

УДК 541.11

ТЕРМОХИМИЯ ГЕТЕРОАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. ТЕПЛОТА РАСТВОРЕНИЯ И ПАРООБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ТРИМЕТИЛСИЛИЛДИ- И ТЕТРАТИОФОСФАТОВ

© 2019 г. В. В. Овчинников*, С. А. Мальцева, Н. В. Кремлева

Казанский национальный исследовательский технический университет имени А. Н. Туполева (КАИ),
ул. К. Маркса 10, Казань, 420111 Россия
*e-mail: chem_vvo@mail.ru

Поступило в Редакцию 15 апреля 2019 г.
После доработки 15 апреля 2019 г.
Принято к печати 25 апреля 2019 г.

Определены теплоты парообразования ($\Delta_{\text{пар}}H^\circ$) триметилсилиловых эфиров дитио- и тетрадиофосфорных кислот $(\text{RX})_2\text{P}(\text{S})\text{SSiMe}_3$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) на основании экспериментального определения теплот их растворения ($\Delta_{\text{р}}H^\circ$) в *n*-гексане при 296–298 К и значений молярных рефракций (MR_{D}) с поправкой α на разветвленность углеродного заместителя по уравнению $\Delta_{\text{пар}}H^\circ = \Delta_{\text{р}}H^\circ(\textit{n}\text{-гексан}) + 4.39 + 1.05(MR_{\text{D}} - \alpha)$. Полученные величины парообразования могут быть использованы для расчета теплот образования подобных, нестойких в термическом отношении, соединений для экспериментальной калориметрии.

Ключевые слова: теплота растворения, теплота парообразования, триметилсилилдитиофосфаты, триметилсилилтетрадиофосфаты

DOI: 10.1134/S0044460X19100214

Кремнийфосфорсероорганические соединения, наряду с другими веществами, содержащими в своем составе атомы таких металлов, как германий, олово и свинец, имеют большое практическое значение. Они используются в промышленности в качестве стабилизаторов пластмасс, антиоксидантов для эластомеров, вулканизаторов силиконовых каучуков, компонентов в составе необрастающих красок. Составные кремнийфосфорсероорганические соединения имеют практическое значение в качестве присадок к смазочным маслам, экстрагентов и комплексообразователей. Эфиры тиофосфорных кислот применяются в сельском хозяйстве в качестве инсектицидов, фунгицидов, дефолиантов и гербицидов [1–4].

Практическому и теоретическому исследованию этой важной области фосфорорганических со-

единений посвящены работы Р.А. Черкасова и его учеников [5]. Однако, несмотря на широкое применение производных кремнийсеросодержащих производных фосфорной кислоты, термодимическая практически не изучена [6]. Знания термодимических параметров по теплотам парообразования и образования в конденсированной и газовой фазах необходимы, поскольку без них трудно дать оценку энергетике технологических процессов.

В настоящей работе представлены экспериментальные данные по теплотам растворения и парообразования для ряда триметилсилилди- $[(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{SSiMe}_3, 1\text{--}5]$ и тетрадиофосфатов $[(\text{RS})_2\text{P}(\text{S})\text{SSiMe}_3, 6\text{--}8]$.

Термодимическое исследование серосодержащих производных тетракоординированного атома

Теплоты растворения и парообразования триметилсиллиди- и тетрагидрофосфатов **1–8**

№	Соединение	MR_D , см ³ /моль	$\Delta_p H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_{\text{пар}} H^\circ$, кДж/моль
1	(MeO) ₂ P(S)SSiMe ₃	59.4 ^a	5.0	71.8±2.3
2	(EtO) ₂ P(S)SSiMe ₃	68.6 ^a	5.7	82.1±2.1
3	(<i>i</i> -PrO) ₂ P(S)SSiMe ₃	81.8	9.5	96.4±2.3
4	(BuO) ₂ P(S)SSiMe ₃	87.1 ^a	7.7	103.5±2.3
5	(<i>i</i> -BuO) ₂ P(S)SSiMe ₃	87.1 ^a	10.0	102.4±2.5
6	(EtS) ₂ P(S)SSiMe ₃	88.2	7.0	104.0±2.1
7	(BuS) ₂ P(S)SSiMe ₃	108.4	12.7	130.9±2.7
8	(<i>i</i> -BuS) ₂ P(S)SSiMe ₃	108.4	13.3	128.2±3.0

^a Рассчитано по аддитивной схеме [7].

фосфора было начато с изучения теплот растворения и парообразования, без которых невозможна оценка термодинамических свойств вещества в конденсированной, газовой фазах и в растворах. Величины теплот парообразования ($\Delta_{\text{пар}} H^\circ$, кДж/моль) соединений **1–8** (см. таблицу) были определены по предложенному ранее методу, с использованием известной зависимости [6], включающей теплоту растворения ($\Delta_p H^\circ$) всех фосфатов в *n*-гексане при температуре 296–298 К и их экспериментальную или рассчитанную по аддитивной схеме молярную рефракцию [7], в которую вносится поправка α на разветвленность углеводородного скелета молекулы [уравнение (1)].

$$\Delta_{\text{пар}} H^\circ = \Delta_p H^\circ(\text{гексан}) + 4.39 + 1.05(MR_D - \alpha). \quad (1)$$

Анализируя полученные данные по теплотам парообразования для триметилсиллиди- и тетрагидрофосфатов **1–8** (см. таблицу), можно заключить, что величина $\Delta_{\text{пар}} H^\circ$ закономерно увеличивается с увеличением числа углеродных атомов в цепи алкоксильного заместителя при атоме фосфора на величину вклада в парообразование для соответствующего числа групп CH_2 в гомологах. Замена атома кислорода на атом серы повышает величину теплоты парообразования [8].

Таким образом, впервые оценены значения теплот парообразования для высококипящих и термически малоустойчивых в условиях прямого калориметрического эксперимента восьми ациклических триметилсиллиди- и тетрагидрофосфорных кислот. Полученные данные могут быть использованы для прогнозирования технологических про-

цессов получения дитиофосфатов с практически полезными свойствами.

Очистку растворителя проводили по стандартной методике [9]. Степень чистоты триметилсиллиди- и тетрагидрофосфатов **1–8** (97–99%) соответствует литературным данным [10–12].

Теплоты растворения $\Delta_p H^\circ$ исследуемых соединений измерены в *n*-гексане при 296–298 К в дифференциальном изотермическом калориметре дьюарного типа, который калибровали электрически 4–5 раз по сходимости (0.01–0.07%) коэффициентов между собой а также определением теплоты растворения KCl в воде. Полученная величина $\Delta_p H^\circ = 17.4 \pm 0.8$ кДж/моль соответствует литературному значению 17.22 ± 0.05 кДж/моль [6, 13]. Величины теплот растворения соединений **1–8** представляют собой усредненные значения по результатам 3–4 измерений и определены с точностью до ± 0.5 – 1.5 кДж/моль.

Авторы выражают благодарность И.С. Низамову (Казанский федеральный университет) за предоставленные соединения.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овчинников В.В., Лантева Л.И., Ситникова Е.Ю., Коновалов А.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 9. С. 1533; Ovchinnikov V.V., Lapteva L.I., Sitnikova E.Yu., Kononov A.I. // Russ. Chem. Bull. 2000. N 9. P. 1533.

2. Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1982. 680 с.
3. Пурдела Д., Р. Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972. 752 с.
4. Шрадер Т. Новые фосфорорганические инсектициды. М.: Мир, 1965. 488 с.
5. Черкасов Р.А. // Структура и реакционная способность органических соединений. М.: Наука, 1978. С. 107.
6. Ovchinnikov V.V., Brus'ko V.V., Sobanov A.A. // Thermochim. Acta. 1994. Vol. 233. P. 153. doi 10.1016/S0040-6031(99)80014-8
7. Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. М.: ВШ, 1976. 306 с.
8. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия па- рообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 215 с.
9. Кейл Б. Лабораторная техника органической химии. М.: Мир, 1966. 751 с.
10. Nizamov I.S., Kuznetsov V.A., Batyeva E.S., Al'fonsov V.A., Pudovik A.N. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 1993. Vol. 79. P. 179. doi 10.1080/104265009308034411
11. Nizamov I.S., Kuznetsov V.A., Batyeva E.S., Al'fonsov V.A., Pudovik A.N. // Heteroatom. Chem. 1993. Vol. 4. P. 379. doi 10.1002/hc.520040411
12. Nizamov I.S., Kuznetsov V.A., Batyeva E.S., Al'fonsov V.A., Pudovik A.N. // Heteroatom. Chem. 1994. Vol. 5. P. 107. doi 10.1002/hc.520050205
13. Васильев В.П., Бородин В.А., В.Ю. Фролов В.Ю. // ТЭХ. 1988. Т. 24. С. 507.

Thermochemistry of Heteroatomic Compounds. Enthalpy of Dissolution and Vaporization of Some Trimethylsilyl Di- and Tetrathiophosphates

V. V. Ovchinnikov*, S. A. Mal'tsev, and N. V. Kremleva

A.N. Tupolev Kazan National Research Technical University (KAI), ul. K. Marksa 10, Kazan, 420111 Russia

*e-mail: chem_vvo@mail.ru

Received April 15, 2019; revised April 15, 2019; accepted April 25, 2019

Enthalpy of vaporization ($\Delta_{\text{vap}}H^\circ$) of trimethylsilyl esters of dithio- and tetrathiophosphoric acids $(\text{RX})_2\text{P}(\text{S})\text{SSiMe}_3$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) were determined based on the experimental determination of the enthalpies of their dissolution ($\Delta_{\text{d}}H^\circ$) in *n*-hexane at 296–298 K and values of molar refractions (MR_{D}) with correction α for the branching of the carbon substituent according to the equation $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = \Delta_{\text{d}}H^\circ(n\text{-hexane}) + 4.39 + 1.05(MR_{\text{D}} - \alpha)$. The obtained vaporization values can be used to calculate the heats of formation of similar, thermally unstable, compounds for experimental calorimetry.

Keywords: enthalpy of dissolution, enthalpy of vaporization, trimethylsilyl dithiophosphates, trimethylsilyl tetrathiophosphates