

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XII

СОЕДИНЕНИЯ

1970

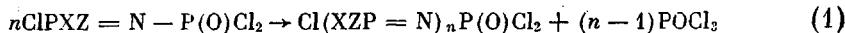
№ 3

УДК 541.64:678.86

СХЕМА И ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
АЛКИЛ(АРИЛ)ФОСФАЗЕНХЛОРФОСФОНИЛОВ

А. Я. Якубович, И. М. Филатова, Е. Л. Зайцева,
В. С. Якубович

Ранее [1] нами было показано, что 1-дихлорфосфонил-2,2,2-трихлорфосфазен и его гомологи общей формулы $\text{Cl}(\text{Cl}_2\text{P}=\text{N})_n\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ при 170—220° вступают в реакцию поликонденсации по типу «голова к хвосту», образуя высокомолекулярные полидихлорфосфазены и отщепляя при этом хлоркись фосфора:



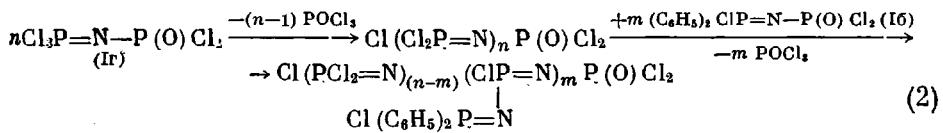
Попытка использовать эту реакцию для синтеза полифосфазенов, содержащих органические радикалы ($\text{X}=\text{алкил}$, арил, $\text{Z}=\text{Cl}$, $\text{X}=\text{Z}$, алкил, арил) оказалась не совсем удачной [2]. В получающихся таким путем полимерах всегда имелись радикалы, связанные с атомом фосфора так же, как и в исходном фосфазеновом мономере, но даже в случае конденсации 1-дихлорфосфонил-2,2,2-диэтилхлорфосфазена (Ia, $\text{X}=\text{Z}=\text{C}_2\text{H}_5$) в полимере содержалось больше дихлорфосфазеновых звеньев, чем диэтилфосфазеновых. При этих превращениях продукты отщепления, наряду с ожидаемой хлоркисью фосфора, всегда содержали хлорангидриды соответствующих фосфиновых кислот $\text{XZP}(\text{O})\text{Cl}$ (до 60 мол. % от теоретического количества по мономеру). ИК-спектры полученных таким образом полимеров отвечали спектрам полифосфазенов, а эмпирический состав их соответствовал общей формуле $(-\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}-)_n(\text{XZP}=\text{N}-)_m$.

Учитывая эти данные, нами было сделано допущение, что в поликонденсации принимает участие не только исходный мономерный фосфазен (I) (источник звеньев $-\text{XZP}=\text{N}-$ в полимере и хлоркиси фосфора в продуктах отщепления), но и его изомер, образующийся из него при повышенной температуре (источник звеньев $-\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}-$ и хлорангидридов фосфиновых кислот): $\text{ClXZP}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2 \quad (\text{I}) \rightarrow \rightarrow \text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{XZ} \quad (\text{II})$.

Все усилия обнаружить эту изомеризацию, предпринятые в настоящей работе, дали отрицательный результат. Более того, попытки синтезировать 1-диэтилфосфонил-2,2,2-трихлорфосфазен (IIa, $\text{X}=\text{Z}=\text{C}_2\text{H}_5$) различными путями для исследования его в реакции поликонденсации, предпринятые в связи с указанным выше отрицательным результатом, привели к диаметрально противоположному выводу — эти и подобные фосфазену IIa соединения не стабильны и в момент образования превращаются в фосфонилдихлоридные изомеры типа I [3, 4]. Таким образом, предполагавшаяся схема реакции образования смешанного сополимера из 1-дихлорфосфонил-2,2,2-алкил (арил) хлорфосфазенов оказалась несостоятельной.

Изучение поликонденсации 1-дихлорфосфонил-2,2,2-дифенилхлорфосфазена (Ib, $\text{X}=\text{Z}=\text{C}_6\text{H}_5$) показало, что это вещество ни при каких температурах (вплоть до его кипения при 320°), в отличие от диэтильного аналога Ia, в реакцию не вступает. Полагая, что это связано со стериче-

скими затруднениями, вызываемыми наличием двух фенильных радикалов (монофенилхлорфосфазенфосфонил ($\text{I}_{\text{в}}$, $\text{X}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Z}=\text{Cl}$) дает в таких условиях полихлорфосфазеновый сополимер [2]), мы провели реакцию сополиконденсации $\text{I}_{\text{б}}$, нагревая его в смеси с 1-дихлорфосфонил-2,2,2-трихлорфосфазеном ($\text{I}_{\text{г}}$, $\text{X}=\text{Z}=\text{Cl}$). В этом случае поликонденсация имела место с образованием полихлорфосфазена, содержащего хлордифенилфосфазеновые звенья, и сопровождалась выделением только хлорокиси фосфора. Отсутствие хлорангидрида дифенилфосфиновой кислоты в продуктах описываемой реакции указывало на течение ее по иной схеме, отличающейся от схем рассмотренных выше реакций. Этой иной реакцией могла быть реакция замещения атомов хлора в полидихлорфосфазене, образующемся первым из пентахлорфосфазенфосфонила, хлордифенилфосфазеновыми радикалами с выделением хлорокиси фосфора. В этом случае состав полимера не изменяется по сравнению с его составом при течении реакции по схеме «голова к хвосту», но строение полимера получается иным



Подобного рода реакции замещения атомов хлора в полидихлорфосфазенах на фосфазеновые группы с органическими радикалами в молекуле действием производных фосфазендихлорфосфонилов в литературе не описаны. Мы впервые наблюдали ее не только в опытах сополиконденсации, но и проверили специальными опытами. Оказалось, что линейные полидихлорфосфазены при нагревании с хлордифенилфосфазендихлорфосфонилом $\text{I}_{\text{б}}$ способны замещать различное число атомов хлора на хлордифенилфосфазеновые остатки. Максимальное наблюдавшееся нами замещение атомов хлора при 100%-ном избытке соединения $\text{I}_{\text{б}}$ на одно звено $-\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}-$ составляло 50%.

ИК-спектры описываемых полифосфазенов, полученных сополиконденсацией и в реакциях замещения в полидихлорфосфазенах, как и другие свойства, не различаются.

Таким образом, было установлено, что атом хлора хлордифенилфосфазена $\text{I}_{\text{б}}$ в реакции поликонденсации не участвует, и строение образующегося фосфазенового сополимера характеризуется наличием в полимере боковых фосфазеновых заместителей с органическими радикалами в них.

Еще нагляднее последнее было подтверждено опытами, в которых 1-дихлорфосфонил-2,2,2-триэтилфосфазен (III) нагревали при 200° в смеси с пентахлорфосфазенфосфонилом. В этом случае отсутствие концевых атомов хлора в соединении III исключает возможность вступления диэтилфосфазеновой группы в полифосфазеновую цепь за счет реакции отщепления элементов хлорокиси фосфора. Образование полимера с диэтилфосфазеновыми звеньями в основной цепи может иметь место только при условии выделения при поликонденсации дихлорангидрида этилфос-

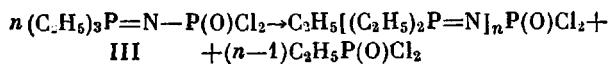
1 — получен при совместной поликонденсации 2,2,2-трихлор- и 2,2,2-триэтилфосфазен-1-дихлорфосфонилов;

2 — синтезирован взаимодействием полидихлорфосфазена с 1-дихлорфосфонил-2,2,2-диэтилфосфазеном

полимера характеризуется наличием в полимере боковых фосфазеновых заместителей с органическими радикалами в них.

Еще нагляднее последнее было подтверждено опытами, в которых 1-дихлорфосфонил-2,2,2-триэтилфосфазен (III) нагревали при 200° в смеси с пентахлорфосфазенфосфонилом. В этом случае отсутствие концевых атомов хлора в соединении III исключает возможность вступления диэтилфосфазеновой группы в полифосфазеновую цепь за счет реакции отщепления элементов хлорокиси фосфора. Образование полимера с диэтилфосфазеновыми звеньями в основной цепи может иметь место только при условии выделения при поликонденсации дихлорангидрида этилфос-

фосфиновой кислоты:

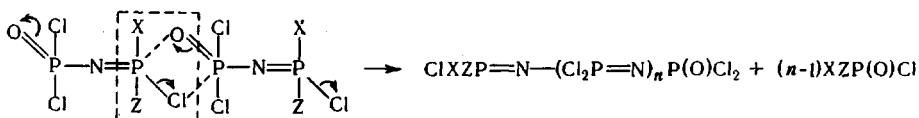


Однако при нагревании чистого фосфазена III до 220° ни отщепления этого хлорангидрида, ни образования каких-либо фосфазеновых полимеров не наблюдается; происходит осмолование и глубокое разложение триэтилфосфазена III.

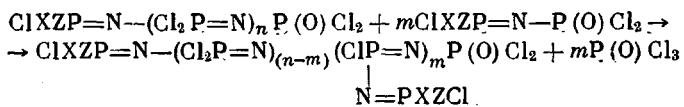
В отличие от этого смесь фосфазена III и трихлорфосфазена I_g легко образует полихлорфосфазен, содержащий триэтилфосфазеновые группы. Совершенно очевидно, что реакции проходят по схеме (2), а триэтилфосфазеновые группы входят в полимер как подвески, замещающие атомы хлора в полидихлорфосфазене.

Результаты описываемых выше опытов и их обсуждение позволяют полагать, что при термической поликонденсации 1-дихлорфосфонил-2,2,2-алкил(арил)хлорфосфазенов типа I, сопровождающейся образованием полихлорфосфазенов с тем или иным количеством алкил(арил)фосфазеновых остатков и выделением значительных количеств хлорангидридов алкил(арил)фосфиновых кислот наряду с меньшим количеством хлорокиси фосфора, происходят две последовательные реакции.

С отщеплением хлорангидрида фосфиновой кислоты образуется полидихлорфосфазен:



Далее происходит замещение в нем атомов хлора на фосфазеновый остаток, содержащий органические радикалы, с выделением хлорокиси фосфора:



В тех случаях, когда отщепление фосфиновых производных по тем или иным причинам затруднено (фосфазены I_b и III), образование полифосфазенов не происходит. В других случаях количество алкил(арил)замещенных фосфазеновых групп, вступающих в полидихлорфосфазен, определяется соотношением скоростей двух названных реакций. Это соотношение может быть оценено как по количеству выделяющихся хлорангидридов фосфиновых кислот и хлорокиси фосфора, так и по составу образованного полимера.

ИК-спектры описанных в настоящей работе полимеров (см. рисунок) отвечают ИК-спектрам полидихлорфосфазенов [5] и содержат полосы поглощения, характерные для фенильных и этильных радикалов, в зависимости от их строения.

Экспериментальная часть

Все реакции проводили в токе сухого азота.

Синтез исходных веществ. 1-дихлорфосфонил-2,2,2-триэтилфосфазен (III). Аналогично [6], из 8,91 г триэтилфосфита и 11,68 г азидодиэтилфосфата получают 14,83 г (73%) 1-диэтоксифосфонил-2,2,2-триэтилфосфазена (IV), т. кип. 134,5–136° / 0,05 мм, n_D^{20} 1,4670, d_4^{20} 1,0776.

|Найдено, %: С 44,23, 44,28; Н 9,23, 9,25; Р 23,25, 23,22.
С₁₀H₂₅NO₃P₂. Вычислено, %: С 44,60; Н 9,30; Р 23,02.

14,63 г фосфазена IV добавляют за 2 часа при 110—130° к 55,7 г PCl_5 , нагревают еще 2 часа при 130°, удаляют в вакууме хлорокись фосфора, промывают бензолом, охлаждают до —20° и конденсируют в реакционную смесь сернистый ангидрид до образования гомогенного раствора. Затем постепенно нагревают до ~30° с отдувкой сернистого ангидрида азотом. После двукратной разгонки в вакууме получают 8,06 г (50%) соединения III, т. кип. 155—156° / 0,04 мм, т. пл. 49,5—51° (из эфира при —70°).

Найдено, %: С 29,71, 29,89; Н 6,98, 7,06; Р 24,07; 24,26; Cl 27,37; 27,56;
мол. вес 244, 258 (криоскопически в бензоле).
 $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NCl}_2\text{OP}_2$. Вычислено, %: С 28,80; Н 6,04; Р 24,75; Cl 28,35;
мол. вес 250.

Олигомерный полидихлорфосфазен $\text{Cl}(\text{Cl}_2\text{P} = \text{N})_{11}\text{PCl}_4$ (V) получали по методике [5].

Олигомерный полидихлорфосфазен $\text{Cl}(\text{Cl}_2\text{P} = \text{N})_n\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (VI) получали аналогично методике [2].

а. Соединение I_Г нагревают 11 час. при 180° и получают темный маслообразный полимер VI, растворимый в бензоле только при высоких концентрациях растворов; при разбавлении эти растворы расслаиваются. По данным [1], молекулярный вес олигомера VI (использован в опыте 3б) ~ 3000.

б. Соединение I_Г нагревают 5,5 часа при 170° и получают олигомер VI (используется в опыте 3в) — светло-желтое подвижное масло, хорошо растворимое в бензоле и фосфазене I_б; по данным [1], его мол. вес ~ 3000.

1. Поликонденсацию смеси 1-дихлорфосфонил-2,2,2-триэтилфосфазена (III) и 1-дихлорфосфонил-2,2,2-трихлорфосфазена I_Г, 1,25 г соединения III и 5,49 г фосфазена I_Г нагревают 4 часа при 200° и 5 час. при той же температуре в вакууме 0,2 мм. За время проведения реакции отгоняется 0,11 г хлорида I_Г и 0,77 г фосфазена III (рассчитано по данным элементарного анализа). В эммевиковой ловушке, охлажденной жидким воздухом, собирается 2,7 г хлорокись фосфора, т. кип. 104—105°, n_D^{20} 1,4595. Остаток сначала экстрагируют эфиrom для удаления следов исходных мономеров (полноту экстракции контролировали), а затем извлекают бензолом. После испарения бензола получают 2,72 г темного масла, которое смешивается с бензолом и CCl_4 только при высоких концентрациях растворов; при разбавлении эти растворы расслаиваются; продукт растворим в хлороформе.

Найдено, %: С 10,92, 10,88; Н 2,21, 2,13; Р 26,05, 25,99;
N 10,08, 10,42; Cl 48,87; 48,64.
 $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Cl}_7\text{P}_5\text{N}_5$. Вычислено, %: С 12,82; Н 2,69; Р 28,20;
N 12,50; Cl 44,50.

(Так как полимер низкомолекулярен, завышенное содержание хлора и заниженное содержание С, N, Р против расчетного — следствие наличия в нем неучитываемых концевых групп — Cl и —P(O)Cl₂.)

2. Поликонденсацию смеси 1-дихлорфосфонил-2,2,2-дифенилхлорфосфазена I_б и 1-дихлорфосфонил-2,2,2-трихлорфосфазена I_Г при мольном соотношении I_Г:I_б = 1,12:1 проводили аналогично описанному в опыте 1. Получен темный, каучукоподобный полимер, нерастворимый в органических растворителях; набухает в бензоле.

Найдено, %: С 15,49, 15,53; Н 1,36, 1,38; Р 23,85, 23,92;
N 11,84, 11,66; Cl 45,70, 45,82.
 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_7\text{P}_7$. Вычислено, %: С 16,1; Н 1,12; Р 23,30;
N 10,85; Cl 47,60.

3. Взаимодействие 1-дихлорфосфонил-2,2,2-дифенилхлорфосфазена I_б с полидихлорфосфазенами. а. С полидихлорфосфазеном $\text{Cl}(\text{Cl}_2\text{P} = \text{N})_{11}\text{PCl}_4$ (V), при мольном соотношении $(\text{Cl}_2\text{P} = \text{N}) : \text{I}_\text{б} = 1,95 : 1$ проводят аналогично описанному в опыте 1. Получен темный, твердый полимер, нерастворимый в органических растворителях, набухает в бензоле и хлороформе.

Найдено, %: С 23,60, 23,56; Н 2,43, 2,39; Р 23,88, 23,98;
N 11,03, 11,08; Cl 40,91, 40,98.
 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_8\text{N}_5\text{P}_5$. Вычислено, %: С 21,75; Н 1,52; Р 23,40;
N 10,58; Cl 42,80.

б. С полидихлорфосфазеном $\text{Cl}(\text{Cl}_2\text{P} = \text{N})_n\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (VI), при мольном соотношении $(\text{Cl}_2\text{P} = \text{N}) : \text{I}_\text{б} = 2,55 : 1$ проводят аналогично описанному в опыте 1. Получен темный твердый полимер, нерастворимый в органических растворителях; набухает в бензоле и хлороформе.

Найдено, %: С 22,68, 22,74; Н 1,93, 2,04; Р 21,79, 21,86; Cl 40,98; 40,89.
 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_8\text{N}_5\text{P}_5$. Вычислено, %: С 21,75; Н 1,52; Р 23,40; Cl 42,80.

Поликонденсация смеси фосфазенов 16 и 1г; III и Iг; взаимодействие полидихлорфосфазенов с соединением 16

Опыт, №	Исходные вещества (шифр, количество, м.моль)	Условия реакции		Количество прореагировавших веществ, м.моль (шифр соединения)	Формула полимера по данным анализа	Теоретическое количество хлорокиси фосфора (м.моль), выделяемое соединением (шифр)	Выделено хлорокиси фосфора, м.моль (%)	Получено полимера, г ^a (%)
		T, °С/давление, м.м	продолжительность, часы					
1	Iг, 20,4; III, 5	200/атм 200/0,2	4 5	17,6 (Iг); 4,56 (III)	-[-ClP=N-(Cl ₂ P=N) ₃ -] N=P(C ₆ H ₅) ₃ <i>n</i>	17,6 (Iг) ^b ; 4,56 (III) ^b	17,7 (80)	2,72 (86)
2	Iг, 8,8; Iб, 7,8	210—250/атм 250—270/0,01	5 8	8,4 (Iг) ^c ; 1,2 (Iб)	-[-ClP=N-(Cl ₂ P=N) ₅ -] N=P(C ₆ H ₅) ₂ Cl <i>n</i>	8,4 (Iг) ^b ; 1,2 (Iб) ^b	9,4 (98)	0,91 (75) ^d
3а	V, 7,75 ^e ; Iб, 4	280/атм 290/атм 300/атм 300/0,1	2 5 7,5 0,5	7,75 ^e (V); 2,88 (Iб)	-[-ClP=N-(Cl ₂ P=N) ₃ -] N=P(C ₆ H ₅) ₂ Cl <i>n</i>	—; 2,88 (Iб) ^b	1,9 (66)	1,16 (80) ^ж
3б	VI, 10,2 ^f ; Iб, 4,08	280/атм 290/атм 300/атм 300/0,1	6 5 3,5 0,5	~10,2 ^g (VI); 2,82 (Iб)	-[-ClP=N-(PCl ₂ =N) ₃ -] N=P(C ₆ H ₅) ₂ Cl <i>n</i> -[-ClP=N-] N=P(C ₆ H ₅) ₂ Cl <i>n</i>	0,41 (VI) ^b ; 2,82 (Iб) ^b	2,30 (71)	1,59 (99) ^ж
3в	VI, ~3,45 ^h Iб, 14,21	280/атм 290/атм 300/атм 300/0,1	6 7 5,5 0,5	3,45 ^h (VI); 5,71 (Iб)	-[-ClP=N-Cl ₂ P=N-] N=P(C ₆ H ₅) ₂ Cl <i>n</i>	0,14 (VI) ^b ; 5,71 (Iб) ^b	4,37 (75)	Полимер А, 0,46 Полимер Б, 0,91 ^ж (88) ⁱ

^a Выход рассчитан на количество прореагировавших исходных компонентов.

^b Приведено количество POCl₃, которое может выделяться при полной конденсации фосфазена Iг и олигомера VI.

^c Приведено количество POCl₃, которое может выделяться при взаимодействии полидихлорфосфазенов с соединениями Iб и III.

^d За время проведения реакции отгоняется 2,34 г (6,6 м.моль) фосфазена Iб, ²³D 1,6134 и 0,1 г (0,4 м.моль) соединения Iг.

^e Приведен выход полимера, полученного в остатке при многократной экстракции реакционной смеси кипящим бензолом (полноту экстракции контролировали).

^f Приведено количество звеньев, —Cl₂P=N—, в исходных олигомерах V и VI.

^ж Приведен выход полимера, полученного в остатке после многократной экстракции реакционной смеси кипящим эфиром (для удаления непрореагированного исходного фосфазена Iб) и кипящим хлороформом (для удаления низкомолекулярных фракций, полноту экстракций контролировали).

^h Приведен суммарный выход полимеров А и Б.

в. С полидихлорфосфазеном VI при мольном соотношении $(\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}) : \text{I}_6 = 0,24 : 1$ проводят аналогично описанному в опыте 1. После удаления летучих веществ в вакууме (0,1 мм) оставшуюся реакционную смесь многократно экстрагируют сначала кипящим эфиrom (для удаления непрореагировавшего исходного мономера I₆, полноту экстракции контролировали), а затем кипящим хлороформом (полноту экстракции также контролировали); из экстракта хлороформом удаляли растворитель в вакууме (0,04 мм) и получали полимер А в виде белого порошка, растворимого в хлороформе.

Найдено, %: C 46,40, 46,19; H 3,91, 3,83; P 18,29, 18,31;
Cl 16,63, 15,68.
 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2$. Вычислено, %: C 45,75; H 3,20; P 19,70.
Cl 22,50.

В остатке после экстракций — полимер Б — твердое, темное, нерастворимое в органических растворителях вещество; набухает в бензоле и хлороформе.

Найдено, %: C 32,03, 32,10; H 3,43, 3,99; P 23,31, 23,51; N 9,68, 9,82;
Cl 32,23, 32,12.
 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{N}_3\text{P}_3$. Вычислено, %: C 33,50; H 2,30; P 21,55;
N 9,38; Cl 33,0.

Условия проведения опытов 2 и 3 приведены в таблице.

ИК-спектры снимали на двухлучевом спектрометре UR-40. Полученные полимеры исследованы в таблетках с KBr (опыты 2 и 3) и в виде растворов в CCl_4 (опыт 1) с концентрацией 1,5% и с толщиной слоев 0,14 и 0,42 мм.

Выводы

1. Для выяснения механизма конденсации 1-дихлорфосфонил-2,2,2-алкил(арил)хлорфосфазенов в полифосфазены исследовано поведение некоторых соединений этого ряда при повышенных температурах.

2. Установлено, что 1-дихлорфосфонил-2,2,2-дифенилхлорфосфазен при нагревании до 320° не образует полифосфазенов, оставаясь неизменным. При нагревании его совместно с 1-дихлорфосфонил-2,2,2-трихлорфосфазеном образуется полихлорфосфазен, содержащий заместителями хлордифенилфосфазеновые группы. 1-Дихлорфосфонил-2,2,2-триэтилфосфазен в аналогичных опытах образует полихлорфосфазен, содержащий триэтилфосфазеновые группы заместителями основной цепи полимера.

3. Показано, что линейные полидихлорфосфазены при нагревании с 1-дихлорфосфонил-2,2,2-дифенилхлорфосфазеном замещают атомы хлора на хлордифенилфосфазеновые радикалы с выделением хлорокиси фосфора. Максимальное замещение при избытке 1-дихлорфосфонил-2,2,2-дифенилхлорфосфазена достигает 50% от общего содержания хлора в полидихлорфосфазене.

4. Предложена схема реакции термической конденсации 1-дихлорфосфонил-2,2,2-алкил(арил)хлорфосфазенов в полифосфазены как двухступенчатого процесса с образованием полидихлорфосфазена на первой стадии и замещением в нем атомов хлора на хлоралкил(арил)замещенный фосфазеновый радикал — во второй.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
10 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Якубович, Н. И. Швецов, И. В. Лебедева, В. С. Якубович, Ж. неорганич. химии, 8, 1831, 1963.
2. А. Якубович, Н. И. Швецов, И. М. Филатова, В. С. Якубович, И. В. Лебедева, Н. В. Козлова, Ж. неорганич. химии, 11, 810, 1966.
3. И. М. Филатова, Е. Л. Зайцева, А. П. Симонов, А. Я. Якубович, Ж. общ. химии, 38, 1304, 1968.
4. А. Якубович, И. М. Филатова, Е. Л. Зайцева, А. П. Симонов, Ж. общ. химии, 39, 2213, 1969.
5. L. Lund, N. Paddock, J. Proctor, H. Searle, J. Chem. Soc., 1960, 2542.
6. Н. И. Швецов, И. В. Лебедева, И. М. Филатова, Ж. неорганич. химии, 10, 993, 1965.

POLYCONDENSATION OF ALKYL(ARYL)S
PHOSPHAZENECHLORPHOSPHONYLS

A. Ya. Yakubovich, I. M. Filatova, E. L. Zaitseva,
V. S. Yakubovich

S u m m a r y

In order to study mechanism of condensation of 1-dichlorphosphonyl-2,2,2-alkyl-(aryl)chlorphosphazenes into polyphosphazenes the behavior of some similar compounds at high temperature has been studied. Heating 1-dichlorphosphonyl-2,2,2-diphenylchlorphosphazene with 1-dichlorphosphonyl-2,2,2-trichlorphosphazene results in polychlorphosphazene with chlordiphenylphosphazene groups. 1-dichlorphosphonyl-2,2,2-triethylphosphazene in analogous conditions gives polychlorphosphazene with triethylphosphazene side groups. Linear polydichlorphosphazene at heating with 1-dichlorphosphonyl-2,2,2-diphenylchlorphosphazene substitute chlorine atoms on chlordiphenylphosphazene radicals with liberations of phosphorous chlorooxide. The scheme of thermal condensation of 1-dichlorphosphonyl-2,2,2-alkyl (aryl) chlorphosphazenes into polyphosphazenes has been considered as two-stage process. On the first stage polydichlorphosphazene is formed and on the second chlorine atoms are substituted on chloralkyl (aryl) substituted phosphazene radical.
