

УДК 541.64:547(241+258.11)

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЕКСАХЛОРЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА  
В ПРИСУТСТВИИ ТЕТРАФЕНИЛОЛОВА**

Киреев В. В., Милашвили М. В., Рочев В. Я., Косова Г. Н.,  
Митропольская Г. И., Коршак В. В.

Исследована полимеризация гексахлорциклотрифосфазена в присутствии тетрафенилолова и с использованием гамма-резонансной, ИК- и ЯМР-спектроскопии установлено протекание реакции фенилирования растущих макроионов с одновременным хлорированием тетрафенилолова. Показана возможность регулирования молекулярной массы и выхода полидихлорфосфазена.

Одно из актуальных направлений химии полифосфазенов — разработка удобного и контролируемого метода полимеризации гексахлорфосфазена (ГХФ) с целью получения полидихлорфосфазена (ПХФ) — исходного полимера для синтеза различных типов линейных высокомолекулярных полифосфазенов. В последние годы предложено много различных катализаторов полимеризации ГХФ [1], из которых наиболее перспективными являются неорганические и элементоорганические кислоты Льюиса, в частности  $\text{BCl}_3$  и бороорганические соединения [2, 3], галогениды цинка и ртути [4] и другие [5–7].

В настоящей работе исследована полимеризация ГХФ в присутствии тетрафенилолова (ТФО).

ГХФ очищали двукратной вакуумной возгонкой при остаточном давлении 1,33 Па и температуре 60–65°. Чистоту подтверждали по температуре плавления (112,5–113,0°), данным ГЖХ и масс-спектрометрии. ТФО очищали перекристаллизацией из бензола, т. пл. 225°; чистоту контролировали спектрами ПМР и гамма-резонансными спектрами (ГР). Полимеризацию проводили в ампулах из стекла пирекс, предварительно промытых хромовой смесью, водой и высушенных при 150°. После загрузки исходных веществ ампулы вакуумировали при 1,33 Па в течение 1 ч и запаивали под вакуумом.

Конверсию ГХФ определяли весовым методом после исчерпывающей экстракции реакционной смеси кипящим  $\text{n}$ -гентаном в сухой инертной атмосфере; определяли выход как ПХФ, так и непрореагировавшего ГХФ.

Приведенную вязкость ПХФ измеряли в среде сухого хлороформа при 25° и рассчитывали молекулярную массу по уточненной формуле  $[\eta] = 6,3 \cdot 10^{-4} M^{0,61}$  [8].

Содержание олова в полимерах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа. Спектры ЯМР снимали на приборе «Bruker HX-90»: протонные на частоте 90, фосфорные — 36,4 МГц, в последнем случае с использованием 85%-ной фосфорной кислоты в качестве стандарта. ГР-спектры снимали на спектрометре электродинамического типа с постоянным ускорителем. Источник  $\gamma$ -квантов находился при комнатной температуре, исследуемые поглотители — при температуре жидкого азота.

ИК-спектры записывали на приборе UR-20 для образцов в виде пленок, нанесенных из раствора на пластинке КВг или в виде запрессовок с КВг.

При изучении полимеризации ГХФ установлено, что введение ТФО в количестве 25–200 ммол на 1 моль ГХФ существенно влияет на ход полимеризации; в частности наблюдается индукционный период, который возрастает с увеличением количества ТФО, и тем больше, чем ниже температура полимеризации. Характер действия ТФО меняется в зависимости от продолжительности реакции. На начальных и средних стадиях процесса (8–35 ч) при одинаковой его длительности выход ПХФ выше в опытах с меньшим содержанием ТФО в реакционной смеси. Однако на завершающих стадиях полимеризации (45–55 ч) во всех случаях выход

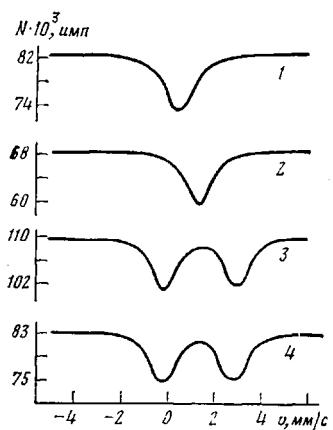


Рис. 1

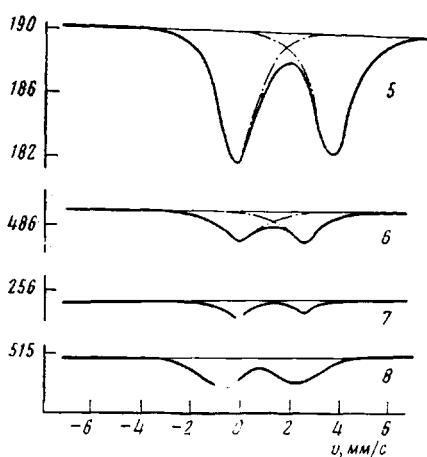
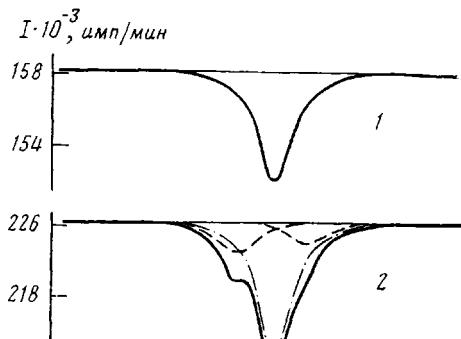


Рис. 2

Рис. 1. ГР-спектры смесей ГХФ с равномольными количествами пиридина и  $\text{SnCl}_4$ . (1), ТФО (2) и  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  (3, 4). 3 — осадок, 4 — раствор

Рис. 2. ГР-спектры: 1 — исходная смесь ГХФ : ТФО (1 : 0,18); 2—4 — продукты ее полимеризации при  $250^\circ$  в течение 20 (2), 40 (3) и 60 (4); 5 — растворимый в  $\text{n}$ -гептане продукт экстракции реакционной смеси; 6 — ПХФ, оставшийся после экстракции; 7, 8 — продукты обработки этого ПХФ бутилатом  $\text{Na}$  в ТГФ соответственно до и после нагревания

ПХФ оказывается выше при использовании больших количеств ТФО, причем эта закономерность наиболее четко проявляется при низких температурах.

Исходя из электронной ненасыщенности атомов олова и способности его соединений к образованию гексакоординационных производных (в частности в случае  $\text{SnCl}_4$  и ГХФ в присутствии пиридина [9]) можно ожидать, что ТФО будет облегчать начальную стадию полимеризации ГХФ — образование ответственного за начало роста цепи катиона азофосфонаия  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6 \rightleftharpoons \text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5^+ + \text{Cl}^-$ , акцептируя  $\text{Cl}^-$  с образованием более устойчивого аниона  $[\text{Ph}_3\text{SnCl}_2]^{2-}$ .

Однако анализ смесей ГХФ и ТФО методом ГР-спектроскопии и ЯМР  $^{31}\text{P}$  после кратковременного прогревания при  $250^\circ$  не показал наличия каких-либо устойчивых комплексов даже в присутствии пиридина, в то время как они образуются в случае  $\text{SnCl}_4$  или  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  (рис. 1).

Важной закономерностью полимеризации ГХФ является значительное уменьшение  $[\eta]$  с ростом количества используемого ТФО, причем наиболее резко этот эффект проявляется при более высоких температурах, тогда как величины  $[\eta]$  при максимальном количестве ТФО (200 ммоль/моль ГХФ) имеют близкие значения при всех исследованных температурах (0,15—0,25 дл/г) (табл. 1, 2).

Таблица 1

## Полимеризация ГХФ в присутствии ТФО при 250°

Количество ТФО, моль/моль ГХФ	Время, ч	Общий выход ПХФ, %	Выход растворимого ПХФ, %	$[\eta]_{25^\circ}$ , дл/г	$M \cdot 10^{-3}$	Количество ТФО, моль/моль ГХФ	Время, ч	Общий выход ПХФ, %	Выход растворимого ПХФ, %	$[\eta]_{25^\circ}$ , дл/г	$M \cdot 10^{-3}$
200	8	2	2	0,24	17	75	8	13	13	1,03	186
	20	12	12	0,25	18		20	49	49	1,04	189
	35	54	50	0,27	22		35	82	82	1,10	205
	45	90	63	0,28	23		45	83	83	1,22	244
150	8	8	8	0,52	60	25	8	28	28	1,20	237
	20	35	35	0,54	64		20	60	60	1,24	250
	35	77	76	0,58	72		45	77	77	1,38	298
	45	91	77	0,61	80						

Таблица 2

## Полимеризация ГХФ в присутствии ТФО при 180°

Количество ТФО, моль/моль ГХФ	Время, ч	Выход * ПХФ, %	$[\eta]$ (хлороформ, 25°), дл/г	$M \cdot 10^{-3}$	Количество ТФО, моль/моль ГХФ	Время, ч	Выход * ПХФ, %	$[\eta]$ (хлороформ, 25°), дл/г	$M \cdot 10^{-3}$
200	25	3	0,11	4	50	25	30	0,31	25
	35	20	0,13	6		35	34	0,34	30
	45	40	0,16	8		45	34	0,36	33
	55	54	0,18	10		55	35	0,38	36
100	25	25	0,21	13	25	8	9	0,47	51
	35	34	0,24	16		25	26	0,50	56
	45	40	0,26	19		35	28	0,53	62
	55	42	0,29	23		40	29	0,55	66

\* Приведен выход растворимого ПХФ; нерастворимый ПХФ отсутствует.

Телогенирующее влияние ТФО особенно отчетливо заметно на зависимости молекулярной массы образующегося ПХФ от продолжительности полимеризации: при максимальном количестве ТФО (180–200 моль/моль ГХФ) молекулярная масса полимера практически не изменяется во время реакции при 250° и лишь незначительно возрастает при 180° (табл. 1, 2).

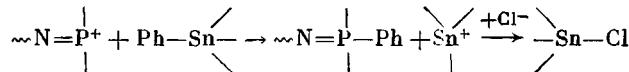
Для выявления других специфических особенностей полимеризации ГХФ в присутствии ТФО с помощью ЯМР  $^{31}\text{P}$  были исследованы остатки ГХФ после завершения процесса и обнаружено наличие в них кроме непрореагировавшего ГХФ и других высших хлорциклофосфазенов — от тетрамера и выше (табл. 3). Это свидетельствует о том, что и в присутствии тетрафенилолова полимеризация ГХФ, видимо, протекает по ионизационному механизму, включающему аномальное взаимодействие растворенного макрокатиона азофосфония с циклами и приводящему к увеличению размера последних за счет «встраивания» в них концевых фрагментов макрокатиона [10]. Анализ данных табл. 3 показывает, что относительная доля образующихся при полимеризации других циклических хлорфосфазенов выше при использовании большего количества ТФО. С уменьшением содержания вводимого ТФО возрастает доля непрореагировавшего ГХФ, а относительные количества других гомологов (тетра-, пента- и гексамеров) колеблются в близких пределах.

С целью установления роли ТФО в полимеризации ГХФ были сняты ГР-спектры реакционных смесей на разных степенях завершенности процесса (рис. 2). ГР-спектр смеси ГХФ с ТФО перед началом реакции

представляет собой синглетную неуширенную линию, характерную для исходного ТФО ( $\delta=1,34$  мм/с), а ГР-спектры продуктов полимеризации — уже дублеты, характерные для  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  ( $\delta=1,30-1,40$  мм/с,  $\Delta=-2,45-2,55$  мм/с) или  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  ( $\delta=1,30-1,40$  мм/с,  $\Delta=2,66-2,80$  мм/с). Таким образом, очевидно, что уже через 40–50 ч весь ТФО превращается в фенилоловохлориды, причем, судя по параметрам ГР-спектров, на завершающих стадиях процесса в их составе наряду с  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  имеется и  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ .

Образовавшиеся фенилоловохлориды при экстракции ПХФ  $n$ -гептаном (для удаления непрореагировавшего ГХФ и образовавшихся высших циклов) также переходят в раствор. ГР-спектр остатка, полученного после удаления  $n$ -гептана, идентичен ГР-спектру полимера до экстракции (наблюдалось некоторое различие в значении квадрупольного расщепления  $\Delta$ , обусловленное тем, что спектр продукта экстракции снят в растворе в ТГФ, с которым фенилоловохлориды образуют гексакоординационные комплексы [11]). В полидихлорфосфазене после его экстракции  $n$ -гептаном по данным ГР-спектроскопии остается лишь незначительная часть образовавшихся фенилоловохлоридов (~10% по весу). При повторной экстракции полимера кипящим  $n$ -гептаном или после переосаждения ПХФ из раствора в бензole  $n$ -гексаном содержание фенилоловохлоридов в нем уменьшается до содержания Sn 0,001% (по данным рентгенофлуоресцентного анализа).

Исходя из ионизационного механизма полимеризации хлорциклофосфазенов, можно предположить следующую схему образования фенилоловохлоридов из ТФО:



В соответствии со схемой рост цепи прекращается вследствие реакции макрокатиона с ТФО, при этом макромолекулы образующегося ПХФ должны содержать на конце фенильные группы. Действительно, ИК-спектр ПХФ, полученного полимеризацией ГХФ в присутствии 200 ммоль ТФО на 1 моль ГХФ и переосажденного из раствора в бензоле  $n$ -гексаном содержит полосу поглощения  $1435 \text{ см}^{-1}$ , характерную для валентных колебаний связи Р—С — арил, и поглощение в области  $700-800 \text{ см}^{-1}$ , соответствующее деформационным колебаниям связей С—Н фенильного кольца. На спектре ПМР полидихлорфосфазена, снятом для образца без удаления фенилоловохлоридов (рис. 3), наряду с сигналами ароматических протонов фенильного цикла, соединенного с атомом фосфора (7,82 и 7,92 м. д.) имеется мультиплетный сигнал при 8,66 м. д., характерный для протонов фенильного цикла, соединенного с атомом олова (7,82 и 7,92 м. д.) имеется мультиплетный сигнал при 8,66 м. д., характерный для протонов фенильного цикла, соединенного с атомом олова (7,82 и 7,92 м. д.). После удаления фенилоловохлоридов экстракцией  $n$ -гептаном, на спектре ПМР

Таблица 3

**Образование высших циклических хлорфосфазенов в процессе блочной полимеризации ГХФ в присутствии ТФО  
(Температура полимеризации  $250^\circ$ , продолжительность 45 ч)**

Количество ТФО, ммоль/моль ГХФ	Конверсия, %	Содержание * (%) в непрореагировавшем остатке циклических гомологов $(\text{PNCl}_2)_n$ со значениями $n$				
		3	4	5	6	7
200	90	0	10	13	27	50
180	89	20	10	80	26	54
150	87	10	12	10	20	48
100	85	13	14	80	18	47
75	83	22	19	70	15	37
50	80	25	12	90	22	32
25	77	40	10	40	18	28

\* По данным спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$ .

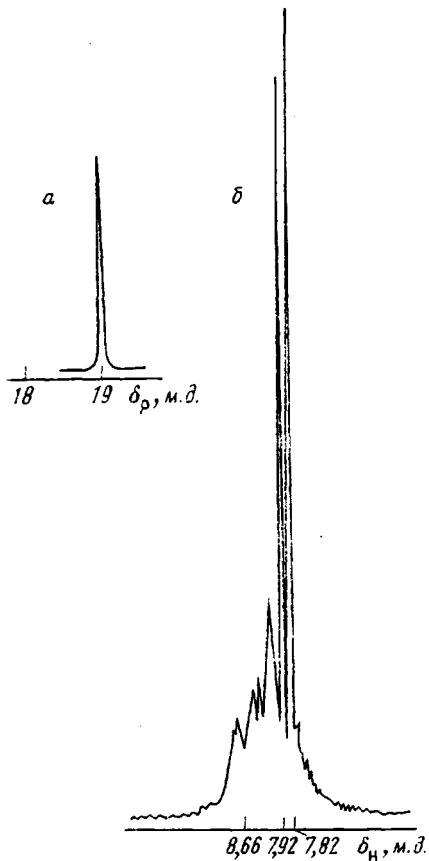


Рис. 3

Рис. 3. Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  (а) и  $^1\text{H}$  (б) полидихлорфосфазена, полученного в присутствии 200 моль ТФО на 1 моль ГХФ при  $250^\circ$  за 40 ч

Рис. 4. ГР-спектры: 1 – смесь полученного в отсутствие добавок полидихлорфосфазена и ТФО; 2 – смесь ТФО и бутилата Na в смеси ТГФ и бутанола; 3 – смесь полидибутиксифосфазена и ТФО после нагревания в бензоле

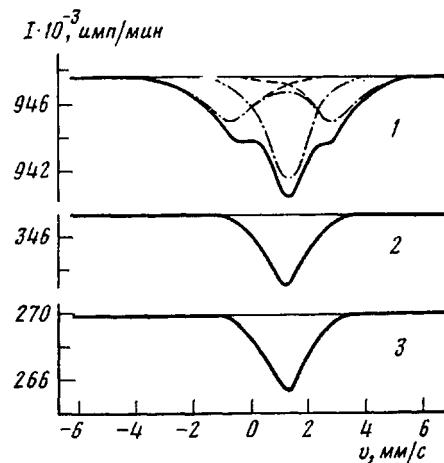


Рис. 4

остается только сигнал протонов фенильного кольца, связанного с фосфором. В то же время на спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  полидихлорфосфазена имеется только один синглетный сигнал в области 19 м.д.; видимо, концентрация концевых групп  $\text{P}-\text{Ph}$  в ПХФ недостаточна для проявления на спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  сигналов концевых атомов фосфора, соединенных с фенильной группой.

Интересно отметить и тот факт, что превращение ТФО в фенилоловохлориды происходит не только в процессе полимеризации ГХФ, но и в результате простого смешения в растворе в ТГФ заранее полученного термической полимеризацией без добавок ПХФ и ТФО: ГР-спектр этой смеси представляет собой суперпозицию синглетной линии исходного ТФО и дублета, характерного для образовавшегося трифенилоловохлорида (рис. 4). Очевидно, в этом случае происходит взаимодействие с ТФО

концевых ионных групп макромолекул типа  $\cdots =\text{N} - \text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}^-$ .

С позиций последующего использования ПХФ для синтеза на его основе органозамещенных полифосфазенов необходимо выяснить влияние присутствующих в нем фенилоловохлоридов на протекание реакций замещения атомов хлора. ПХФ, освобожденный от большей части фенилоловохлоридов однократной экстракцией кипящим  $n$ -гептаном, был растворен в ТГФ (ГР-спектр этого раствора приведен на рис. 2). После добавления к указанному раствору суспензии бутилата Na в ТГФ и выдержки при комнатной температуре 24 ч (при этих условиях происходит замещение большей части атомов хлора на бутокси-группы [12]), вид ГР-спектра не изменился. Однако после 10-часового кипячения смеси наблюдается изменение ГР-спектра (рис. 2), что связано с образованием соединений, содержащих, видимо, связи  $\text{SnOSn}$ .

В то же время при смешении в растворе в ТГФ тетрафенилолова с предварительно полученными по методике [12] полидибутоксифосфазеном или при нагревании их в растворе в ТГФ изменения параметров ГР-спектра не наблюдается (рис. 4, спектр 3).

Таким образом, проведенное исследование позволило установить, что в присутствии тетрафенилолова полимеризация гексахлорциклогексофазена протекает с индукционным периодом и сопровождается образованием фенилоловохлоридов и частичным фенилированием растущих макрокатионов, в результате чего фенильные производные олова выполняют роль регулятора молекулярной массы. Образующийся полидихлорфосфазен необходимой молекулярной массы с примесями фенилоловохлоридов может быть использован для последующих реакций замещения.

Авторы благодарят О. Л. Липендину за проведение рентгенофлуоресцентного анализа.

#### Литература

1. Киреев В. В., Митропольская Г. И., Зинович З. К. Успехи химии, 1982, т. 57, № 2, с. 266.
2. Фильдхауз Е. В., Грэйес Д. Ф. Пат. 4226840 (США).—Опубл. в РЖХим, 1981, 9C309.
3. Fieldhouse J. W., Graves D. F. Polymer Preprints, 1981, № 7, p. 315.
4. Devadoss E., Regunadhan C. P. Makromolek. Chem., 1982, B. 183, № 11, S. 2645.
5. Horn H., Kolkmann F. Makromolek. Chem., 1982, B. 183, № 8, S. 1833.
6. Horn H., Kolkmann F. Makromolek. Chem., 1982, B. 183, № 8, S. 1843.
7. Киреев В. В., Багирова Ф. А., Митропольская Г. И., Шумакова С. О. А. с. 870466 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1981, № 37, с. 211.
8. Knoesel R., Parrod J., Benoit H. Compt. Rend., 1960, v. 251, № 11, p. 2944.
9. Жиухин С. М., Киреев В. В. Журн. неорган. химии, 1964, т. 8, № 11, с. 2671.
10. Киреев В. В., Коршак В. В., Митропольская Г. И., Сулковски В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 100.
11. Рочев В. Я. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ. наук. М.: ИХФ, АН СССР, 1968, с. 147.
12. Киреев В. В., Кленова Т. С., Коршак В. В., Дубровина Л. В., Сартания В. Г., Тростенюк Н. В., Фортунатов О. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 228.

Московский институт  
тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
28.X.1984

#### POLYMERIZATION OF HEXACHLOROCYCLOPHOSPHAZENE IN THE PRESENCE OF TIN TETRAHENYL

Kireev V. V., Milashvili M. V., Rochev V. Ya., Kosova G. N.,  
Mitropol'skaya G. I., Korshak V. V.

#### Summary

Polymerization of hexachlorocyclophosphazene in the presence of tin tetraphenyl has been studied. The process of phenylation of propagating macroradicals with simultaneous chlorination of tin tetraphenyl was established using  $\gamma$ -resonance, IR- and NMR-spectroscopy. The possibility to regulate MM and yield of polydichlorophosphazene was shown.