

На правах рукописи



Горлов Михаил Владимирович

**Синтез и полимеризация
N-триметилсилилтрихлорфосфоранимина
и химические превращения образующихся олиго- и
полидихлорфосфазенов**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2018

Работа выполнена на кафедре химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель:

кандидат химических наук
Бредов Николай Сергеевич
доцент кафедры химической технологии
пластических масс Российского химико-
технологического университета имени
Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Кирилин Алексей Дмитриевич
заведующий кафедрой химии и технологии
элементоорганических соединений
Московского технологического университета

кандидат химических наук
Скоротецкий Максим Сергеевич
научный сотрудник Института синтетических
полимерных материалов имени
Н.С. Ениколопова Российской академии наук

Ведущая организация:

Ордена трудового красного знамени
Институт нефтехимического синтеза имени
А.В. Топчиева Российской академии наук

Защита диссертации состоится «31» мая 2018 г. в __⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 в РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9), в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2018 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
Д 212.204.01



Биличенко Ю.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Олигомерные и полимерные фосфазены представляют все возрастающий научный и практический интерес в связи с огнестойкостью и высокими физико-механическими характеристиками композиционных материалов на их основе. Перспективным классом фосфазенов являются их линейные олигодиаалкокси- производные в связи со способностью к комплексообразованию с редкими, рассеянными и тяжелыми металлами. Так еще более 50 лет тому назад в нашей стране разработан эффективный фосфазеновый экстрагент – полиалкилфосфонитрильная кислота (ПАФНК) и было организовано его полупромышленное производство.

Несмотря на широкое использование ПАФНК, представляющей сложную смесь кислых олигоалкоксифосфазенов, ее точный состав и характеристики составляющих компонентов до сих пор точно не установлены.

Общей **целью настоящей диссертации** явилась разработка методов синтеза линейных олигохлорфосфазенов с регулируемой длиной фосфазеновой цепи и их диаалкоксипроизводных, а также предварительная оценка экстракционной способности последних.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- установить оптимальные условия синтеза исходного для получения линейных олигохлорфосфазенов N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$;
- выявить оптимальные условия полимеризации этого мономера и определить пути регулирования молекулярной массы образующихся линейных олигохлорфосфазенов;
- установить возможность циклизации линейных олигохлорфосфазенов с целью направленного получения хлорциклофосфазенов с регулируемым размером кольца;
- синтезировать ряд органоокси-производных линейных олигофосфазенов, изучить их свойства и произвести предварительную оценку способности экстрагировать редкоземельные металлы.

Научная новизна.

1. Найдены оптимальные условия синтеза $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ реакцией PCl_5 с гексаметилдисилазаном (ГМДС): осуществление процесса в среде дихлорметана, равномольное соотношение исходных веществ, введение PCl_5 в твердом виде и постепенное повышение температуры в течение 2 часов от -55 до 20°C .

2. Предложен наиболее вероятный механизм инициирования и роста цепи при полимеризации N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина, включающий

взаимодействие растущего концевго макрокатиона с мономером и последующий распад образующегося промежуточного четырехцентрового переходного состояния с элиминированием метилтрихлорсилана и удлинением растущей цепи на одно звено $-P=N-$.

3. Установлены возможность циклизации линейных олигохлорфосфазенов с образованием соответствующих малодоступных циклов и факт частичного межцепного взаимодействия концевых групп олигохлорфосфазенов с удлинением их цепей.

4. Получены и охарактеризованы линейные фенокси- и диалкоксифосфазены, содержащие в цепи от 3 до 10 фосфазеновых звеньев, а также монодисперсные полифосфазены с молекулярной массой до 175 кДа и коэффициентом полидисперсности 1,01.

Теоретическая и практическая значимость работы. С использованием существующих теоретических представлений предложен и обоснован наиболее вероятный механизм роста цепи при полимеризации N-(триметилсилил)-трихлорфосфоранимина под действием PCl_5 . Синтезирован широкий спектр олиго- и полидихлорфосфазенов с регулируемой молекулярной массой и их дифенокси- и диалкоксипроизводные, последние оказались эффективными экстрагентами для извлечения редкоземельных элементов из азотнокислых водных растворов.

Методология и методы исследования. В настоящей работе использованы следующие методы исследований: 1H , ^{31}P и ^{13}C ЯМР спектроскопия, MALDI-TOF масс-спектрометрия, хроматомасс-спектрометрия, гель-проникающая хроматография, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия. Оценка экстракционной способности полученных 2-этилгексилокси-производных олигофосфазенов проведена по отношению к лантану и иттрию при различных кислотности исходного водного раствора и концентрации экстрагента.

Исследования методами 1H , ^{13}C и ^{31}P ЯМР-спектроскопии выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Положения, выносимые на защиту:

- получение N-(триметилсилил)-трихлорфосфоранимина взаимодействием пентахлорида фосфора и гексаметилдисилазана;
- синтез линейных олиго- и полидихлорфосфазенов с точно регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками в одну стадию взаимодействием PCl_5 и ГМДС;
- новый подход к направленному синтезу циклических фосфазенов, в том числе высших, внутримолекулярной циклизацией олигофосфазенов под действием ГМДС;

— результаты исследований олиго(2-этилгексилокси)фосфазенов в качестве коллективных экстрагентов редкоземельных металлов.

Степень достоверности и апробация результатов. Отдельные результаты работы были доложены на VII всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017» (Москва, Россия, 2017); XII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры – 2017» (Черноголовка, Россия, 2017); VII Международной конференции ИЮПАК по зеленой химии (Москва, Россия, 2017); V Международной конференции-школе по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры – 2015» (Волгоград, Россия, 2015); Конференции-конкурсе научных работ молодых ученых по химии элементоорганических соединений и полимеров (Москва, Россия, 2015); Открытом конкурсе-конференции научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров «ИНЭОС OPEN CUP» (Москва, Россия, 2017); X, XI, XII международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2014», «МКХТ-2015» и «МКХТ-2016» (Москва, Россия, 2014, 2015, 2016).

По результатам работы опубликовано 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и тезисы к 10 докладам на научных конференциях, получено 2 патента РФ на изобретения.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка использованной литературы. Работа изложена на 164 страницах, содержит 45 рисунков и 16 таблиц. Список использованной литературы включает 197 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и перспективность темы работы.

В обзоре литературы проанализированы научные работы и патенты по теме диссертации. Отмечены основные направления исследований в области синтеза олигомерных фосфазенов линейного и циклического строения, а также полифосфазенов, оценка их свойств и областей практического использования.

В обсуждении представлены основные результаты по теме диссертации.

В экспериментальной части приведены физико-химические характеристики исходных веществ и способы их очистки. Описаны методики синтеза и используемые в работе методы исследования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на большое количество известных способов получения полидихлорфосфазена, только метод живой катионной полимеризации N-(триметилсилил)-трихлорфосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ (фосфоранимин, **1**) позволяет

контролировать молекулярную массу (ММ) и молекулярно-массовое распределение (ММР) целевого полимера.

Основной проблемой живой катионной полимеризации фосфоранимина является сложность получения исходного мономера. Существующие способы либо многостадийны, либо требуют использования труднодоступных и высокоактивных реагентов, как правило, получаемых из гексаметилдисилазана (ГМДС).

Взаимодействие ГМДС с пентахлоридом фосфора является перспективной альтернативой существующим методам получения фосфораниминов, а его изучение представляет большой научный и практический интерес.

Взаимодействие ГМДС и PCl_5 с постепенным прикапыванием раствора последнего в дихлорметане (ДХМ) к раствору ГМДС в том же растворителе приводит к образованию N-(гидрид)трихлорфосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$ (2), циклических гексахлорциклотрифосфазена (тример, ГХФ, Ц₃) и октахлорциклотетрафосфазена (тетрамер, ОХФ, Ц₄), линейных фосфазеновых цепей различной длины общей формулы $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$, где $n=1, 2, 3$ (Л₁, Л₂, Л₃ соответственно), а также высших циклических хлорфосфазенов (Ц₇ ÷ Ц₁₀) (рисунок 1).

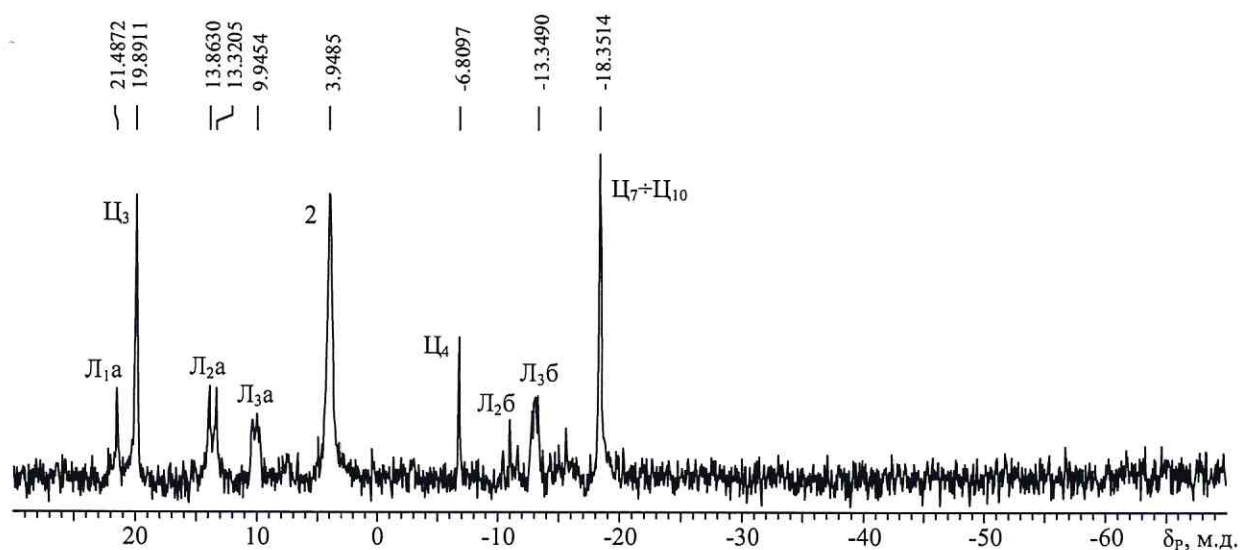
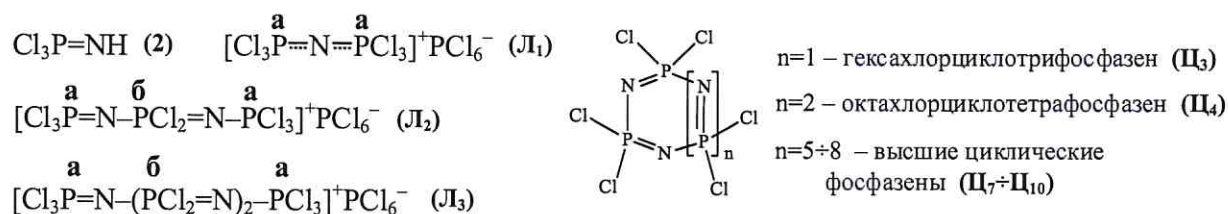
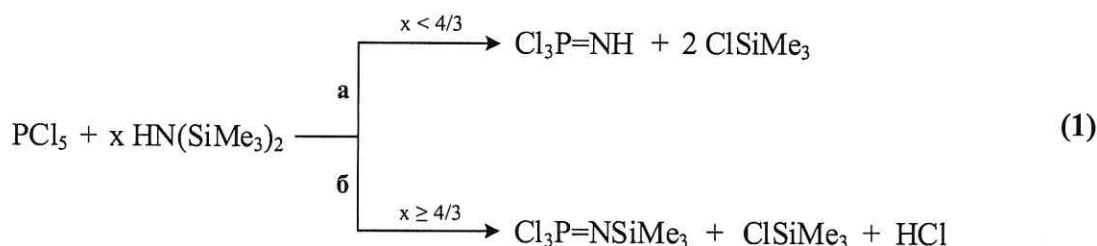
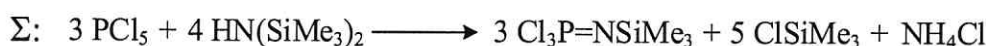
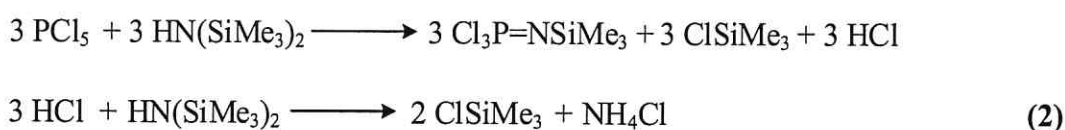


Рисунок 1 – ^{31}P ЯМР спектр продуктов взаимодействия равномольных количеств PCl_5 и ГМДС в ДХМ в течение 2 часов при температуре 20°C

На первой стадии процесса происходит конкурентное образование целевого фосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ и его N-гидрид-производного, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$. Смещение в сторону образования одного из продуктов реакции в первую очередь обусловлено соотношением исходных реагентов, как показано на схеме 1.

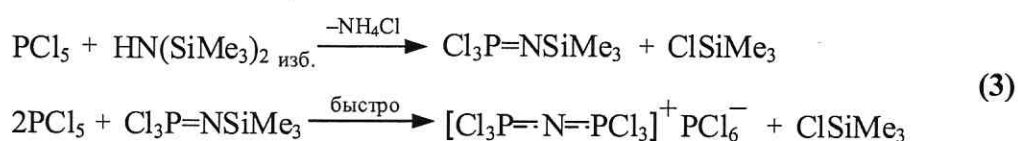


Образование $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ становится предпочтительным в присутствии избытка ГМДС, который одновременно выступает как реагент, а также акцептирует выделяющийся в процессе реакции гидрохлорид с образованием хлорида аммония (схема 2).



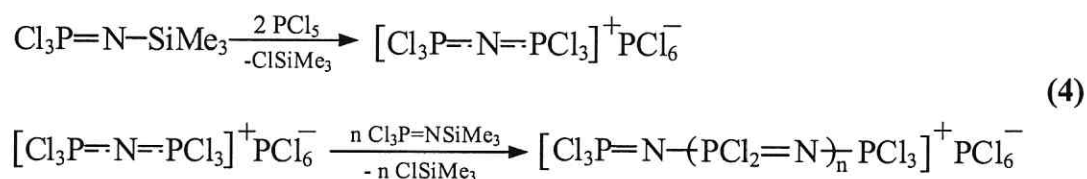
Из схемы (2) видно, что полное акцептирование всего образующегося гидрохлорида возможно при наличии не менее 4 молей ГМДС на 3 моля хлорида фосфора.

Скорость реакции PCl_5 с фосфоранимином выше, чем скорость взаимодействия пентахлорида с $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ (схема 3):



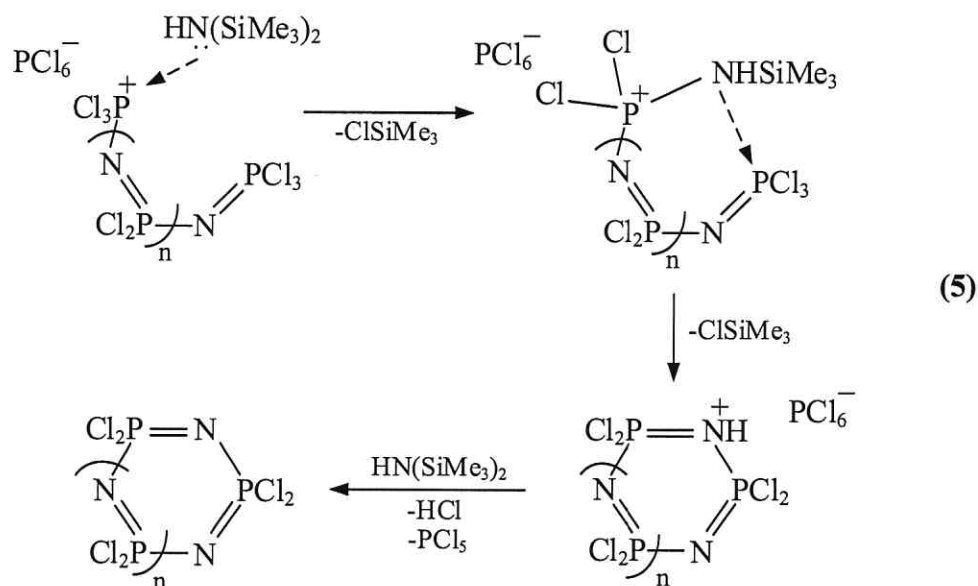
Таким образом, после образования на начальном этапе целевого фосфоранимина дальнейшее постепенное введение раствора пентахлорида фосфора способствует иницированию катионной полимеризации $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ и росту фосфазеновой цепи до полного исчерпания мономера.

Процесс роста катиона может быть проиллюстрирован следующей схемой 4:



Циклизация коротких линейных фосфазеновых солей под действием ГМДС приводит к образованию хлорциклофосфазенов (схема 5).

Проведение взаимодействия ГМДС с пентахлоридом фосфора в присутствии двукратного и более избытка силазана позволяет существенно понизить вероятность иницирования полимеризации фосфоранимина. Однако, основной проблемой синтеза $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ в системе с избытком ГМДС является невозможность их разделения в связи с близостью температур кипения. В то же время присутствие даже небольших примесей ГМДС в образующемся фосфоранимине, оказывает значительный ингибирующий эффект на процесс полимеризации последнего и способствует циклизации растущих фосфазеновых цепей.



Взаимодействием раствора ГМДС с кристаллическим PCl_5 при мольном соотношении 1,2:1 и температуре -55°C удалось синтезировать фосфоранимин с минимальным количеством побочных продуктов. Однако в указанных условиях существенно понижается скорость целевой реакции, что приводит к сохранению ГМДС в конечной смеси. Для достижения полного превращения исходного силазана в $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ процесс вели с постепенным повышением температуры от -55°C до 0°C в течение 4 часов.

Принимая во внимание тот факт, что образование $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ протекает при соотношении PCl_5 :ГМДС равном 1:1,333... (схема 2), 1,2 молей ГМДС оказывается недостаточно для исчерпания всего пентахлорида фосфора. Под действием сохранившегося PCl_5 после 30-минутной выдержки при 20°C происходит полное превращение целевого фосфоранимина в ПДХФ, о чем свидетельствует характерный набор сигналов в областях $\delta_{\text{P}}=10, -15$ и -18 м. д (рисунок 2). Разделение PCl_5 с фосфоранимином и выделение последнего в чистом виде осуществляли последовательной отгонкой в вакууме дихлорметана, триметилхлорсилана и целевого соединения

незамедлительно по окончании реакции, не позволяя реакционной массе нагреваться до комнатной температуры и тем самым, предотвращая протекание побочной полимеризации. Воспроизводимый выход продукта составил 55%.

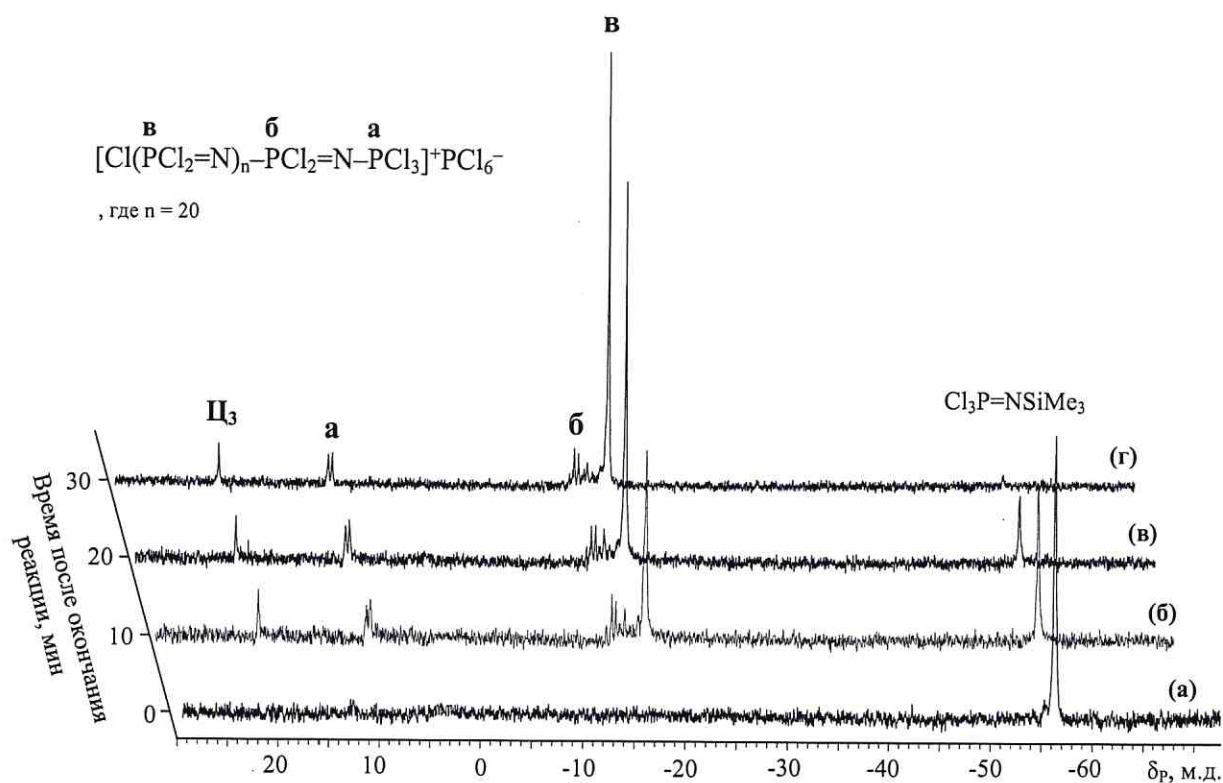


Рисунок 2 – ^{31}P ЯМР спектры продукта взаимодействия PCl_5 и ГМДС в соотношении 1:1,2 при -55°C непосредственно после окончания синтеза (а), а также после выдержки при комнатной температуре в течение 10 (б), 20 (в) и 30 минут (г)

Ввиду нестабильности и склонности мономера $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ к самопроизвольной полимеризации, весьма перспективной представляется разработка одностадийного метода получения линейных фосфазенов непосредственным взаимодействием PCl_5 и ГМДС, не требующего выделения фосфоранимина в чистом виде.

Линейный хлорфосфазен получали в одном реакторе путём взаимодействия ГМДС и PCl_5 при различных мольных соотношениях через промежуточную стадию образования фосфоранимина с постепенным нагреванием реакционной смеси от -55°C до 0°C и последующей выдержкой ее при 20°C для инициирования полимеризации мономера остаточным PCl_5 .

Поскольку процесс полимеризации инициируется ионной формой пентахлорида фосфора, образованной двумя молекулами PCl_5 , в случае введения m молей PCl_5 в качестве инициирующей добавки будет образовано $m/2$ активных центров полимеризации (схема б).



Для иницирования полимеризации фосфоранимина m молями PCl_5 или $m/2$ молями иницирующих ионных пар $\text{PCl}_4^+\text{PCl}_6^-$ можно записать (схема 7):

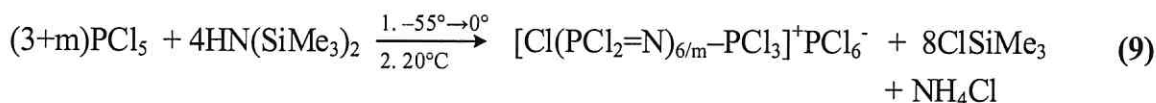


Степень полимеризации итогового линейного хлорфосфазена n будет равна отношению количества молей мономера на число активных центров полимеризации (схема 8):

$$n = \frac{3}{m/2} = \frac{6}{m} \quad , \text{ где } 3 - \text{ общее количество молей мономера } \text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3 \quad (8)$$

$m/2$ – число активных центров полимеризации, моли

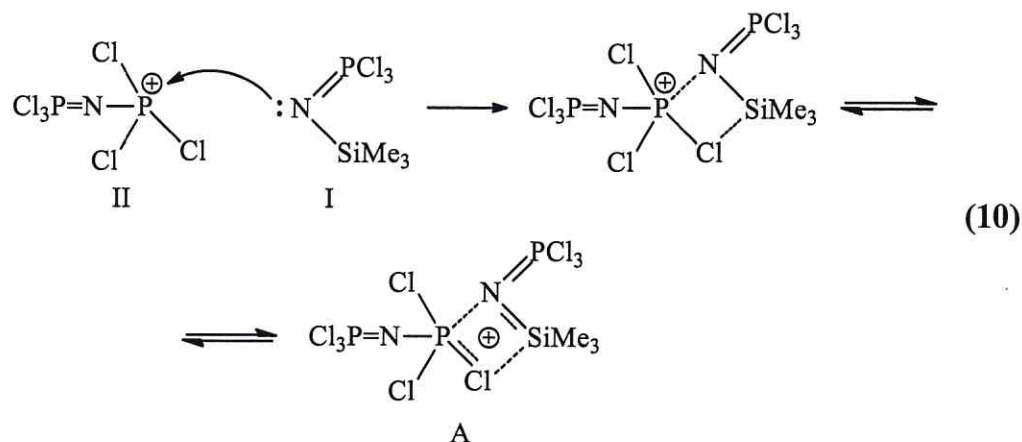
Общее уравнение получения олиго- и полихлорфосфазенов взаимодействием PCl_5 и ГМДС принимает следующий вид (схема 9):



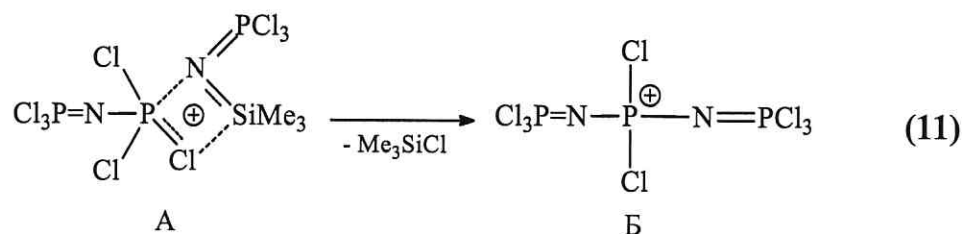
, где m – число молей PCl_5 , иницирующего полимеризацию

Представляется весьма важным установление механизма роста цепи при полимеризации $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ под влиянием иницирующих количеств PCl_5 (ионной пары $\text{PCl}_4^+\text{PCl}_6^-$).

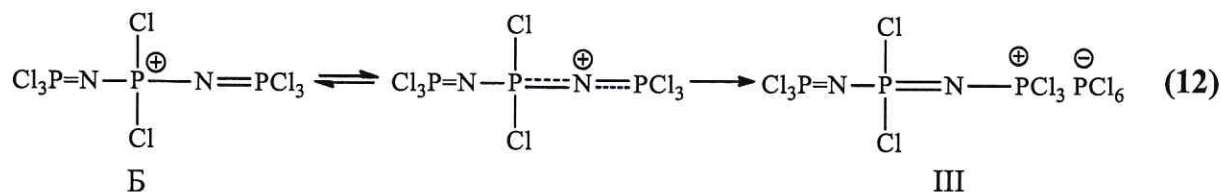
Вероятнее всего это превращение начинается с координации атома азота соединения I с фосфониевым катионом II и образованием лабильного четырехцентрового переходного состояния А (схема 10).



Переходное состояние А стабилизировано вследствие делокализации положительного заряда по всем четырем атомам цикла. При распаде этого цикла выделяется Me_3SiCl и образуется новое высокоактивное переходное состояние Б с положительно заряженным четырехкоординационным атомом фосфора (схема 11).



Соединение Б быстро переходит в стабильную форму с концевым азотрихлорфосфониевым катионом, стабилизированным гексахлорфосфатным анионом (схема 12).

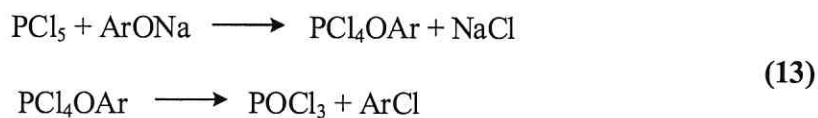


Удлиненное на одно звено соединение III и его высшие гомологи, взаимодействуя аналогичным образом с I, продолжают дальнейший рост цепи.

В соответствии со схемой 9 был синтезирован ряд линейных олигомеров общей формулы $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ со средними значениями $n=1, 2, 3$ и ≥ 4 . Из анализа ^{31}P -ЯМР спектров этих соединений установлено, что во всех случаях образуются статистические смеси с преобладающим содержанием гомолога, соответствующего расчетному по исходному соотношению $\text{PCl}_5 : \text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$.

С целью получения стабильных соединений, устойчивых к действию влаги воздуха, а также для синтеза модельных алкокси- и арилоксипроизводных олигофосфазенов было осуществлено замещение атомов хлора в составе солей $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ на фенокси- и трифторэтокси- фрагменты; в качестве исходного олигохлорфосфазена было выбрано соединение с расчетной степенью полимеризации $n = 5$.

По данным MALDI-TOF масс-спектрометрии (рисунок 3) было установлено, что полученные в результате замещения олигомерные феноксифосфазены содержат концевую фосфорильную группу, которая, вероятно, образуется по известному механизму (схема 13):



Полученные продукты, как правило, содержат одну OH группу, реже две. Присутствие гидроксигрупп во всех образцах подтверждает известное из литературы предположение Allcock о протекании побочной реакции атакующего агента с α -углеродными атомами органохлоридов, преимущественно концевых, с отщеплением побочного эфира ROR и образованием фрагментов $-\text{O}^-\text{Na}^+$. Последующее замещение

атома Na на водород на стадии очистки соединения приводит к образованию групп $-N=P-OH$, которые находятся в имид-амидном таутомерном равновесии с фосфориламидной формой $-NH-P=O$.

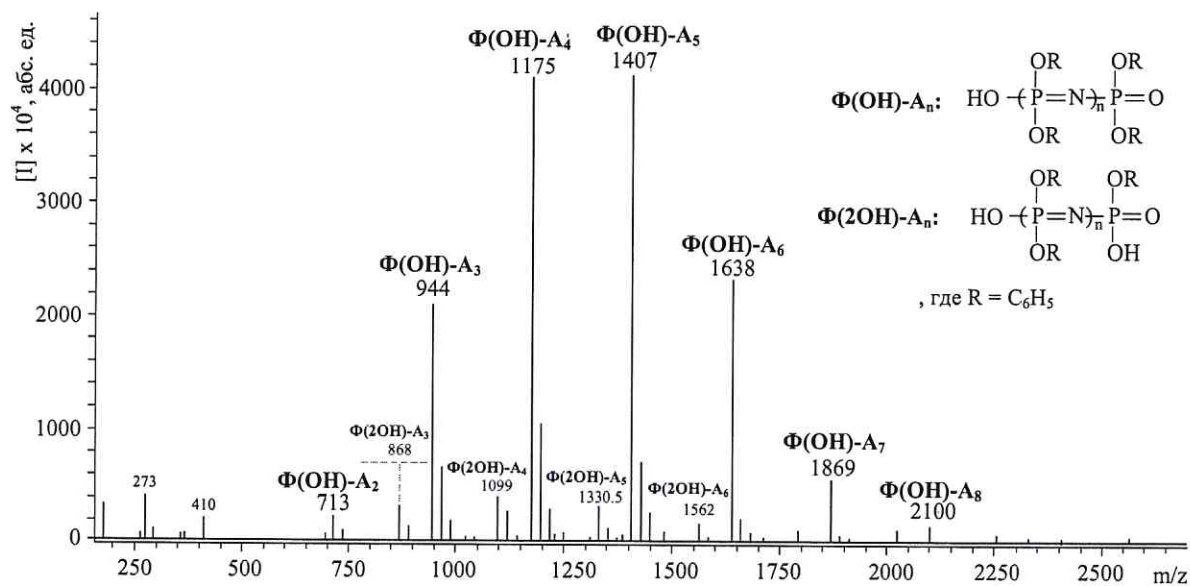


Рисунок 3 – MALDI-TOF масс-спектр феноксизамещенного олигофосфазена с расчетной степенью полимеризации $n = 5$

Аналогичным способом был получен олигобис(трифторэтоксифосфазен). Анализ его методами ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии выявил высокую согласуемость результатов для двух синтезированных органических производных, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости синтеза и о возможности применения данного подхода для получения широкого спектра олигоорганопосфазенов различного строения.

Взаимодействие PCl_5 с избытком ГМДС в мольных соотношениях близких к 1:1,33... согласно уравнению, представленному на схеме 9, приводит к образованию высокомолекулярных линейных полидихлорфосфазенов; их синтез осуществляли в среде ДХМ при соотношениях исходных реагентов, указанных в таблице 1.

Замещением атомов хлора в ПДХФ на трифторэтоксифенокси- и фенокси-группы получены соответствующие полиорганопосфазены. Методами ^{31}P и 1H ЯМР-спектроскопии подтверждено строение полученных полибис(трифторэтоксифосфазена) ($\delta_P = -7,8$ м.д., $\delta_H = 4,5$ м.д.) и полибис(фенокси)-фосфазена ($\delta_P = -19,5$ м.д., $\delta_H = 6,8$ м.д.).

Истинные значения молекулярных масс фенокси-замещенных производных, синтезированных взаимодействием PCl_5 и ГМДС в мольном соотношении 1:1,25 и 1:1,33, полученные методом ГПХ составили 7 388 и 173 189 г/моль, соответственно, что весьма

точно соотносится с теоретически рассчитанными значениями (7 256 и 184 664 г/моль, соответственно). ППД для обоих образцов не превышает 1,1.

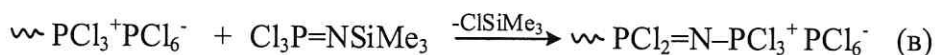
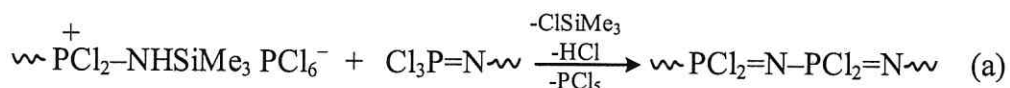
Таблица 1 – Влияние соотношения исходных реагентов на ММ образующихся полидихлорфосфазенов

Мольное соотношение PCl_5 : ГМДС	[M]:[I]*	$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль	
		Расчетная	Экспериментальная **
1:1,25	30:1	3,9	3,2
1:1,30	78:1	9,5	10,3
1:1,32	198:1	23,4	-
1:1,33	800:1	93	-

* Соответствующее расчетное мольное соотношение мономер $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$: инициатор

** Оценку значений ММ проводили по соотношению интегральных интенсивностей сигналов атомов фосфора в концевых и центральных звеньях цепи в ^{31}P ЯМР-спектрах полимеров

Циклические продукты получали последовательными синтезом олигохлорфосфазенов с различной степенью полимеризации и их циклизацией под действием дополнительно вводимого количества ГМДС (схема 5). Процесс циклизации сопровождается частичным межмолекулярным взаимодействием олигофосфазенов (схема 14а) с образованием фосфоранимина (схема 14б) и увеличением длины молекулы за счет присоединения образовавшегося $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ (схема 14в).



Циклизацию линейного олигохлорфосфазена $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n\text{-PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$, полученного при соотношении PCl_5 : ГМДС в мольном соотношении 9:8, проводили в среде ДХМ при комнатной температуре. Процесс протекает количественно, а данные ЯМР спектроскопии (рисунок 4) указывают на полноту циклизации растущих цепей.

Наиболее интенсивный пик циклического тетрамера обусловлен увеличением склонности линейных фосфазенов с более чем тремя звеньями в цепи к участию в межмолекулярном взаимодействии. Таким образом, часть молекул с $n=4$ приняла участие в образовании более длинных цепей, что привело к снижению выхода циклического пентамера. Эта особенность также объясняет природу образования циклофосфазенов с числом звеньев, равным 9 и 10.

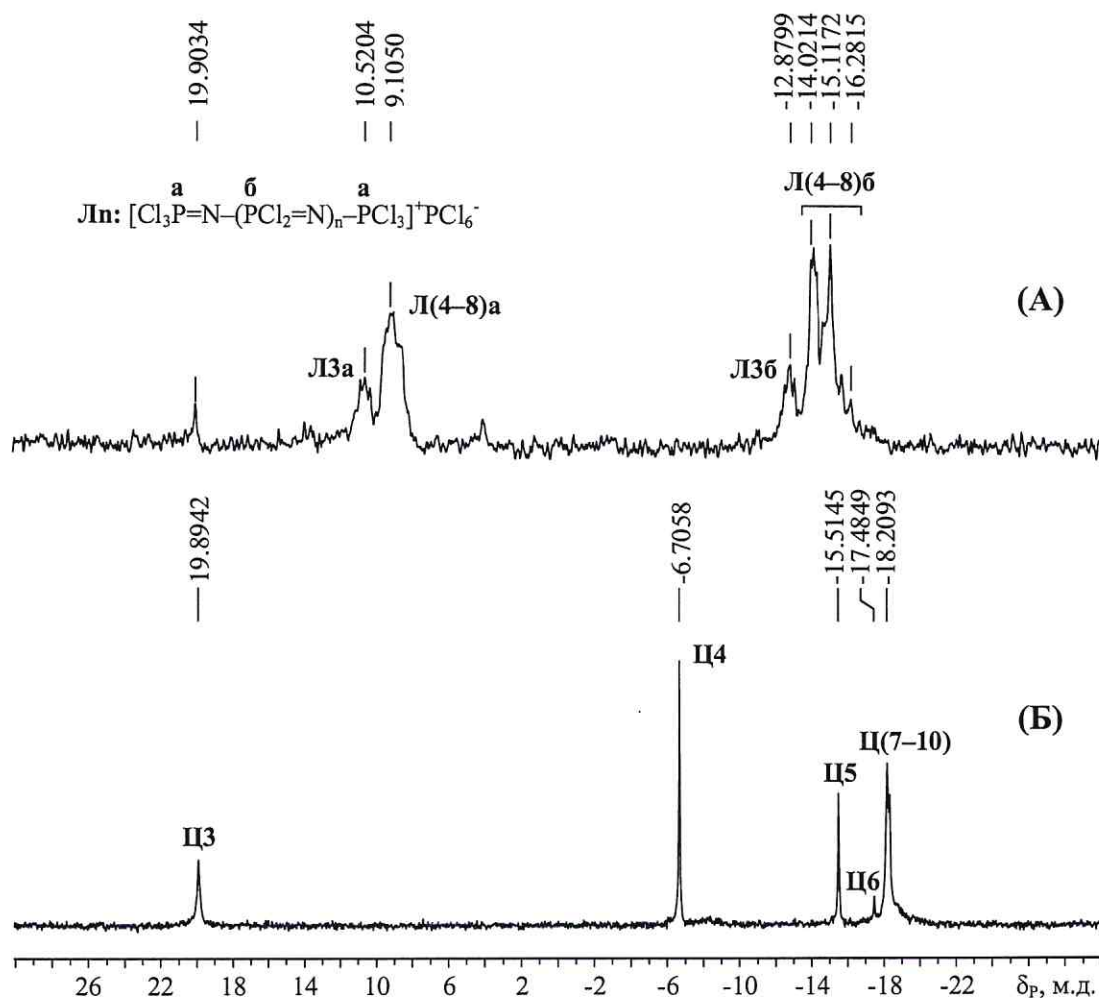


Рисунок 4 – ^{31}P ЯМР спектр продукта взаимодействия PCl_5 и ГМДС по методике I в соотношении 9:8 до (А) и после (Б) циклизации.

Результаты ^{31}P ЯМР-анализа (рисунок 5) и MALDI-TOF спектрометрии (рисунок 6) фенокси-производных циклофосфазенов хорошо согласуются с полученными данными.

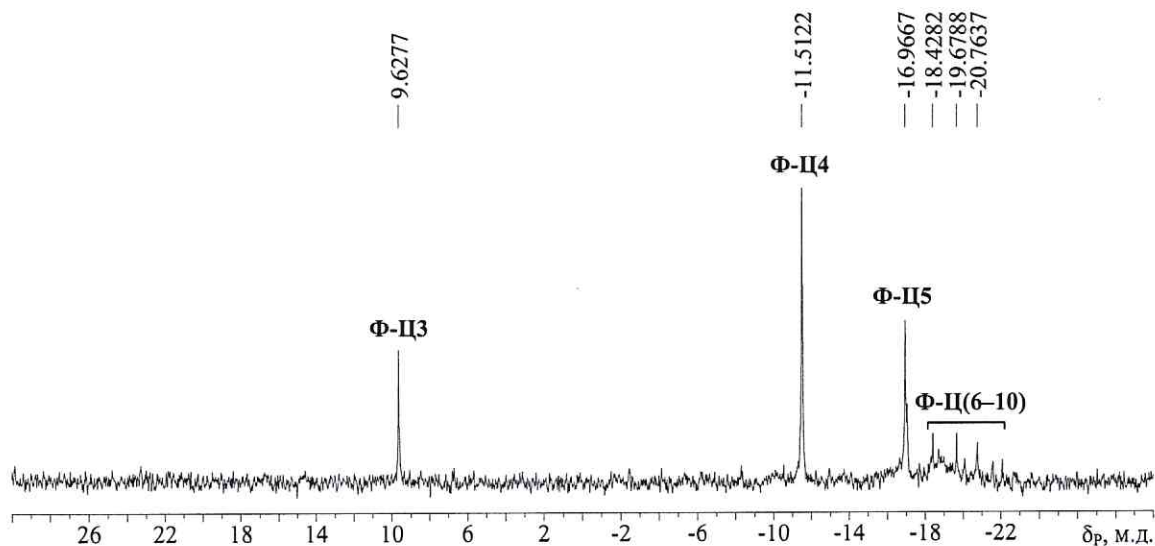


Рисунок 5 – ^{31}P ЯМР спектр феноксипроизводных циклофосфазенов, полученных циклизацией олигомера с расчетной длиной цепи, равной 4.

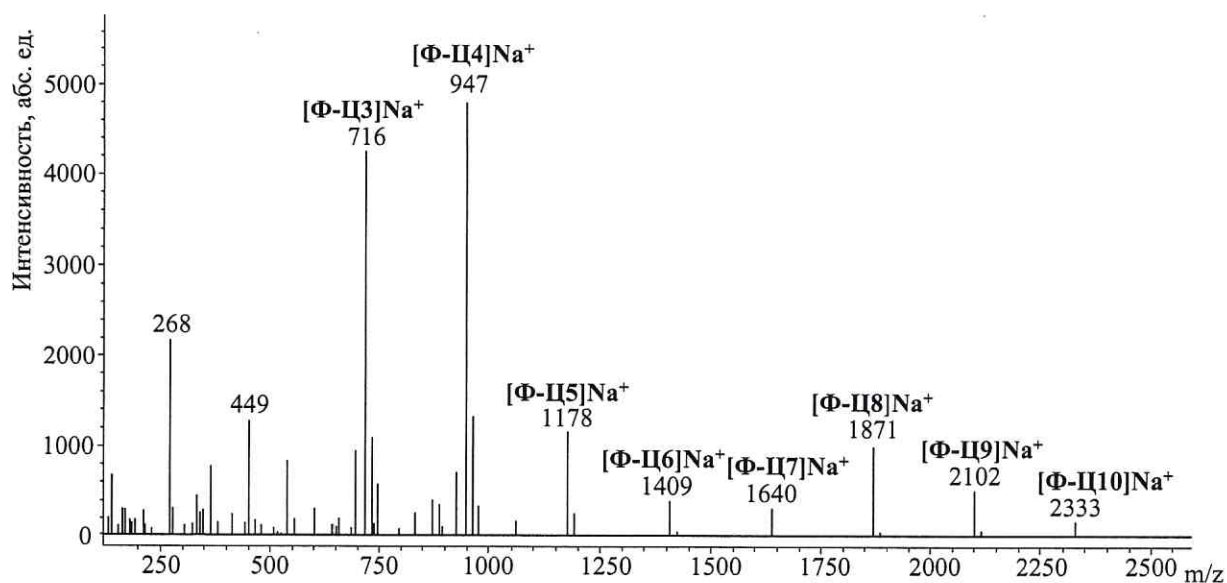
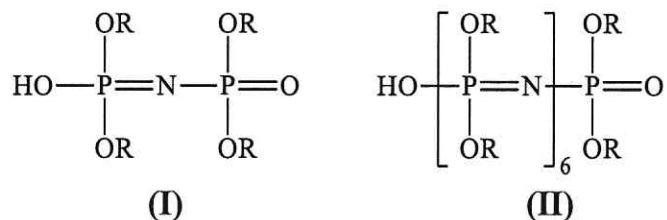


Рисунок 6 – MALDI-TOF масс-спектр феноксипроизводных циклофосфазенов, полученных циклизацией олигомера с расчетной длиной цепи, равной 4.

Для оценки экстракционной способности линейных фосфазенов¹, а также определения специфики их поведения в средах с различной кислотностью и сравнения полученных показателей с известным экстрагентом ПАФНК были синтезированы модельные короткоцепные линейные олигоорганосфазены общей формулы $\text{HO}-[\text{P}(\text{OR})_2=\text{N}]_n-\text{P}(\text{OR})_2=\text{O}$, где $n=1$ (I) или $n=6$ (II), а R – 2-этилгексил.



Из рисунка 7 видно, что олигомеры I и II характеризуются более высокой экстракционной способностью и меньшей селективностью, чем ПАФНК: для них наблюдаются более высокие значения коэффициента распределения D практически для всех лантаноидов. Кривая для ПАФНК характеризуется плавным ростом коэффициента распределения D в зависимости от порядкового номера элемента, что может способствовать селективному разделению этих элементов.

При экстракции РЗЭ (за исключением La и Ho) из 0,1 моль/л HNO_3 , по-видимому, преобладает катионообменная реакция взаимодействия РЗЭ и фосфазена, а экстракция

¹ Исследования проводили со следующими лантаноидами: Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb. РЗЭ из водного раствора с содержанием элемента 0,25 моль/л в 0,1 моль/л HNO_3 извлекали раствором экстрагента с концентрацией 0,3 моль/л в органической фазе при равном соотношении органической и водной фаз.

происходит количественно: 3 моль экстрагента (НА) экстрагирует 1 моль катиона металла:
 $\text{Ln}^{3+} + 3\text{НА} = \text{LnA}_3 + 3\text{H}^+$.

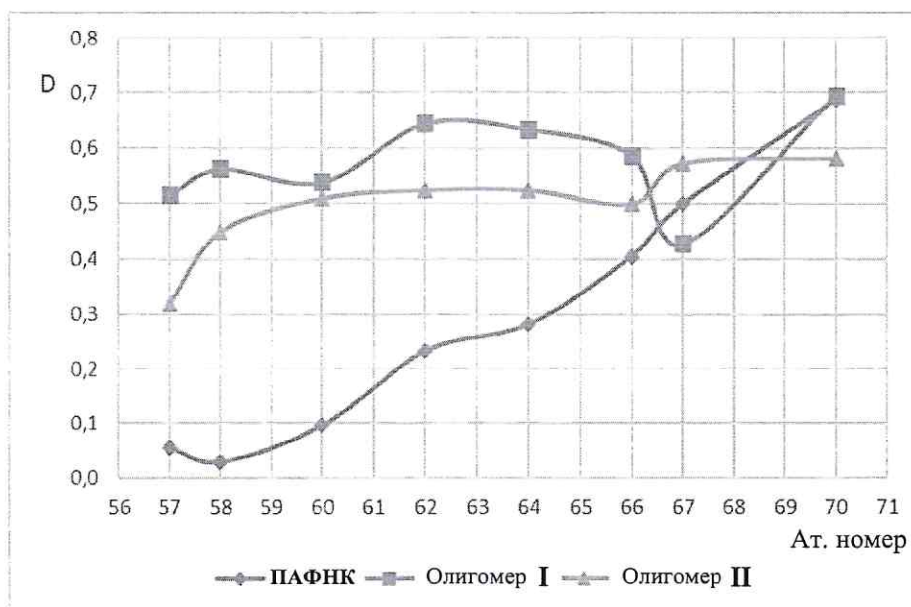


Рисунок 7 – Зависимость коэффициента распределения РЗЭ при экстракции в олигофосфазены I, II и ПАФНК от атомного номера элемента

Эффективное извлечение суммы РЗЭ фосфазенами из умеренно кислых растворов показывает, что фосфазены могут быть перспективными экстрагентами для коллективного извлечения РЗЭ из рудных растворов.

ВЫВОДЫ

1. Определены оптимальные условия получения N-(триметилсилил)-трихлорфосфоранимина реакцией гексаметилдисилазана и пентахлорида фосфора, установлены закономерности синтеза на основе указанного фосфоранимина циклических, линейных и полимерных хлорфосфазенов, а также превращения последних в соответствующие органоокси-производные, предварительные испытания некоторых из них в качестве экстрагентов редкоземельных элементов показали положительные результаты.
2. N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимин синтезирован взаимодействием PCl_5 и гексаметилдисилазана в среде дихлорметана; на основании анализа реакционной смеси методом ЯМР ^{31}P -спектроскопии на разных стадиях процесса найдены оптимальные температурно-временные и концентрационные условия осуществления реакции с максимальным выходом указанного мономера до 56%.
3. Установлена возможность синтеза линейных олигохлорфосфазенов с регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками и предложен механизм ступенчатого роста полидихлорфосфазеновой цепи при полимеризации N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина, включающий стадии координации молекулы

мономера по концевой ионной связи $-\text{PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ с образованием четырехцентрового переходного состояния и последующего его распада с элиминированием ClSiMe_3 .

4. Внутримолекулярная циклизация линейных олигохлорфосфазенов с необходимой длиной цепи под действием гексаметилдисилазана приводит к образованию высших циклических хлорфосфазенов с числом звеньев в цикле ≥ 4 и сопровождается побочной реакцией силазана с противоионом PCl_6^- .

5. Выявлено межмолекулярное взаимодействие концевых групп линейных олигохлорфосфазенов, приводящее к увеличению их молекулярной массы; вероятность протекания этой реакции возрастает с увеличением длины цепей олигомеров.

6. Синтезированы органоокси-производные линейных олигофосфазенов и показана высокая эффективность их фосфорильных производных для коллективной экстракции редкоземельных элементов из азотнокислых водных растворов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Gorlov M.V., Bredov N.S., Esin A.S., Kireev V.V. A Direct Synthesis of $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ from PCl_5 and Hexamethyldisilazane // J. Organomet. Chem. 2016. V.818. P. 82-84.
2. Бредов Н.С., Шпорта Е.Ю., Горлов М.В., Киреев В.В., Филатов С.Н., Посохова В.Ф., Чуев В.П. Метакрилатные композиции, модифицированные олигосилсесквиоксанами с метакриловыми и циклотрифосфазеновыми заместителями // Высокомолек. соед. Б. 2015. Т. 57. № 5. С. 328-333.
3. Шпорта Е.Ю., Бредов Н.С., Горлов М.В., Киреев В.В., Четверикова А.И., Посохова В.Ф., Чуев В.П. Полимерные композиции, модифицированные метакриловыми производными фосфазофосфониллов // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 2. С. 30-33.
4. Горлов М.В., Esin A.S., Бредов Н.С., Киреев В.В. Одностадийный синтез линейных олиго- и полихлорфосфазенов с регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками // Тез. докл. седьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017». 2017. С. 33.
5. Горлов М.В., Esin A.S., Бредов Н.С., Чернышева А.И., Выдрин А.Д., Киреев В.В. Синтез модельных олигофосфазенов с регулируемым числом звеньев // Тез. докл. XII международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2017». 2017. Т. 2. С. 34.
6. Esin A.S., Gorlov M.V., Bredov N.S., Baulina T.A., Kireev V.V. Sulfonated polyorganophosphazenes as perspective materials for hydrogen fuel cell ion-conductive membranes // 7th IUPAC Conference on Green Chemistry. 2017.

7. Горлов М.В., Есин А.С., Бредов Н.С., Шпорта Е.Ю., Киреев В.В. Новый метод синтеза N-(триметилсилил)-трихлорфосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ – исходного соединения для получения полифосфазенов // Тез. докл. V Международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров. 2015. С. 41.
8. Горлов М.В., Есин А.С., Бредов Н.С., Киреев В.В. Синтез N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ взаимодействием PCl_5 и гексаметилдисилазана // Тез. докл. конференции-конкурса научных работ молодых ученых по химии элементоорганических соединений и полимеров. 2015. С. 35-36.
9. Горлов М.В., Есин А.С., Бредов Н.С., Шпорта Е.Ю., Киреев В.В. Взаимодействие гексаметилдисилазана и пентахлорида фосфора для получения гексахлорциклотрифосфазена, $(\text{NPCl}_2)_3$, и N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 10. С. 23-25.
10. Есин А.С., Горлов М.В., Чернышева А.И., Бредов Н.С., Киреев В.В., Рябоченко М.Д., Синегрибова О.А. Алкокси- и арилоксифосфонитрильные олигомеры: коллективные экстрагенты редкоземельных элементов // Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров. 2017. С. 29-30.
11. Бредов Н.С., Шпорта Е.Ю., Горлов М.В., Жук Ю.А., Киреев В.В. Синтез новых функциональных арилоксифосфазофосфонилов // Тез. докл. XI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. 2013. С. 83.
12. Шпорта Е.Ю., Бредов Н.С., Горлов М.В., Есин А.С., Киреев В.В. Некоторые аспекты синтеза арилоксифосфазофосфонилов // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 3. С. 90-91.
13. Горлов М.В., Бредов Н.С., Ларионова О.И., Киреев В.В. Новый метод синтеза $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$, мономерного прекурсора для получения фосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 1. С. 1-3.
14. Горлов М.В., Бредов Н.С., Есин А.С., Киреев В.В. Способ получения фосфораниминов взаимодействием хлорфосфоранов с гексаалкилдисидазанами: патент РФ №2586218; заявл. 26.03.2015, опубл. 10.06.2016.
15. Горлов М.В., Бредов Н.С., Есин А.С., Киреев В.В. Способ получения олигогалогенфосфазенов и полигалогенфосфазенов с регулируемой молекулярной массой взаимодействием галогенфосфоранов с гексаалкилдисидазанами: патент РФ №2645682; заявл. 25.05.2017, опубл. 27.02.2018.