

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

МИРНА ТЕТЯНА ЮРІВНА

**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



AB 35, 182

Дисертація є рукописом

Роботу виконано у Харківському державному університеті

Науковий керівник -

кандидат хімічних наук, доцент
Подолянко Віра Опанасівна

Офіційні опоненти -

доктор хімічних наук, професор
Торяник Олександр Іванович,
Харківська державна академія
технології та організації харчу-
вання

доктор хімічних наук, професор

Чумак Віталій Лукич,

Національна технічна академія
Київський політехнічний інститут

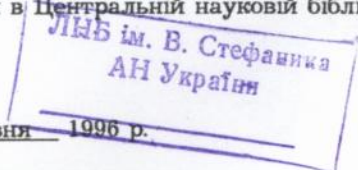
Провідна установа -

Українська інженерно-педагогічна
академія, м. Харків

Захист відбудеться "28" червня 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 "27" травня 1996 р.



Вчений секретар
спеціалізованої Вченої Ради

Слета Л.О.

Актуальність роботи. За останні роки в літературі з'являється все більше фактів, які свідчать про те, що в процесах органічного синтезу, які проходять за участю іонів, процеси сольватації виявляють суттєвий вплив не тільки на вихід продуктів, але і на механізм реакцій та на природу продуктів, що утворюються. Був встановлений суттєвий вплив розчинника на процеси алкілування солей моногіокислот фосфору (**МТКФ**). Значна кількість таких робіт була виконана М.І.Кабачником з співробітниками. В зв'язку з цим виникає проблема, досить нова як для теорії розчинів, так і для фізичної органічної хімії, про вплив сольватованого стану іонів на їх реакційну здатність.

Об'єкти дослідження - солі моногіокислот 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. В зв'язку з цим в роботі досліджено вплив розчинника на іонні процеси - дисоціацію та іонну міграцію солей лужних металів та тетраалкіламонію (**ТАА**) різних **МТКФ**. Для вирішення цих проблем найбільш доцільна кондуктометрична методика дослідження, яка дозволяє одержати значення констант дисоціації та граничних молярних електропровідностей, оскільки спектральні та потенціометричні методи або менш інформативні, або не можуть бути застосовані до таких об'єктів.

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

Мета та задачі роботи Встановлення закономірностей впливу міжчастинкових взаємодій на властивості розчинів солей моногіокислот фосфору в індивідуальних та змішаних неводних розчинниках.

До задачі дослідження входило експериментальне визначення електричної провідності та в'язкості розчинів електролітів в інтервалі температур 278-338 К, одержання інформації про стан електроліту в розчинах в залежності від фізико-хімічних властивостей, структури розчинника, температури, а також властивостей та будови іонів електролітів, питання сольватації окремих іонів і особливо аніонів моногіокислот фосфору, вплив сольватації на реакційну здатність солей **МТКФ**.

Наукова новизна. Методом молекулярної механіки визначена просторова будова та ефективні розміри аніонів **МТКФ**;

- встановлено, що аніони **МТКФ** сольватовані у вивчених розчинниках, причому ступінь сольватації аніонів, як і дисоціація солей цих

кислот залежить від електронодонорних властивостей замісників біля атома фосфору у вивчених аніонах;

- встановлений протилежний характер температурної зміни сольватації катіонів лужних металів та ТАА в амідах та етанолі, що добре корелює з термодинамічними характеристиками процесу іонної міграції;

- доведено, що структурно-динамічні характеристики сольватації іонів свідчать про укріплюючу дію іонів на структуру розчинника, яка зменшується при зростанні температури.

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. Результати досліджень впроваджені в ІНЕОС РАН при вивченні двоїстої реакційної здатності солей **МТКФ**. Дані з електричної 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 електrolітів, для розрахунку хімічних рівноваг, в галузі органічного синтезу та вивчення реакційної здатності фосфорорганічних сполук.

Публікації 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), VI Міжнародній конференції "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" (м. Іваново, 1995).

Особистий внесок автора полягає в отриманні наукових результатів, наведених 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. Висновок про просторову будову аніонів **МТКФ**, який полягає у визначенні їх просторової конфігурації, довжини зв'язків і значень валентних кутів та встановленні ступеня несферичності цих аніонів.

2. Взаємозв'язок термодинамічних характеристик процесу іонної міграції солей **МТКФ** та донорних властивостей замісників біля атома

фосфору в аніонах вивчених солей, який пояснюється характером універсальної специфічної сольватації.

3. Пояснення закономірності температурної зміни ступеня сольватації іонів вивчених електролітів, засноване на аналізі відносного впливу основності та молекулярної будови розчинників.

Структура та об'єм роботи Дисертація складається з вступу, 4 глав, підсумків роботи, списку літератури, додатку. Робота містить 25 таблиць, 17 рисунків. Загальний об'єм дисертації 170 сторінок, в тому числі 25 сторінок додатку. Бібліографія нараховує 199 найменувань. В I главі наведений 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, особливості міжчасткових взаємодій у вивчених системах. У додатку наведено основний числовий матеріал, отриманий в роботі.

Основний зміст роботи

В роботі виміряна електропровідність 13 солей **МТКФ**, в **N,N**-диметилформаїді (**ДМФ**), **N,N**-диметилацетаміді (**ДМА**), гексаметилфосфортриаміді (**ГМФТА**) та етанолі та діетилтіофосфату калію в змішаному розчиннику **ГМФТА**-гексан в інтервалі концентрації електроліту $1 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ та температури 278-338 К, а також в'язкість розчинів солей діетилтіофосфорної кислоти в **ДМФ** та **ГМФТА** в інтервалі концентрації $1 \cdot 10^{-3}$ - $9 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ та температури 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 мостів змінного струму Р5021 та Р5083 з урахуванням частотної залежності опору розчину при вимірюваннях в ячейках з гладенькими платиновими електродами. Густина вимірювали пікнометричним методом, в'язкість - у віскозиметрах Оствальда закритого типу. Точність визначення в'язкості 0.5-1%. Підсумкова похибка визначення λ_0 -0.6%. Розрахунок λ_0 та $\rho_{\text{КД}}$ проводили за методом Шедловського, а у змішаному розчиннику за методом середньосферичного наближення Ебелінга.

Електролітами були солі лужних металів та **ТАА** солі **МТКФ**: діетилтіофосфати **(EtO)₂PSOM**, де **M** - **Li, Na, K, [N(Me)₄], [N(Bu)₄]**; Оетилметилтіофосфонати **(Me)(EtO)PSOM**, де **M** - **Na, K, [N(Me)₄]**, а також калієві солі **МТКФ**: дибутилтіофосфорної **(BuO)₂PSOK**, дифеніл-

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

Згідно з літературними даними ці солі - 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 алкілуванні 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 алкілування, показало, що важливу роль відіграє стан солі в розчині: у вигляді іонів чи іонних пар. 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 амбідентної здатності таких солей.

Електрична провідність та дисоціація солей МТКФ в індивідуальних розчинниках

З даних про концентраційну залежність електропровідності розраховані λ_0 та ρK_D . 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 іонні електропровідності $\lambda_{0,i}$, а потім обчислені радіуси сольватованих іонів та числа сольватації за моделлю Стокса. Радіуси сольватованих катіонів в усіх розчинниках зменшуються від літію до калію, що добре погоджується з літературними даними, які в більшості випадків отримані при 298 К. Таким же чином змінюються і числа сольватації. Порівнюючи температурну залежність чисел сольватації у вивчених розчинниках, треба відмітити, що в амідах числа сольватації трохи зростають із збільшенням температури, тоді як в етанолі - зменшуються. Рідкі аміди характеризуються досить високим температурним коефіцієнтом діелектричної проникності, який у етанолу значно нижчий. Тому швидкість зниження діелектричної проникності у спирту така, що не перекриває збільшення енергії іон-дипольної взаємодії. Зав-

дяки цьому в етанолі відбувається зменшення чисел сольватації із зростанням температури. Особливості будови **ТАА** іонів такі, що фізична модель Стокса може бути використана для них обмежено. Хоча ці іони мають симетричну просторову будову, їх не можна вважати сферою з рівномірно розподіленим зарядом по поверхні. Крім того, завдяки наявності вуглеводневих радикалів різної довжини, виникає можливість проявлення сольвофобної сольватації, яка характерна в більшій мірі для тетрабутиламоній-іона, ніж для тетраметиламоній-іона.

Методом молекулярної механіки за програмою PC MODEL були встановлені просторові конфігурації аніонів, визначена довжина зв'язків в них. Встановлено, що всі вони мають тетраедричну конфігурацію, але завдяки вуглеводневим радикалам різної довжини та будови форма цих аніонів далека від сферичної, тому обчислення радіусів сольватованих аніонів та чисел сольватації було б некоректним. Але питання сольватації таких іонів та її природи становить значний інтерес, який має не тільки теоретичне, але і прикладне значення. Для вирішення питання про відносний ступінь сольватованості іонів взагалі, та аніонів моноіонокислот зокрема, були розраховані термодинамічні характеристики активації іонної міграції, які наведені в табл.1

Таблиця 1.

Термодинамічні характеристики активації іонної міграції для калієвих солей **МТКФ** в **ГМФТА**

Соль	$\Sigma\sigma^{\Phi}$	$\delta\Delta G^{\ddagger}_{\lambda}$	$\delta\Delta S^{\ddagger}_{\lambda}$	$\delta\Delta H^{\ddagger}_{\lambda}$
(PhO) ₂ PSOK	-0.12	3.96	-8.32	1.53
(EtO) ₂ PSOK	-0.42	3.13	-6.38	1.29
(Ph)(EtO) ₂ PSOK	-0.69	3.95	-10.42	0.77
(BuO) ₂ PSOK	-0.82	3.17	-18.10	0.53
(Ph) ₂ PSOK	-1.18	4.18	-15.92	-0.83
(t-Bu) ₂ PSOK	-3.10	4.87	-23.00	-1.96

Таблиця 2.

Параметри рівняння Гамета для дисоціації солей **МТКФ** в **ГМФТА**.

T, K	pK ₀	-ρ
278	1.81	0.285
288	1.82	0.288
298	1.84	0.293
306	1.87	0.287
318	1.87	0.322
328	1.86	0.351
338	1.90	0.342

З таблиці 1 видно, що основний внесок в інтегральні значення термодинамічних характеристик вносить в'язка течія. Ендотермічність $\delta\Delta H^{\ddagger}_{\lambda}$ свідчить, що аніони сольватовані, причому ступінь їх сольватації зменшується в міру зменшення величини $\Sigma\sigma^{\Phi}$, яка характеризує електронодонорні властивості замісників біля атома фосфору. Висока рухливість аніонів фосфінових кислот може бути обумовлена меншою сольватацією завдяки меншим ефективним зарядам на фосфорній триаді, що підтверджується, крім того, найменшими значеннями $\delta\Delta H^{\ddagger}_{\lambda}$. Звертає на

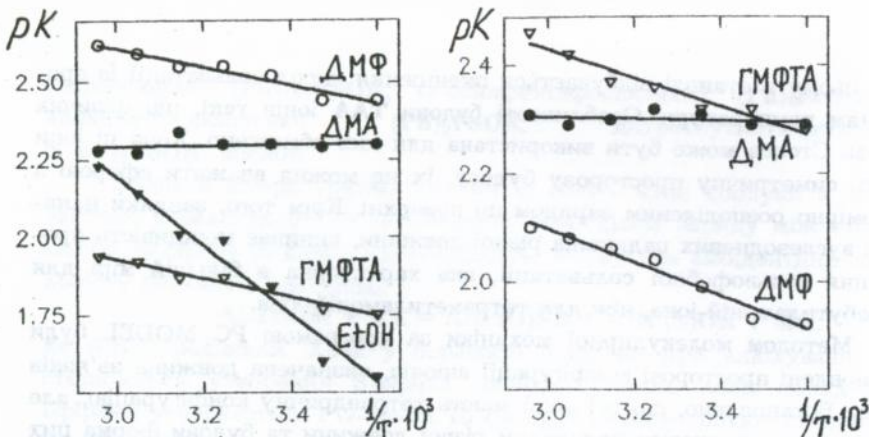


Рис. 1. Залежність $pK_D - 1/T$ для $(EtO)_2PSONa$ (а) і $(Me)(EtO)PSONa$ (б) в різних розчинниках

себе увагу досить висока негативність $\delta\Delta S^\ddagger_\lambda$ для вивчених аніонів. Вона пояснюється тим, що активований стан менш впорядкований, ніж рівноважний, і при елементарному стрибку в процесі іонної міграції відбувається десольватація аніонів, ступінь якої найбільший у фосфінатів.

До одержаних в даній роботі K_D калієвих солей МТКФ може бути застосоване рівняння Гамета, яке дає кількісну оцінку впливу замісників біля атома фосфору на силу електролітів:

$$pK = pK_0 - \rho \Sigma \sigma^\Phi,$$

де pK та pK_0 - показники констант рівноваги заміщеної та незаміщеної форми, ρ - константа, характерна для даної реакції, що є мірою чутливості цієї реакції до заміни замісників, $\Sigma \sigma^\Phi$ - константи замісників, які характеризують їх електронодонорні властивості. Одержані результати (табл. 2) свідчать про закономірну зміну сили електроліту із збільшенням електронодонорних властивостей замісників біля атома фосфору.

Для визначення сольватації солей діетилтіофосфорної та О-етилметилфосфонової кислот у амідах та етанолі були розраховані термодинамічні характеристики іонної міграції в усіх вивчених системах. Ізокінетичні температури для діетилтіофосфатів зменшуються в ряду $\Delta M\Phi - \Gamma M\Phi TA - \Delta MA - EtOH$, в такому ж порядку зменшується напівсума донорних та акцепторних чисел цих речовин, яка є мірою сольватаційної здатності розчинника. З аналізу іонних складових термодинамічних характеристик іонної міграції (табл. 3) можна одержати додаткову цінну інформацію про природу та ступінь сольватації окремих іонів. Звертає на себе увагу той факт, що $\delta\Delta H^\ddagger_\lambda$ для всіх іонів в етанолі значно більша, ніж у амідах, і в усіх випадках цей процес ендотермічний, що зумовлено більшими витратами тепла при десольватації в процесі елементарного стрибка в розчиннику, який має розвинену сітку водневих зв'язків.

Таблиця 3.

Термодинамічні характеристики
процесу активації іонної міграції іонів при 298 К.

	$\delta\Delta H^\ddagger_\lambda$				$\delta\Delta S^\ddagger_\lambda$			
	ДМФ	ДМА	ГМФ	ЕтОН	ДМФ	ДМА	ГМФ	ЕтОН
Li ⁺	1.85	-1.20	-2.81	3.47	-16.7	-25.7	-30.6	-14.8
Na ⁺	-0.63	-1.78	-5.02	2.25	-20.6	-27.0	-37.7	-17.8
K ⁺	-2.56	0.41	-1.17	2.62	-26.3	-16.8	-21.1	-13.8
[Me ₄ N] ⁺	-0.63	0.77	-0.49	4.04	-20.2	12.8	-20.4	-11.0
[Bu ₄ N] ⁺	0.99	0.81	-0.06	1.49	-19.6	-25.8	-21.4	-18.4
[(Me)(EtO)PSO] ⁻	3.22	0.80	1.88	-	-12.3	-18.4	-21.4	-
[(EtO) ₂ PSO] ⁻	-0.28	0.61	2.85	0.66	-20.4	-16.7	-6.2	-20.7

Зміни $\delta\Delta S^\ddagger_\lambda$ в амідах добре узгоджуються з числами сольватації іонів в цих розчинниках, а найменші значення $\delta\Delta S^\ddagger_\lambda$ для етанолу пов'язані з наявністю водневих зв'язків в розчиннику.

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 (рис. 1). Звертає на себе увагу той факт, що згідно із значеннями $\delta\Delta H^\ddagger_\lambda$ (табл. 3), сольватація діетилтіофосфат-іону та О-етилметилфосфонат-іону в ряду ДМФ-ДМА-ГМФТА змінюється протилежним чином: для першого $\delta\Delta H^\ddagger_\lambda$ збільшується в цій послідовності, а для другого - зменшується. Різниця в силі електролітів, які мають однаковий катіон, при переході від одного аміду до іншого зумовлена різною сольватацією аніонів молекулами розчинника.

Причиною значної дисоціації діетилтіофосфатів в етанолі є здатність його утворювати комплекси з катіонами переважно завдяки донорно-акцепторній взаємодії, а з аніонами - через утворення водневих зв'язків.

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

Звертає на себе увагу найбільш значне зменшення сили електроліту із зростанням температури для етанолу. Причина цього явища криється в більш значному температурному коефіцієнті діелектричної проникності для цього розчинника в порівнянні з амідами.

Електропровідність діетилтіофосфату калію в змішаному розчиннику ГМФТА-гексан

З концентраційної залежності електропровідності обчислені значення λ_0 та K_D . λ_0 збільшується із зростанням температури та прохо-

дить через максимум при збільшенні вмісту гексану в змішаному розчиннику, що пояснюється впливом в'язкості розчинника, значення якої зменшуються при додаванні гексану. Незначні зміни λ_0 при малому вмісті гексану зумовлені збільшенням сольватації електроліта у зв'язку з руйнуванням самоасоціатів **ГМФТА**. Добуток Вальдена-Писаржевського плавно спадає із зростанням мольної долі гексану. Більш різке зменшення цієї величини в сумішах з низькими діелектричними проникностями зумовлене збільшенням діелектричного тертя в системі.

Термодинамічні характеристики процесу іонної міграції свідчать, що основний внесок в інтегральні значення вносить в'язка течія. Негативні і досить значні величини $\delta\Delta S^*_A$ дозволяють зробити висновок про значну десольватацію іонів в процесі переходу в активований стан. Таким чином, стрибок іона здійснюється в несольватованому стані, що відповідає моделі "ковзання" в теорії Хабарда-Онзагера. Великі за абсолютним значенням $\delta\Delta S^*_A$ зумовлюють провідну роль ентропійного фактору в процесі міграції, що приводить до досить рідкісного випадку екзотермічності іонної міграції.

Посилення асоціації електроліту із зростанням вмісту гексану пов'язано передусім із зменшенням діелектричної проникності. Оскільки при додаванні незначної кількості гексану спостерігається руйнування самоасоціатів **ГМФТА**, незначна зміна ρK_D електроліту в сумішах з великим вмістом гексану пов'язана з сольватацією електроліту молекулами полярного компоненту.

Інтегральні термодинамічні характеристики дисоціації мають низьку інформативність в порівнянні з температурними та електростатичними складовими, які цілком погоджуються з фізичною моделлю процесу. Екзотермічність дисоціації для більшості складів розчинника свідчить, що дисоціація супроводжується додатковою сольватацією, оскільки іони сольватовані в більшій мірі, ніж іонні пари. Значний вплив електростатики підтверджується високими значеннями електростатичних складових. Значення цих величин закономірно збільшується із зростанням діелектричної проникності. Вони протилежні за знаком температурним складовим, оскільки, зростання температури, яке приводить до зменшення діелектричної проникності, сприяє асоціації електроліту.

Монотонний характер зміни електропровідності та дисоціації діетилтіофосфату калію в сумішах, збагачених **ГМФТА**, незмінний механізм іонної міграції, як і одержані раніше дані про дисоціацію діетилтіофосфату натрію в цій системі, дозволяють зробити висновок, що універсальна та специфічна сольватація є основними факторами, які впливають на механізм та реакційну здатність солей **МТКФ** і дозволяють використовувати такі середовища для вивчення їх двоїстого реагування

**В'язкість розчинів солей діетилтіофосфорної 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 вискозиметричних 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 коефіцієнту **A**, що свідчить про незначне посилення іон-іонної взаємодії. pK_D в цих системах дещо збільшується із зростанням температури. В ДМФ коефіцієнт **A** у вивченому температурному інтервалі практично не змінюється, як і pK_D цих систем.

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

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

Таким чином, спостерігається добра відповідність результатів вискозиметричного та кондуктометричного досліджень, що стосується іон-іонної взаємодії.

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

$$B(Bu_4N^+)/B(BPh_4^-) = [R(Bu_4N^+)]^3 / [R(BPh_4^-)]^3,$$

значення яких наведено в таблиці 4.

У ДМФ B_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 B_i для іонів лужних металів зменшуються від літію до калію, що добре узгоджується з розмірами та поляризуючою здібністю іонів. Більш високі значення B_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 B_i для діетилтіофосфат-іону в цьому розчиннику в порівнянні з ДМФ, і що добре погоджується з даними про сольватацію цього аніону у вивчених розчинниках.

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, застосована 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 . Великі позитивні значення V_i для цих іонів є наслідком сольвофобної взаємодії, що приводить до збільшення самоасоціації розчинника біля неполярних груп іонів та зменшення рухливості молекул розчинників в первинній сольватній оболонці. Таке співвідношення складових коефіцієнту V_i для вивчених іонів 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 вискозиметричного дослідження цих систем. Дослідження властивостей розчинів електролітів цими двома методами дозволяє більш повно уявити картину міжчастинкових взаємодій у розчинах.

Підсумки роботи

1. Для одержання λ_0 і K_D а також структурно-динамічних характеристик сольватації іонів вивчена електропровідність п'яти солей діетилтіофосфорної кислоти в N,N-заміщених амідах та етанолі, чотирьох солей О-етилметилтіофосфонові кислоти в названих амідах, шести калієвих солей різних МТКФ в ГМФТА, діетилтіофосфату калію в бінарному розчиннику ГМФТА-гексан в інтервалі температури 278-338

К, а також в'язкість розчинів солей діетилтіофосфорної кислоти в ДМФ та ГМФТА при 278-318 К.

2. Методами молекулярної механіки визначена просторова конфігурація та ефективні розміри аніонів монотіокислот фосфору, встановлена їх несиметричність.

3. Для вирішення питання про вплив будови аніонів монотіокислот фосфору на термодинамічні та транспортні властивості розчинів були порівняні значення констант дисоціації, іонної міграції, ентропії і ентальпії процесу активації іонної міграції шести калієвих солей різних монотіокислот фосфору в гексаметилфосфортриаміді та показано, що ці характеристики корелюють з донорними властивостями замісників біля атома фосфору у вивчених аніонах.

4. Із одержаних граничних молярних електропровідностей та констант дисоціації діетилтіофосфату калію в змішаному розчиннику гексаметилфосфортриамід-гексан розраховані термодинамічні характеристики процесу активації іонної міграції та встановлена залежність цих характеристик від універсальної та специфічної сольватації, а також проведено розділення інтегральних термодинамічних характеристик дисоціації на температурну і електростатичну складові.

5. Вивчена температурна залежність сольватації катіонів лужних металів і тетраалкіламонію в амідах та етанолі. Встановлено протилежний характер температурної зміни сольватації в амідах з одного боку та етанолі - з другого. Цей факт пояснено особливостями молекулярної будови та основністю вивчених розчинників.

6. Структурно-динамічні характеристики сольватації іонів (V_i та його складові) свідчать про укріплюючу дію іонів на структуру розчинників. Зазначена дія має тенденцію до зменшення із зростанням температури в гексаметилфосфортриаміді і майже не змінюється в диметилформаміді. Для іонів лужних металів провідну роль відіграє V_{str+or} , а для тетраалкіламонійних іонів значення V_E та V_{str+or} одного порядку. Діетилтіофосфат-іон більш сильно сольватований в гексаметилфосфортриаміді, ніж в диметилформаміді, що підтверджено значеннями термодинамічних характеристик активації іонної міграції. Великі значення V_i для тетрабутиламоній-іона та для тетрафенілборат-іону свідчать про наявність сольвофобних взаємодій цих іонів з молекулами розчинника.

Результати роботи дозволяють зробити висновок, що універсальна та специфічна сольватація є одним з важливіших факторів, який визначає реакційну здатність та механізм реагування солей монотіокислот фосфору в неводних середовищах.

Основний зміст дисертації викладено в публікаціях

1. Подолянко В.А., Святская Т.Н., Мирная Т.Ю. Исследование температурной зависимости диссоциации диэтилтиофосфата натрия в сме-

сях этанола с гексаном методом электропроводности.//Электрохимия.- 1981.- Т.ХVII, 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 их 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 Всес. конф. "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 рекомендованных справочных данных ГСССД. - 1991.- ГСССД№ 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 Рос. конф. "Химия и применение неводных растворов". - Иваново, 1993.- С. 144.

7. Диссоциация и сольватация диэтилтиофосфатов щелочных металлов и тетраалкиламмониевых солей в апротонных растворителях./Подолянко В.А., Мирная Т.Ю., Мастрюкова Р.М. и др.//Тез. докл. 9 Междунар. симп. по химии фосфора.-СПб,1993.-С.66.

8. Святська Т.М., Подолянко В.О., Мирна Т.Ю. Вплив властивостей, структури, розчинника і температури на дисоціацію діетилтіофосфатів натрію та калію в бінарному розчиннику гексаметилфосфортриамід-гексан.// В зб. "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. 54.

10. Политермическое исследование диссоциации солей моно thiokislot фосфора в гексаметилфосфортриамиде./Подолянко В.А., Мирная Т.Ю., Калянова Р.М. и др.// Ж. общ. химии. 1995.- т.65, № 10.- С. 1593-1596.

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. Определены пространственные конфигурации и эффективные размеры анионов изученных монотиокислот фосфора. Получены значения предельной молярной электропроводности, констант диссоциации, чисел сольватации, термодинамических характеристик процесса активации ионной миграции, которые коррелируют с донорными свойствами заместителей у атома фосфора аниона. Установлен противоположный характер температурного изменения сольватации катионов в амидах с одной стороны и этаноле - с другой и предложено объяснение этому факту, основанное на молекулярном строении и основности этих растворителей.

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

Mirnaya T.Y. Equilibrium and transport properties of solutions of monophosphoric acids salts in non-aqueous media.

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

In the work were studied electrical conductance of 14 salts of alkaline metals and tetraalkylammonium salts of monothiophosphoric acids in DMF, DMA, HMPTA and ethanol, and of potassium diethylthiophosphat in the HMPTA-hexan mixed solvent at 278-338 K. It was complemented by study of viscosity of diethylthiophosphoric acid in DMF and HMPTA at 278-318 K. Space configurations and effective dimensions of the studied monophosphoric acids' anions were determined. Obtained values of limiting molar conductance, dissociation constants, numbers of solvation and thermodynamic parameters of activation of ion migration are in correlation with donor properties of the substitute at anion's phosphorus atom. Solvation temperature dependences are of different character in amids and in ethanol. It is explained by molecular structure and basicity of the solvents.

АН України

Підписано до друку .05.1996.

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

Тираж 80 пр. Заказ № /96. Видавництво "КиПі-Різо"

310166, харків, пр. Леніна, 17а. Тел. 45-21-33