

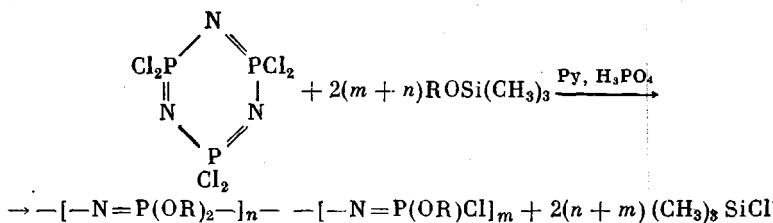
УДК 541.64:547.241

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ГЕКСАХЛОРЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ  
ЕГО С ФЕНОКСИ- И ОКТАФОРПЕНТОКСИСИЛАНАМИ**

**Федоров С. Г., Гольдин Г. С., Никитина Г. С.,  
Кисин А. В., Носова В. М.**

Исследована реакция гексахлорциклотрифосфазена с октафортепентокси- и фенокситриметилсиланами в присутствии пиридина и фосфорной кислоты и установлено, что одновременно протекают реакции раскрытия фосфазенового цикла и замещения хлора на органоксигруппы. Широчайшими продуктами являются эфиры фосфорной кислоты и соляно-кислый пиридин.

Ранее было показано, что при взаимодействии гексахлорциклотрифосфазена ( $\text{GX}\Phi$ ) с органоксисилианами в присутствии пиридина и фосфорной кислоты в зависимости от соотношения реагентов образуются либо олигомерные, либо высокомолекулярные соединения [1, 2]. Было предположено, что реакция протекает с раскрытием фосфазенового цикла по следующей схеме:



Не исключалась также возможность образования полимеров за счет возникновения связи  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  между циклами, сопровождаемого выделением простых эфиров. Механизм реакции не был установлен, и, кроме того, не были выяснены состав и происхождение продуктов.

В настоящей работе изучали строение и состав продуктов реакции, а также влияние на скорость превращения  $\text{GX}\Phi$  соотношения  $\text{GX}\Phi$  : органоксисилен и состава катализатора.

Для установления строения синтезированных олигоорганоксифосфазенов было проведено фракционирование олиго-(октафортепентокси)фосфазена,  $-[-\text{N}=\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})]_n-$  и снят спектр ЯМР- $^{31}\text{P}$ . В спектре ЯМР- $^{31}\text{P}$  олигомера присутствует интенсивный синглест при  $+3,8 \text{ м.д}$  и группа менее интенсивных сигналов в области от  $-10$  до  $+0,5 \text{ м.д}$ , что обусловлено наличием атомов фосфора с различными заместителями. Известно, что в случае циклических фтораллоксифосфазенов сигналы групп  $\text{P}(\text{OR}_F)\text{Cl}$  и  $\text{P}(\text{OR}_F)_2$  лежат в области от  $-17$  до  $-27 \text{ м.д}$  и от  $-12$  до  $-17 \text{ м.д}$ , соответственно, для различных степеней замещения атомов хлора [3, 4], а для линейных поли-(фтораллокси)фосфазенов сигналы смещаются в сильное поле до  $+7,5 \text{ м.д}$  [5].

Таким образом спектр ЯМР- $^{31}\text{P}$  синтезированного олигофосфазена подтверждает отсутствие циклических структур, а смещение в сторону силь-

ного поля указывает на образование линейного фосфазена. Сигнал при  $+3,8 \text{ м.д}$  относится, по-видимому, к группе  $-N=P(OR_F)_2$ , а сигналы в области  $-10-+0,5 \text{ м.д}$ , вероятно, обусловлены концевыми группами  $P(O)(OR_F)_2$  (известно [5], что химический сдвиг, соответствующий атомам P в концевых группах  $P(O)(OC_2H_5)_2$  линейных фосфазенов, составляет  $-1,3 \text{ м.д}$ ),  $P(OR_F)_3$  или фрагментом  $P(OH)(OR_F)_2$ , образование которого будет объяснено ниже.

При взаимодействии 1 моля ГХФ с 6 молями органокисилана последний не полностью вступает в реакцию, в синтезированном олигофосфазене содержание углерода несколько ниже вычисленного и, в то же время, хлор

Таблица 1

**Фракционирование олиго-(октафторпентокси)фосфазена (ОФПМС), полученного при соотношении ГХФ : ОФПМС = 1 : 6**

Фракция, №	Количество фракции, %	ММ	Элементный состав, %		Кислотное число, мг KOH/g
			С	Н	
1	15,6	2710	20,35	1,21	79,52
			20,56	1,20	
2	9,9	2103	20,07	2,03	78,14
			20,46	2,07	
3	10,3	2000	20,99	1,35	59,44
			21,22	1,37	
4	13,8	1700	21,78	1,40	56,6
			21,89	1,42	
5	10,0	1660	22,35	1,37	54,14
			22,25	1,51	
6	40,4	680	21,76	1,11	22,58
			21,60	1,16	
Исходный образец	—	1420	20,22	1,56	56,06
			20,16	1,39	

отсутствует, а олигофосфазен титруется щелочью, т. е. содержит кислые группы. В ИК-спектре этого олигомера имеется полоса поглощения  $2720 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на наличие РОН-групп.

Фракционирование образца олиго-(октафторпентокси)фосфазена показало (табл. 1), что с уменьшением молекулярной массы фракции происходит увеличение содержания углерода и уменьшение кислотного числа. Из этого следует, что группы РОН находятся не на концах цепи, а в средних звеньях, причем, в первых двух фракциях одна РОН-группа приходится на 700 единиц молекулярной массы, а в трех следующих на 1000. Последняя фракция примерно на 40% состоит из эфира фосфорной кислоты  $O=P(OC_2H_5CF_2CF_2CF_2H)_3$ , который идентифицирован масс-спектрометрически.

Таким образом, синтезированный полимер представляет собой линейный фосфазен, молекула которого построена из звеньев типа  $-N=P(OR_F)_2-$  и  $-N=P(OR_F)(OH)-$  с концевыми группами  $(R_FO)_2P(O)-$  и  $(R_FO)_3P=N-$ .

С целью установления последовательности реакций, протекающих в процессе образования олиго-(октафторпентокси)фосфазена было изучено взаимодействие при  $170^\circ$  ГХФ с фенокисиланом, взятых в разных соотношениях. Ход реакции контролировали путем отбора из реакционной смеси проб и определения в них методом ГЖХ исходных реагентов. Оказалось, что скорость превращения ГХФ существенно замедляется с уменьшением количества введенного в реакцию фенокисилана (ФС) (рисунок).

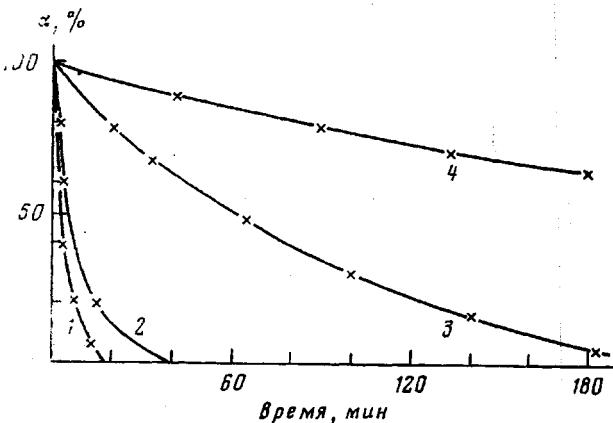
Если при мольном соотношении ГХФ : ФС = 1 : 6 ГХФ исчезает из реакционной смеси за 20 мин, то при соотношении ГХФ : ФС = 1 : 0,1 полная полимеризация ГХФ происходит за 30 час. Интересно отметить, что катализатор (смесь пиридина и фосфорной кислоты) в отсутствие органокиси-

силана не вызывает полимеризацию ГХФ. Реакция не идет и в случае отсутствия одного из компонентов катализатора.

Таким образом, полимеризация ГХФ в описываемых условиях начинается только при совместном присутствии пиридина, фосфорной кислоты и органоксисилана.

Роль каждого из этих трех компонентов пока не ясна, однако можно предположить, что при их совместном присутствии облегчается ионизация связи P—Cl и образование ответственного за полимеризацию циклического катиона азофосфония  $P_3N_3Cl_5^+$  [5, 6].

Но феноксисилан является не только инициатором полимеризации. Как видно из табл. 2 при соотношении ГХФ : ФС = 1 : 1 скорости превра-



Зависимость степени превращения гексахлорциклогексофазена  $\alpha$  от количества введенного в реакцию феноксисилана.

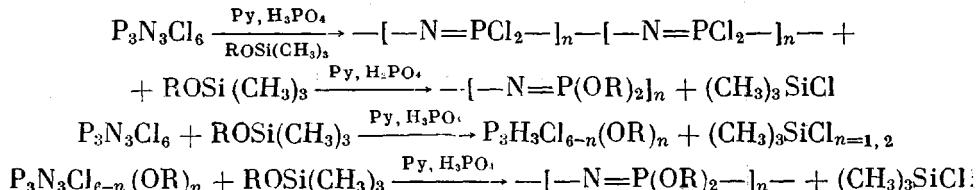
Мольное соотношение ГХФ : ФС: 1 – 1 : 6; 2 – 1 : 3; 3 – 1 : 1;  
4 – 1 : 0,1

щания ГХФ и ФС не одинаковы. Последний реагирует в 1,5–2 раза быстрее. В то же время при соотношении ГХФ : ФС = 1 : 6 первым исчезает ГХФ, причем при 100%-ной степени превращения ГХФ в реакционной смеси остается еще 30–50% силана. И лишь при соотношении ГХФ : ФС = 1 : 3 скорость превращения реагентов примерно одинакова. Аналогичные зависимости были получены и в случае октафторпентокситриметилсилана.

На основании полученных результатов можно считать, что при взаимодействии ГХФ с органоксисиланами в описываемых условиях происходит ряд последовательных и одновременных реакций.

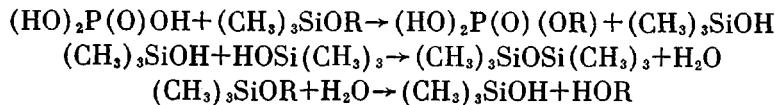
Наряду с раскрытием цикла идет замещение атомов хлора на органоксигруппы, причем в этой реакции участвуют как циклические, так и линейные хлорфосфазены. Образующиеся в начальной стадии процесса циклические органоксихлорфосфазены также под действием органоксисилана полимеризуются [7].

Таким образом, при нагревании ГХФ с органоксисиланами в присутствии катализитических количеств пиридина и кислоты происходят, вероятнее всего, следующие реакции:



В результате побочной реакции хлорфосфазенов с водой, образование которой объясняется ниже, возникают группы Р—ОН.

Можно было предположить, что инициатором полимеризации являются продукты взаимодействия органоксисилана с кислотой и пиридином. При нагревании смеси этих соединений было отмечено образование гексаметилдисилоксана и фенола (или спирта соответственно), возможно, в результате следующих реакций:



Однако степень превращения органоксисилана в условиях реакции не превышает 2–7 %. Выделяющаяся вода может связываться ГХФ, так как он вместе с пиридином образует сильную дегидратирующую систему. В то

Таблица 2

Зависимость степени превращения феноксисилана  
от мольного соотношения ГХФ : ФС при различной  
конверсии ГХФ

Мольное соотношение ГХФ : ФС	Степень превращения ФС при конверсии ГХФ на			
	10 %	20 %	30 %	50 %
1 : 1	15	35	57	97
1 : 3	10	20	30	42
1 : 6	3	8	9	12

же время образующиеся фенол (или спирт) и силанол не вызывают полимеризации ГХФ. Кроме того, для выяснения роли воды было изучено взаимодействие ГХФ с октафторпентокситриметилсиланом в присутствии каталитических количеств пиридина и воды. Оказалось, что в этом случае реакция с выделением  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  идет довольно медленно и образуются частично замещенные циклофосфазены, а раскрытия цикла при этом не происходит.

Недавно было показано, что органоксихлорциклотрифосфазены могут ускорять полимеризацию ГХФ при  $240^\circ$  [8]. Поэтому можно было предположить, что октафторпентоксихлор- и феноксихлорциклотрифосфазены, образующиеся в незначительном количестве и в нашем случае, способствуют полимеризации. Однако было найдено, что при нагревании ГХФ с органоксихлорциклотрифосфазенами реакции не происходит.

Следовательно, ни органоксихлорциклотрифосфазены, ни продукты реакции органоксисилана с фосфорной кислотой не вызывают полимеризации ГХФ.

Помимо олигомера в продуктах реакции ГХФ или фторалюксихлорциклотрифосфазенов с органоксисиланами были обнаружены эфиры фосфорной кислоты (до 10 % от фосфазена) и солянокислый пиридин. Появление эфиров могло быть обусловлено либо расщеплением цикла (как в случае реакции ГХФ с бензофеноном [9] или октахлорциклотетрафосфазена с *o*-бис-( trimетилсилокси)бензолом [10]), либо этерификацией фосфорной кислоты силаном.

В связи с этим было изучено взаимодействие  $\text{P}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})_3\text{Cl}_3$  с  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}]$ . Если бы образование эфира фосфорной кислоты происходило за счет атома фосфора фосфазенового цикла, то в результате должны были бы получить фосфат со смешанными фторалюксигруппами:  $\text{O}=\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})[\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}]_2$ .

Однако, как показывает масс-спектр, образуется только  $\text{O}=\text{P}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}]_3$ . Поэтому можно считать, что происходит этерифика-

кация фосфорной кислоты триметилаллоксисиланом. Вода, образующаяся после этерификации при конденсации силанольных групп реагирует с ГХФ, а выделяющийся хлористый водород связывается пиридином.

В связи с тем, что компоненты катализатора расходуются во время реакции, было изучено влияние состава и количества катализатора на ход реакции.

Увеличение количества катализатора в 2–3 раза приводит к повышению скорости превращения ГХФ в 1,5–2 раза, но при этом увеличивается количество побочных продуктов – эфира и солянокислого пиридина.

Избыток кислоты или пиридина приводит к понижению скорости превращения ГХФ. Оптимальным следует считать равномольное соотношение пиридина и фосфорной кислоты.

Органоксисиланы получали по методу работы [1]. ГХФ дважды перекристаллизовали из петролейного эфира; т.пл. 112–113°.

Пиридин кипятили над KOH и перегоняли в сухом азоте; т. кип. 114,5°.

Взаимодействие ГХФ с октафторпентокситриметилсиланом. Смесь 5,22 г (0,015 моля) ГХФ, 27,36 г (0,09 моля) силана, 0,6 г. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и 1 мл пиридина нагревали при перемешивании при температуре 148±0,2°. Выделяющийся триметилхлорсилан собирали в приемнике. Периодически из реакционной смеси отбирали пробы, из которых готовили 50%-ный раствор в бензоле. Контроль за ходом реакции осуществляли хроматографически [4], по количеству непрореагировавших ГХФ и силана. По окончании выделения триметилхлорсилана нагревание прекращали. От полученного олигомера отфильтровывали образовавшийся солянокислый пиридин, отгоняли непрореагировавший силан. Остаток выдерживали в вакууме 1–2 гор при 100°.

Аналогично проводили реакцию с другими органоксисиланами, при разных соотношениях реагентов и компонентов катализатора.

Фракционирование полимера проводили путем дробного осаждения. 30 г олиго-(октафторпентоксифосфазена) растворяли в смеси 30 мл толуола и 15 мл ТГФ и порциями прибавляли петролейный эфир. Полученные фракции сушили в вакууме 1–3 гор при 80–90° до постоянного веса.

Спектры ЯМР-<sup>31</sup>P получены на спектрометре WP-80 фирмы «Bruker» на частоте 32,4 МГц. Химические сдвиги приведены относительно 95%-ной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Поступила в редакцию  
7 VIII 1979.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Гольдин, С. Г. Федоров, Г. С. Никитина, С. Ф. Запускалова, Высокомолек. соед., **B17**, 344, 1975.
2. С. Г. Федоров, Г. С. Гольдин, Г. С. Никитина, Высокомолек. соед., **B18**, 376, 1976.
3. J. L. Schmutz, H. R. Allcock, Inorg. Chem., **14**, 2433, 1975.
4. Г. С. Гольдин, С. Г. Федоров, С. Ф. Запускалова, А. Д. Наумов, Ж. общ. химии, **46**, 688, 1976.
5. Г. Олкок, Фосфоразотистые соединения, «Мир», 1976.
6. Б. И. Степанов, Г. И. Мигачев, Ж. общ. химии, **35**, 2254, 1965.
7. Г. С. Гольдин, С. Г. Федоров, Г. С. Никитина, Высокомолек. соед., **B18**, 695, 1976.
8. Г. А. Иванова, В. В. Королько, В. Н. Пронс, В. П. Милешкевич, В. Н. Шаров, М. П. Гринблат, Авт. свид. 531821, 1976; Бюлл. изобретений, 1976, № 38, 77.
9. Р. А. Шоу, Э. Т. Мукленев, Докл. АН СССР, **208**, 379, 1973.
10. H. R. Allcock, E. J. Walsh, Inorg. Chem., **10**, 1643, 1971.

#### STUDY OF THE POLYMERIZATION OF HEXACHLOROCYCLOTРИPHOSPHAZENE AT ITS INTERACTION WITH PHENOXY-AND OCTAFLUOROPENTOXYSILANES

Fedorov S. G., Gol'din G. S., Nikitina G. S.,  
Kisin A. V., Nosova V. M.

#### Summary

The reaction of hexachlorocyclotriphosphazene with octafluoropentoxo- and phenoxytrimethylsilanes in the presence of pyridine and phosphoric acid has been studied. The simultaneous opening of phosphazene cycle and substitution of chlorine by organooxy-groups were found. The side products of this reaction are the phosphoric esters and pyridine hydrochloride.