, чисел сольватации, коэффициенты A, B, B_i уравнения Джонса-Дола, а также определены пространственные конфигурации и эффективные размеры анионов. Показан различный характер сольватации катионов щелочных металлов, ТАА катионов и анионов монотиокислот фосфора. Использование вискозиметрического и кондуктометрического методов исследования позволило получить более полные сведения о сольватации и межчастичных взаимодействиях в неводных растворах.

Ключові слова: розчини електролітів, електропровідність, дисоціація, сольватація, в'язкість розчинів електролітів, міжчасткові взаємодії, солі монотиокислот фосфору.

Mirnaya T.Y. Equilibrium and transport properties solutions of salts monophosphoric acids in nonaqueous mediums.

Cand.Sci.Chem.Thesis (manuscript) on physical chemistry (02.00.04), Kharkov State University, Kharkov, 1996.

Electrical conductance of 14 salts alkaly metals and TAA salts of monophosphoric acids in DMF, DMA, GMPTA and ethanol, potassium diethylthiophosphatin mixed solvent GMPTA-hexan at 278-338 K and viscosity of the solution of diethylthiophosphoric acid salts in DMF and GMFTA at 278-318 K have been studied. Values of limiting molar conductance, dissociation constants, radii of solvated ions, solvation numbers, A, B, B_i coefficients of Jons-Dole equation, configurations and effective parameters of anions have been evaluated. Different character of solvation of alkaly ions, TAA ions and anions have been shown. Using of two methods (conductometry and viscosity) allows to obtain more complete pattern about solvation and interparticles interections in nonaqueous solutions

АВ 34.368
АВ 34.368

Підписано до друку 06.03.1996.

Формат 60x84. Друк трафаретний. Ум. друк. арк. 1.0.

Тираж 80 пр. Заказ №357/96. Видавництво "КіПі-РІЗО",
310166, Харків, пр.Леніна, 17а. Тел. 45-21-33