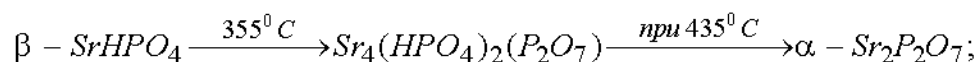
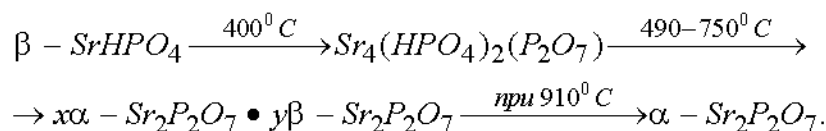


На основі одержаних результатів термічні перетворення β - SrHPO_4 в квазіізотермічному режимі нагріву можна представити у вигляді такої схеми:

$$1. P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,7 - 0,8 \text{ атм.}$$



$$2. P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,2 \text{ атм.}$$



РЕЗЮМЕ

Методами термічного аналізу з динамічним та квазіізотермічним режимами нагрівання, кількісної паперової хроматографії, ІЧ-спектроскопії, рентгенофазового аналізу вивчені процеси термічних перетворень гідрофосфату стронцію. Встановлено вплив тиску і температурних режимів зневоднення на умови одержання проміжних і кінцевих продуктів дегідратації. Розроблено схеми термічних перетворень і виявлені фази утворення індивідуальних $\text{Sr}_4(\text{HPO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ та α - $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

РЕЗЮМЕ

Методами термического анализа с динамическим и квазиизотермическим режимами нагревания, количественной бумажной хроматографии, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа изучены процессы термических превращений гидрофосфата стронция. Установлено влияние давления и температурных режимов обезвоживания на условия получения промежуточных и конечных продуктов дегидратации. Разработаны схемы термических превращений и найдены фазы образования индивидуальных $\text{Sr}_4(\text{HPO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ и α - $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

SUMMARY

Using methods of the thermal analysis in dynamic and quasi-isothermal heating conditions, qualitative paper chromatography, IR-spectroscopy, X-ray analysis it was studied the processes of the thermal transformations of Strontium Hydrophosphate. It was determined an influence of pressure and temperature regimes of dehydration into condition of preparation for dehydration intermediate and final products. The schemes of the thermal transformations was be worked up and established a phases of individual $\text{Sr}_4(\text{HPO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ и α - $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ formation.

ЛІТЕРАТУРА

1. Константинова-Шлезингер М.А. Химия ламповых гетеродесмических люминофоров. - М.: Наука, 1970.-158 с.
2. Неорганические люминофоры / О.Н. Казанкин, Л.Я. Марковский, И.А. Миронов и др. - Л.: Химия, 1975. - 210 с
3. Щегров Л. Н. Фосфаты двухвалентных металлов. - Киев: Наук. думка, 1987. - 216 с
4. Щегров Л. Н. Исследование физико-химических превращений в технологии дегидратированных фосфатов двухвалентных металлов: Автореф. дис... д-ра техн. наук. - Л., 1972. - 40 с.
5. Дзюба Е. Д., Мельникова Р. Я., Печковский В. В. и др. Термическая дегидратация α - и β -модификаций SrHPO_4 // ЖНХ. - 1980. - Т. 25, № 3. - С. 675-679.
6. Логвиненко В.А., Паулик Ф., Паулик И. Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1989. 111 с.
7. Лоусон К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ. М.: Мир, 1964. 300 с.
8. Нахмансон М.С., Фекличев В.Г. Диагностика состава материалов рентгенодифракционными и спектральными методами. Л.: Машиностроение, 1990. 357 с.
9. Печковский В. В., Мельников Р. Я., Дзюба Е. Д. и др. Атлас инфракрасных спектров фосфатов: ортофосфаты. - М., Наука, 1981. - 248 с.

М.І. Янчук, Л.М. Іванець

УДК 547.234.1:547.241:541.127

ЕЛЕКТРОННИЙ ВПЛИВ ЗАМІСНИКІВ НА РЕАКЦІЙНУ ЗДАТНІСТЬ ГІДРАЗИДУ О,О-ДИФЕНІЛТІОФOSФОРНОЇ КИСЛОТИ В N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМІДІ

В даній роботі досліджена кінетика взаємодії *мета*- і *пара*-заміщених гідрозидів О,О-діарилтіофосфорних кислот з фенілізотіоціанатом при еквімолярному співвідношенні реагентів в N,N-диметилформаміді при 25°C. Для характеристики реакційної здатності гідрозидів використовувались раніше одержані дані в бензолі [1].

Кінетичні закономірності реакцій в N,N-диметилформаміді принципово не відрізняються від закономірностей процесів, які протікають в бензолі. Константи швидкості другого порядку [k , л/(моль·с)] досліджених реакцій приведені в таблиці.

Таблиця

Константи швидкості (k) реакцій гідрозидів О,О-діарилтіофосфорних кислот [(RC₆H₄O)(R' C₆H₄O)PSNHNH₂] (1–7) з фенілізотіоціанатом в N,N-диметилформаміді і бензолі при 25°C

№ гідрозиду	R	R'	$k \cdot 10^3$, л/(моль·с)	
			N,N-Диметилформамід	Бензол
1	<i>n</i> -CH ₃	<i>n</i> -CH ₃	5.21±0.23	0.390±0.024
2	<i>n</i> -CH ₃	H	5.16±0.20	0.239±0.017
3	<i>m</i> -CH ₃	<i>m</i> -CH ₃	4.99±0.16	0.248±0.019
4	H	H	4.63±0.17	0.0958±0.0029
5	H	<i>n</i> -Cl	4.11±0.19	0.0920±0.0025
6	<i>n</i> -Cl	<i>n</i> -Cl	3.32±0.22	0.0465±0.0014
7	<i>m</i> -Cl	<i>m</i> -Cl	3.18±0.15	0.0372±0.0011

Логарифми констант швидкості змінюються пропорційно до констант основності О,О-діарилтіофосфорних кислот [2]. Ця залежність в N,N-диметилформаміді виражається рівнянням (1).

$$\lg k = (-6.04 \pm 0.36) + (1.36 \pm 0.13)pK_a; \quad (1)$$

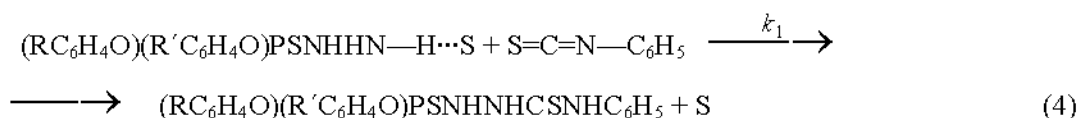
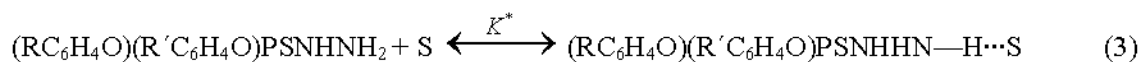
$$n = 7, \quad r = 0.975, \quad s = 0.021.$$

Підвищення електронодонорних властивостей замісників в ароматичних ядрах гідрозидів приводить до збільшення швидкості утворення тіосемикарбазидів. Вплив замісників в молекулі гідрозиду О,О-діфенілтіофосфорної кислоти на його реакційну здатність в N,N-диметилформаміді описується рівнянням Гаммета з використанням констант σ^{\ddagger} [3] [рівняння (2)].

$$\lg k = (-2.39 \pm 0.0058) - (0.463 \pm 0.031)\Sigma\sigma^{\ddagger}; \quad (2)$$

$$n = 7, \quad r = 0.988, \quad s = 0.015.$$

Абсолютне значення реакційної константи ρ в N,N-диметилформаміді (-0.463), який є донорним розчинником, значно нижче, ніж в бензолі (-1.94). Це свідчить про різну здатність розчинників до специфічної сольватації: полярний N,N-диметилформамід більш ефективно стабілізує перехідний стан, ніж малополярний бензол. Беручи до уваги те, що специфічна сольватація донорними розчинниками являє собою каталіз цими речовинами [4], механізм реакцій в N,N-диметилформаміді можна представити схемами (3) і (4).



На першому етапі (3) відбувається асоціація гідрозиду з молекулою розчинника (S) з утворенням Н-комплексу. Асоціація є швидким і рівноважним процесом, який характеризується константою рівноваги K^* (л/моль). Другий етап (4) – це лімітуюча швидкість взаємодія асоціату з субстратом. Швидкість реакції на даному етапі визначається бімолекулярною константою швидкості k_1 [л/(моль·с)]. Звідси ефективна константа швидкості k_s буде виражатися рівнянням (5).

$$k_s = K^* \cdot k_1 \quad (5)$$

Константа чутливості ρ_{k_s} є сумарною величиною, яку можна представити у формі рівності (6).

$$\rho_{k_s} = \rho_{K^*} + \rho_{k_1} \quad (6)$$

Слід зазначити, що для реакції в бензолі з узгодженим механізмом константу чутливості ρ_{k_0} можна розглядати як елементарну величину. Таким чином, різниця в поведінці параметрів ρ_{k_0} і ρ_{k_s} при переході від бензолу до донорного розчинника визначається антибатним впливом замісників в ароматичних ядрах гідрозидів на константи K^* і k_1 . В процесі асоціації (3) електронодонорні замісники гідрозиду перешкоджають утворенню водневого зв'язку з нуклеофільним центром розчинника. Звідси, величина ρ_{K^*} позитивна. Чутливість на етапі взаємодії комплексу з субстратом (4) практично не повинна змінюватися, тобто $\rho_{k_0} \approx \rho_{k_1}$. Таким чином, враховуючи від'ємну величину ρ_{k_1} для процесу (4), абсолютне значення ρ_{k_s} для реакцій в N,N-диметилформаміді буде менше, ніж в бензолі. Це і спостерігається у вивчених нами системах (див. рисунок) і узгоджується з дослідженими раніше аналогічними реакціями гідрозидів діарилфосфінових кислот, де в якості полярних розчинників виступали ацетонітрил, етилацетат і N,N-диметилацетамід [5]. Характер зміни параметра ρ в донорних розчинниках відповідає узгодженому механізму з попередньою асоціацією нуклеофільного реагента з молекулами розчинника.

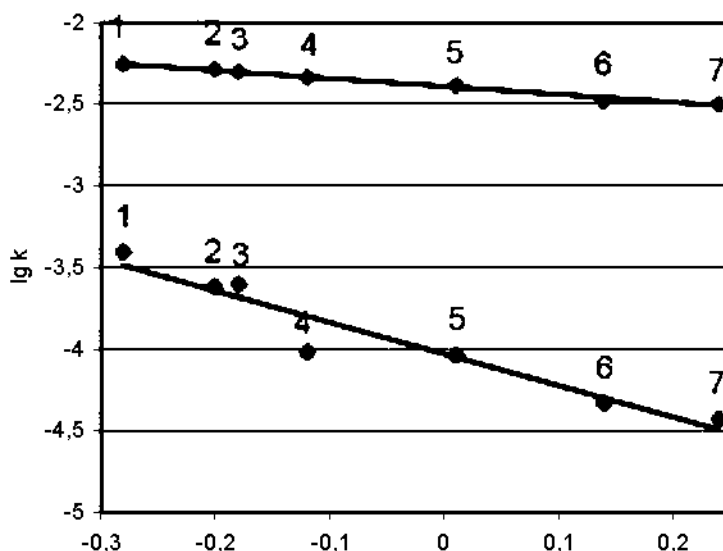


Рис. 1. Залежність між $\lg k$ і $\sum\sigma^{\phi}$ для реакцій гідрозидів O,O-діарилтіофосфорних кислот з фенілізотіоціанатом в N,N-диметилформаміді (I) і бензолі (II) при 25°C. Нумерація точок на рисунку відповідає номерам сполук в таблиці.

Експериментальна частина

N,N-Диметилформамід очищали за стандартною методикою [6]. Гідрозиди O,O-діарилтіофосфорних кислот синтезували із відповідних хлорангідридів і гідрозин-гідрату і очищали за методиками [7, 8]. Фенілізотіоціанат переганяли у вакуумі безпосередньо перед використанням.

Контроль за швидкістю реакцій здійснювали за непрореагованим фенілізотіоціанатом [9, 10]. Кінетичні вимірювання проводили при 25°C. Вихідна концентрація реагентів складала 0.00125 моль/л. Досліди проводили в трьохкратній повторності і включали 6-8 вимірів, глибина перетворень досягала не менше 80%. Оцінку точності одержаних результатів здійснювали за допомогою методів математичної статистики (довірлива імовірність 0.95) [11].

РЕЗЮМЕ

Встановлено, що чутливість реакцій гідразидів О,О-діарилтіофосфорних кислот з фенілізотиоціанатом до електронного впливу замісників різної природи в ароматичних ядрах гідразидів в N,N-диметилформаміді значно нижча, ніж в бензолі.

РЕЗЮМЕ

Встановлено, что чувствительность реакций гидразидов О,О-диарилтиофосфорных кислот с фенилизотиоцианатом к электронному влиянию заместителей в ароматических ядрах гидразидов в N,N-диметилформамиде значительно ниже, чем в бензоле.

SUMMARY

It was established that sensibility of reactions of hydrazides of O,O-diphenylthiophosphoric acids with phenylisothiocyanate to electronic influence of substitutes in aromatic nucleons of hydrazides in N,N-dimethylformamid is much lower than in benzene.

ЛІТЕРАТУРА

1. Янчук М.І., Іванець Л.М. Кінетика реакцій гідразидів О,О-діарилтіофосфорних кислот з фенілізотиоціанатом в бензолі // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. - 2003. - Вип. 7. - С. 42 - 44.
2. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Строение и реакционная способность производных гидразина. XXXV. Кинетика реакций гидразидов О,О-диарилтиофосфорных кислот с фенилизотиоцианатом в бензоле // Журн. орган. химии. - 1974. - Т. 10. - Вып. 11. - С. 2357 - 2360.
3. Мاستрюкова Т.А., Кабачник М.И. Применение уравнения Гаммета с константами σ^{\oplus} в химии фосфорорганических соединений // Успехи химии. - 1969. - Т. 38. - Вып. 10. - С. 1751 - 1782.
4. Греков А.П., Шандрук М.И., Янчук Н.И. Влияние растворителей на скорость и механизм реакции гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизотиоцианатом. // Докл. АН СССР. - 1974. - Т. 214. - Вып. 5. - С. 1077 - 1080.
5. Янчук Н.И. Исследование влияния среды на процесс образования фосфорсодержащих тиосемикарбазидов // Журн. общ. химии. - 1994. - Т. 64. - Вып. 10. - С. 1625 - 1628.
6. Янчук Н.И., Грод И.Н., Иванец Л.Н. Количественная оценка влияния физико-химических свойств растворителей на кинетику реакций образования фосфорсодержащих семикарбазидов // Журн. общ. химии. - 2002. - Т. 72. - Вып. 11. - С. 1889 - 1894.
7. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Гидразиды фосфиновых и фосфорных кислот // Журн. общ. химии. - 1973. - Т. 43. - Вып. 10. - С. 2194 - 2198.
8. Klement R., Knollmüller K.O. // Chem. Ber. - 1960. - Bd 93. - S. 1088 - 1092.
9. Янчук Н.И., Багух В.М. Общий основной катализ пиридином в реакции образования фосфорсодержащих тиосемикарбазидов // Журн. общ. химии. - 1984. - Т. 45. - Вып. 12. - С. 2663 - 2669.
10. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Строение и реакционная способность производных гидразина. XXXIII. Кинетика реакций гидразидов диарилфосфиновых и О,О-диарилфосфорных кислот с фенилизотиоцианатом в бензоле // Журн. общ. химии. - 1974. - Т. 44. - Вып. 11. - С. 2424 - 2432.
11. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. - 248 с.