

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Горлов Михаил Владимирович

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

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н., доцент Н.С. Бредов

Москва – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1 Циклические хлорфосфазены	10
1.1.1 Синтез циклических хлорфосфазенов взаимодействием пентахлорида фосфора с хлоридом аммония	11
1.1.2 Синтез гексахлорциклотрифосфазена взаимодействием трис(триметилсилил)аминна с пентахлоридом фосфора	18
1.1.3 Синтез гексахлорциклотрифосфазена взаимодействием солей $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$ и $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{Cl}^-$ с гексаметилдисилазаном	21
1.2 Линейные олигомерные и полимерные фосфазены	24
1.2.1 Синтез полидихлорфосфазена полимеризацией гексахлорциклотрифосфазена	25
1.2.2 Синтез полидихлорфосфазена поликонденсацией трихлорфосфазодихлорфосфонила $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{POCl}_2$	28
1.2.3 Рост цепи линейных фосфорилхлорфосфазенов при их дискретном взаимодействии с гексаметилдисилазаном и PCl_5	32
1.2.4 Синтез полидихлорфосфазена живой катионной полимеризацией $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$	35
1.2.4.1 Получение N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина взаимодействием PCl_5 с $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ и реакцией PCl_3 с $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$	35
1.2.4.2 Полимеризация N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина в блоке и в растворе	40
1.2.4.3 Взаимодействие N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина и комплекса $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ с пиридиновыми производными	48
1.3 Синтез органофосфазенов.....	55
1.3.1 Нуклеофильное замещение атомов хлора в хлорфосфазенах.....	56

1.3.2 Полимеризация N-(триметилсилил)органохлорфосфораниминов	62
1.3.3 Синтез звездообразных сополимеров полифосфазенов.	65
1.4 Применение органофосфазофосфонилов для экстракции металлов	66
2 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	71
2.1 Синтез N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина	72
2.1.1 Особенности взаимодействия гексаметилдисилазана с пентахлоридом фосфора.....	72
2.1.1.1 Влияние мольного соотношения исходных реагентов	73
2.1.1.2 Влияние температурного режима процесса	81
2.1.2 Выделение N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина	85
2.1.3 Получение и идентификация $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$	87
2.2 Синтез линейных хлорфосфазенов взаимодействием PCl_5 с гексаметилдисилазаном	90
2.2.1 Синтез низкомолекулярных олигодихлорфосфазенов	97
2.2.2 Частичный гидролиз олигодихлорфосфазенов.....	100
2.2.3 Органозамещенные олигофосфазены.....	103
2.2.4 Высокомолекулярные полифосфазены	109
2.3 Циклизация фосфазеновых цепей $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ как способ синтеза циклических фосфазенов с регулируемым числом звеньев.....	117
2.4 Применение олигофосфазенфосфонилов для экстракции редкоземельных элементов.....	128
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	132
3.1 Характеристика исходных соединений.....	132
3.2 Методики синтезов.....	133
3.2.1 Синтез N-(триметилсилил)фосфоранимина.....	133
3.2.2 Синтез фосфазеновых олигомеров общей формулы $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$ с $n=2, 6, 7$ и 9	133
3.2.3 Синтез полидихлорфосфазена $\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$	134
3.2.4 Синтез трихлорфосфазодихлорфосфонила	134

3.2.5 Синтез хлорциклофосфазенов циклизацией	
$[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n\text{-PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$	135
3.2.6 Синтез органооксифосфазенов	135
3.3 Методы анализа	137
3.3.1 Ядерная магнитно-резонансная спектроскопия.....	137
3.3.2 Матричная лазерная десорбционная ионизационная масс- спектрометрия MALDI-TOF	138
3.3.3 Хроматомасс-спектрометрия	138
3.3.4 Гель-проникающая хроматография (ГПХ)	138
3.3.5 Термогравиметрический анализ (ТГА)	139
3.3.6 Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).....	139
ВЫВОДЫ.....	140
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	142
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	144

ВВЕДЕНИЕ

Высокомолекулярные линейные фосфазены вызывают значительный интерес благодаря наличию целого ряда уникальных свойств, таких как высокая гибкость цепи, низкая температура стеклования, высокая термостойкость, высокий показатель квадратичного электрооптического эффекта. Это открывает возможности их применения в качестве твердых полимерных электролитов и эластомерных материалов [1], светочувствительных материалов [2], газоразделительных мембран [3], жидких кристаллов [4, 5], материалов для нелинейной оптики [6], сенсоров и актюаторов [7].

Наиболее распространенным подходом получения органозамещенных полифосфазенов является последовательный синтез полидихлорфосфазена (ПДХФ) и замещение атомов хлора в его составе на различные радикалы [8].

Существующие методы синтеза базового полимера – ПДХФ – характеризуются технологической сложностью и многостадийностью процесса. Представленный в настоящей работе метод синтеза ПДХФ по живому катионному механизму путем непосредственного взаимодействия доступных пентахлорида фосфора и гексаметилдисилазана (ГМДС) позволяет получать полимер с регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками в одну стадию.

Однако, несмотря на простоту и универсальность указанного способа получения полиорганосфазенов, существует ряд сложностей при его реализации. Так, применение нуклеофилов с двумя и более функциональными группами приводит к образованию частично сшитого полимера. В свою очередь, использование объемных заместителей способствует неполному замещению атомов хлора и необходимости дополнительного введения заместителей меньшего размера [9-11]. Для ряда органофосфазенов, в частности с пентафторфенокси-заместителями, характерна очень низкая растворимость в органических растворителях, что приводит к их выделению из реакционной среды еще до полного замещения. Отдельного внимания заслуживают реакции ПДХФ с

участием бифункциональных аминов, способных выступать в роли сшивающих агентов: в ходе таких реакций побочный гидрохлорид может координироваться с боковыми заместителями или с атомами азота полимерной цепи. Общепринятой практикой для определения наиболее эффективной стратегии преодоления представленных выше трудностей является проведение предварительных исследований на низкомолекулярных модельных соединениях, в частности на гексахлорциклотрифосфазене и октахлорциклотетрафосфазене [12]. Тем не менее, данные соединения обладают рядом существенных отличий от полифосфазенов, обусловленных их циклическим строением. Применение короткоцепных линейных олигофосфазенов, а также высших циклических фосфазенов позволило бы создать более точные модели.

Кроме того, олигомерные органофосфазены способны выступать в качестве высокоэффективных коллективных экстрагентов редкоземельных металлов [13]. Так, линейные олигофосфазены с 2-этилгексилокси- заместителями проявили более сильную экстагирующую способность, чем известная полиалкилфосфонитрильная кислота (ПАФНК). При концентрации олигофосфазеновых экстрагентов 0,5 моль/л коэффициенты распределения для лантана, иттрия и иттербия составили 1,1, 1,8 и 2,2, соответственно, против 0,25, 0,8 и 1,1 для ПАФНК.

Все вышеизложенное позволяет считать исследования новых методов направленного синтеза фосфазенов линейного и циклического строения актуальными и имеющими значимость как с точки зрения фундаментальных основ химии данного класса соединений, так и для развития прикладных областей, например, создания новых эффективных экстрагентов редкоземельных элементов (РЗЭ).

Цели и задачи настоящей диссертации:

– синтез исходного для получения полидихлорфосфазена N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина по реакции PCl_5 с ГМДС и его идентификация;

- синтез полидихлорфосфазена с регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками по живому катионному механизму путем непосредственного взаимодействия пентахлорида фосфора и гексаметилдисилазана;
- синтез и идентификация короткоцепных олигодихлорфосфазенов с заданным числом звеньев и их органозамещенных производных;
- синтез циклических фосфонитрильных соединений с регулируемым размером цикла, в частности с числом звеньев более 4, путем внутримолекулярной циклизации предварительно полученных олигофосфазенов, а также выявление оптимальных условий протекания этой реакции.

Научная новизна. Впервые непосредственным взаимодействием PCl_5 и ГМДС получен N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимин и установлены оптимальные условия его образования.

Показана возможность получения короткоцепных линейных олигодихлорфосфазенов с регулируемым числом звеньев в цепи. Реакцией с Na-производными трифторэтанола и фенола синтезированы и идентифицированы соответствующие органопроизводные. проведена их идентификация. При осуществлении указанных реакций в среде тетрагидрофурана (ТГФ) установлено протекание побочной полимеризации растворителя под действием концевой группы фосфазенового катиона, а также отмечена её роль в реакции с нуклеофильными агентами и в формировании строения конечных органозамещенных олигомеров и полимеров.

Внутримолекулярной циклизацией фосфонитрильных олигомеров под действием сшивающего агента – гексаметилдисилазана – получены циклические хлорфосфазены с числом звеньев в цикле более 4. Обнаружена побочная реакция гексаметилдисилазана с противойоном PCl_6^- олигофосфазена, в результате которой преимущественно образуется ГХФ. Установлено наличие конкурентного межмолекулярного взаимодействия линейных хлорфосфазеновых цепей со степенью полимеризации более 5, причем, вероятность его протекания увеличивается с ростом длины олигомеров.

Реакцией PCl_5 и гексаметилдисилазана по живому катионному механизму получен и охарактеризован ряд высокомолекулярных полидихлорфосфазенов с различными молекулярными массами и узким молекулярно-массовым распределением.

Теоретическая и практическая значимость работы. Выполненный в диссертации анализ литературных и полученных данных позволил предложить механизм ступенчатого роста полидихлорфосфазеновой цепи через внедрение молекулы N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина по концевой ионной связи $-\text{PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ и последующего элиминирования триметилхлорсилана. Предложенный механизм расширяет существующие представления в химии фосфазенов и представляет несомненное теоретическое значение. Установлены основные параметры реакции образования N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина, линейных олиго- и полидихлорфосфазенов путем взаимодействия пентахлорида фосфора и гексаметилдисилазана. Показана возможность контролируемой циклизации полученных олигохлорфосфазенов под действием гексаметилдисилазана.

Испытания синтезированных органоамещенных олигофосфазенов, проведенные на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д.И. Менделеева, выявили существенно более высокие (в 1,5 ÷ 2 раза) показатели экстракционной способности указанных соединений в сравнении с промышленным аналогом – полиалкилфосфонитрильной кислотой.

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 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.

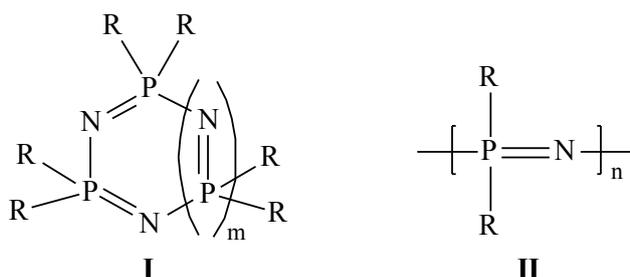
Степень достоверности и апробация результатов. Отдельные результаты работы были доложены на VII всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017» (Москва, Россия, 2017); XII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры – 2017» (Черноголовка, Россия, 2017); VII Международной 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.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

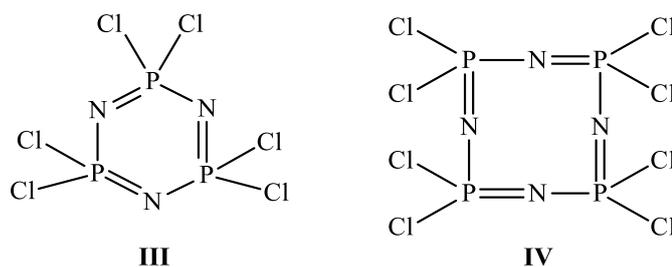
1.1 Циклические хлорфосфазены

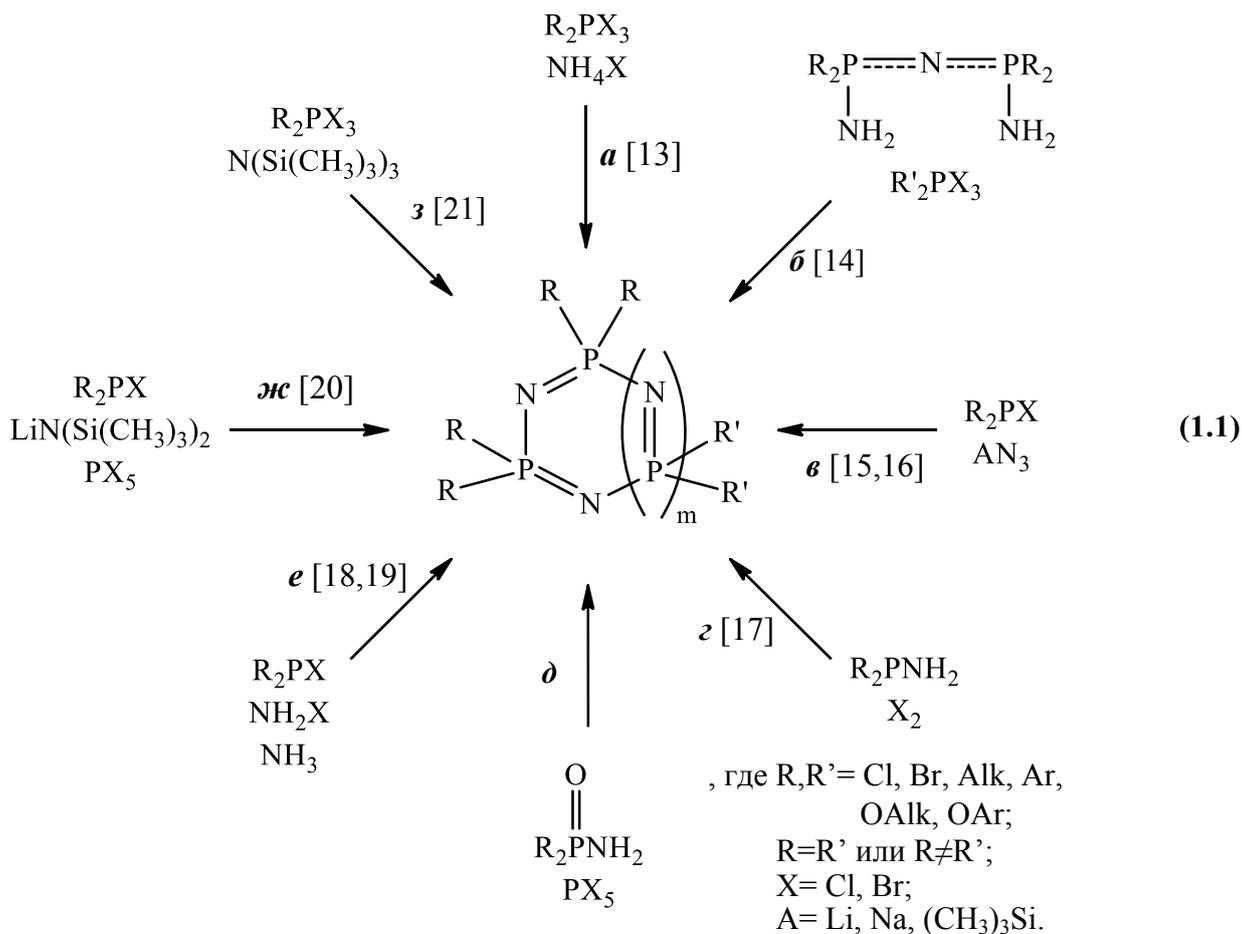
Благодаря простоте синтеза и относительно высокой стабильности, циклические фосфазены (I) были получены в чистом виде и охарактеризованы прежде, чем олигомеры и полимеры линейного строения (II).



В приведенных формулах в качестве заместителя R может выступать атом хлора, брома, фтора или органический радикал, в частности алкокси-, арилокси-группа, алкильный или арильный радикалы.

Несмотря на множество известных способов синтеза циклофосфазенов [14-22] (схема 1.1), единственным промышленно значимым методом их получения остается реакция галогенфосфоранов с галогенидами аммония (схема 1.1a). В качестве исходных реагентов преимущественно используют пентахлорид фосфора и хлорид аммония, в результате взаимодействия которых образуются хлорфосфазены, в частности гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ, тример, III) и октахлорциклотетрафосфазен (ОХФ, тетрамер, IV). Хлорфосфазены, в свою очередь, являются удобными базовыми соединениями для синтеза широкого спектра органофосфазенов, благодаря возможности введения различных заместителей в их состав путем нуклеофильного замещения атомов галогенов.





1.1.1 Синтез циклических хлорфосфазенов взаимодействием пентахлорида фосфора с хлоридом аммония

Наиболее изученный циклофосфазен – ГХФ – был впервые получен как побочное соединение с очень низким выходом в 1843 году Von Liebig взаимодействием пентахлорида фосфора с аммиаком [23]. Затем Stokes [24] реакцией NH_4Cl с PCl_5 в запаянной ампуле при $150^\circ\text{--}200^\circ\text{C}$ получил ГХФ в качестве целевого продукта с выходом 27%, успешно выделил и идентифицировал его.

Начиная с работ Schenk и Romer [25], взаимодействие пентахлорида фосфора и хлорида аммония осуществляли с использованием растворителя, как правило, *симм*-тетрахлорэтана. К преимуществам данного растворителя можно отнести его относительную химическую инертность к реагентам и продуктам реакции, высокую температуру кипения, способность растворять хлорфосфазены и пентахлорид фосфора. Однако, *симм*-тетрахлорэтан имеет и ряд серьезных

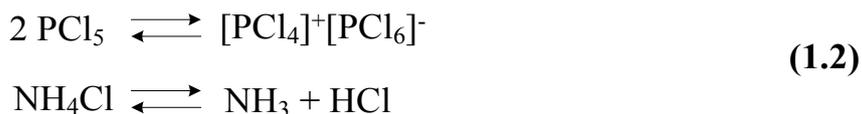
недостатков: высокую стоимость, токсичность, сложность его удаления из реакционной смеси путем отгонки.

Реакцию также проводили в среде хлорбензола, который является менее токсичным по сравнению с тетрахлорэтаном и более дешевым. К недостаткам использования хлорбензола в качестве растворителя относится увеличение времени проведения реакции ввиду его более низкой температуры кипения. Так, для полного завершения взаимодействия PCl_5 и NH_4Cl в среде хлорбензола необходимо 25-30 часов, а в случае использования *симм*-тетрахлорэтана – лишь 7-8 часов [26].

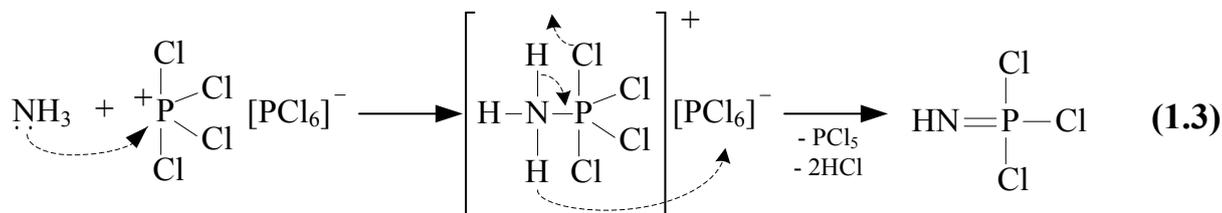
Позднее было предложено проведение реакции в безводном пиридине [27], который выступает одновременно как в роли растворителя, так и акцептора образующегося в ходе реакции гидрохлорида. Результатом применения пиридина является существенное сокращение времени протекания процесса, который завершается менее чем за час. Выход целевого ГХФ по данному методу составляет порядка 80%.

Также было установлено, что на протекание реакции оказывает влияние размер частиц хлорида аммония. Это обусловлено тем, что последний практически нерастворим в используемых при проведении данной реакции растворителях, поэтому процесс взаимодействия раствора PCl_5 и NH_4Cl происходит на поверхности границы раздела фаз. В случае использования мелкодисперсного порошка NH_4Cl повышается скорость реакции ввиду увеличения площади поверхности реагирующих частиц, а также возрастает выход циклических хлорфосфазенов, что связано с локальным повышением концентрации хлорида аммония [26].

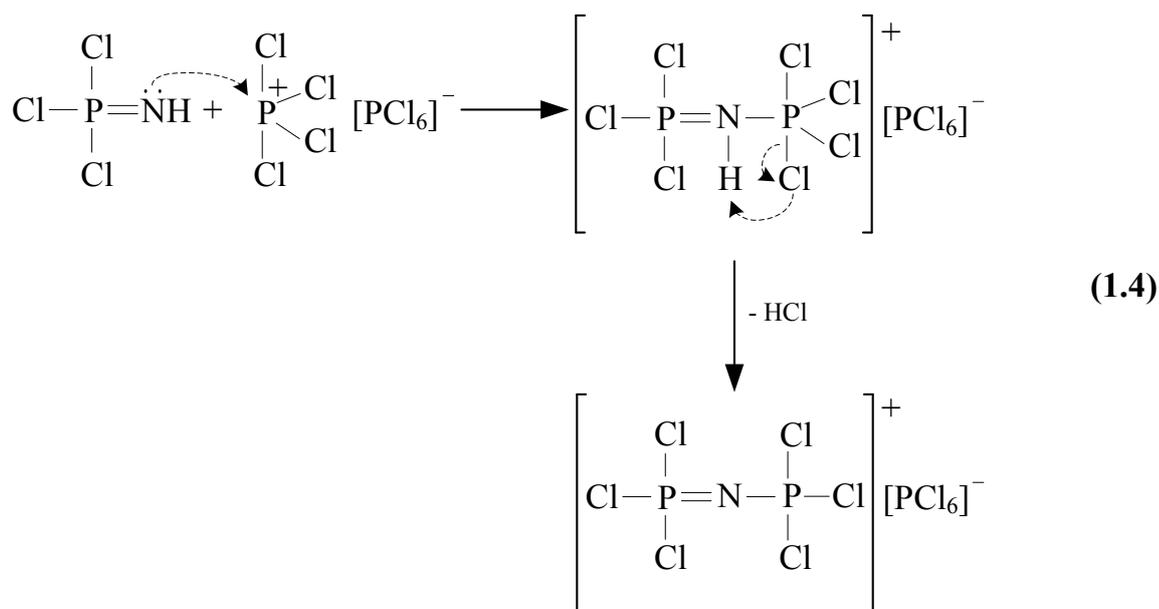
Becke-Goehring и сотр. предложили вероятный механизм образования и роста фосфазеновой цепи по данной реакции [14]. Согласно их теории, пятихлористый фосфор присутствует в системе в форме ионной пары, а хлорид аммония диссоциирует на NH_3 и HCl (схема 1.2):



На первой стадии реакции происходит нуклеофильная атака положительно заряженного атома фосфора молекулой аммиака (схема 1.3):



В результате образуется высоко реакционноспособный монофосфазен $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$, который взаимодействует со следующей ионной парой $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$ (схема 1.4):



Гексахлорфосфат трихлорфосфазотрихлорфосфония $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$ был идентифицирован в качестве первого промежуточного соединения, причем количество данной соли в реакционной смеси превышало 80% через 80 минут после начала реакции [28]. Соединение устойчиво в безводной среде и было выделено в чистом виде. ^{31}P ЯМР-спектр фосфазеновой соли характеризуется наличием двух синглетных сигналов, расположенных в областях 21 и -300 м.д. и имеющих соотношение интегральных интенсивностей 2:1, соответственно

Следует отметить, что предложенная Emsley схема плохо согласуется с результатами исследований Paddock и сотр. [29], которые указывают на строгую зависимость выхода циклических продуктов реакции от наличия избытка хлорида аммония в системе. Так, исследователи показали, что выход смеси циклофосфазенов может быть увеличен с 67%, характерных для классической методики реакции частичного аммонолиза PCl_5 , до 93% путем поддержания избытка NH_4Cl в реакционной массе за счет постепенного введения пентахлорида фосфора. Наряду с циклическим тримером, содержание которого в смеси составляет 54%, продукт также содержит 11% тетрамера и 28% высших циклофосфазенов.

Если химические и физические свойства, а также строение тримера и тетрамера изучены достаточно полно, то установление точных характеристик фосфазеновых циклов $(\text{N}=\text{PCl}_2)_m$ среднего ($m=5-9$) и большого ($m>9$) размера является актуальной научной задачей. Так, значительные разногласия имеются в вопросе соотнесения сигналов циклам соответствующего размера в ^{31}P ЯМР-спектре смеси хлорциклофосфазенов. Общепринятым является следующее отнесение пиков: $(\text{N}=\text{PCl}_2)_5$ имеет синглет в области $\delta = -17$ м.д., для $(\text{N}=\text{PCl}_2)_6$ характерен синглетный сигнал в области $\delta = -16$ м.д., для гептамера и высших циклов – синглет в области $\delta = -18$ м.д. [26]. Таким образом, сигнал гексамера оказывается смещенным в область более слабого поля относительно синглета пентамера.

Принимая во внимание эти данные, Emsley и сотр. [28] проводили анализ реакционной смеси при взаимодействии PCl_5 и NH_4Cl в кипящем тетрахлорэтаноле через каждые 15 минут в течение 3 часов методом ^{31}P ЯМР-спектроскопии. Сравнив интегральные интенсивности соответствующих пиков, авторы показали, что образование гексамера происходит до появления в системе пентамера. Для объяснения данного факта было сделано предположение о том, что образование высших циклических фосфазенов при высоких температурах происходит не путем

внутримолекулярной циклизации, а в результате межмолекулярного взаимодействия двух циклов меньшего размера (схема 1.7).



В 2014 году Bowers и сотр. [30] провели исследования по выделению из итоговой смеси циклофосфазенов продуктов среднего размера в индивидуальном виде совместными экстракцией и колоночной хроматографией, а также по их идентификации методами ^{31}P ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии с ионизацией распылением в электрическом поле (ESI-MS) и кристаллографии. Смесь циклофосфазенов получали взаимодействием PCl_5 и NH_4Cl в среде хлорбензола при температуре кипения растворителя. Во избежание протекания вышеупомянутой побочной реакции конденсации двух циклических молекул, все операции по разделению циклических соединений с различными размерами колец, а также линейных олигофосфазеновых катионов проводили при температуре не выше 100°C .

Удаление ГХФ и ОХФ из смеси осуществляли путем их возгонки при 60°C под вакуумом в течение 6 дней. Экстракция несублимированной смеси в гексане позволила отделить нерастворимые линейные олигомеры с общей формулой $[\text{Cl}_3\text{P}(\text{N}=\text{PCl}_2)_k\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$ (где $k < 20$), а дальнейшее разделение полученной смеси на хроматографической колонке позволило выделить $(\text{NPCl}_2)_5$, $(\text{NPCl}_2)_6$, $(\text{NPCl}_2)_7$, $(\text{NPCl}_2)_8$ и $(\text{NPCl}_2)_9$ и идентифицировать их отдельно друг от друга. ^{31}P ЯМР-спектры полученных индивидуальных циклических фосфазенов среднего размера представлены на рисунке 1.

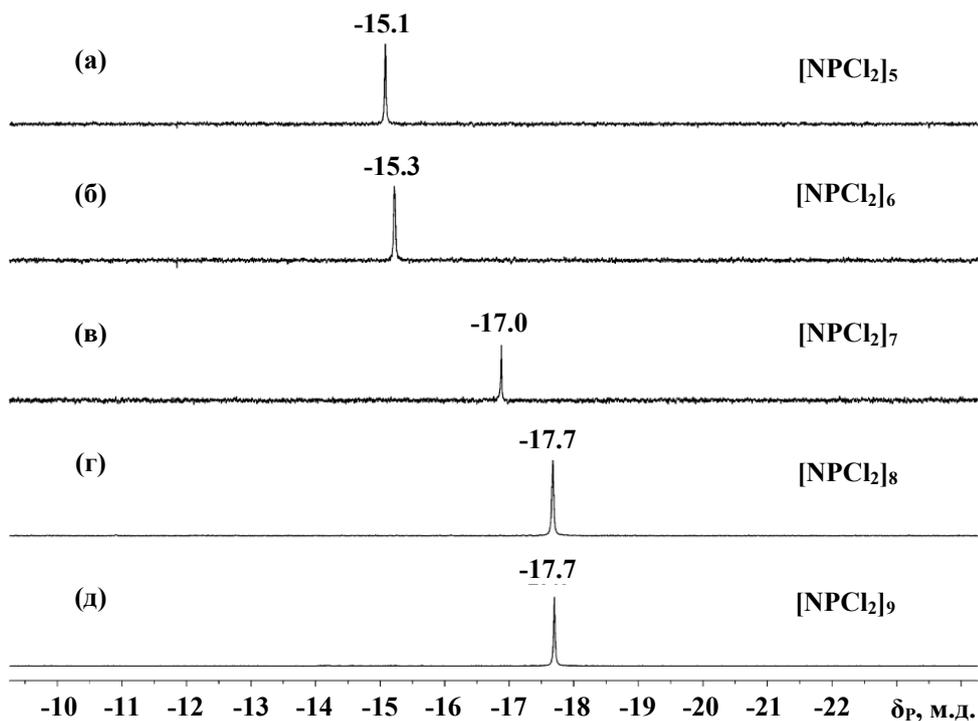


Рисунок 1 – ^{31}P ЯМР-спектры циклических фосфазеновых пентамера (а), гексамера (б), гептамера (в), октамера (г), нонамера (д) в соответствии с порядком выхода из хроматографической колонки

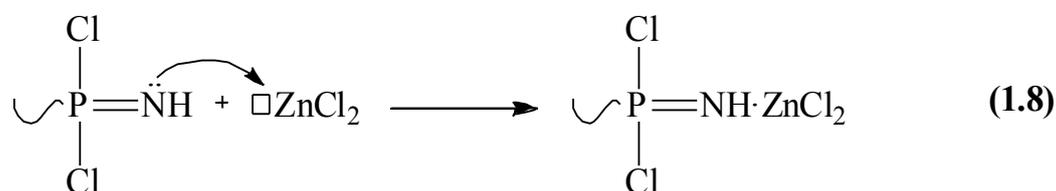
Как видно, данные ^{31}P ЯМР-спектров указывают на постепенное смещение сигнала циклофосфазена в область более сильного поля с увеличением его размера, при этом сигналы пентамера и гексамера практически накладываются друг на друга и располагаются в области $\delta = -15$ м.д., а синглет в области $\delta = -17$ м.д. характеризует цикл с 7 звеньями.

Полученные данные указывают на то, что данные Emsley не противоречат, а, наоборот, подтверждают факт постепенного роста размеров образующихся циклов с увеличением продолжительности реакции. Образование циклофосфазенов вероятнее происходит именно путем внутримолекулярной циклизации. Тем не менее, возможность взаимодействия двух циклических соединений с формированием нового циклофосфазена большего размера не исключается.

Определенное влияние на продолжительность процесса и состав конечных продуктов оказывает применение катализаторов, в качестве которых

преимущественно используют безводные хлориды таких металлов, как магний, олово (IV), титан (IV), молибден (V) и цинк [26].

Сиротин и сотр. [31], исследуя взаимодействие PCl_5 с NH_4Cl в присутствии ZnCl_2 в среде хлорбензола, показали, что при наличии в системе 0,5-5 мол. % хлорида цинка (из расчета на PCl_5) линейные фосфазены практически не образуются, т.к. в результате формирования комплекса между концевыми $=\text{NH}$ группами и молекулами ZnCl_2 происходит стабилизация растущих фосфазеновых цепей (схема 1.8), затрудняющая их дальнейший рост. Продолжительность реакции при этом удалось сократить с 50 до 2–5 часов.



Было определено оптимальное содержание катализатора ZnCl_2 в системе для увеличения доли высших циклических продуктов $(\text{N}=\text{PCl}_2)_n$ с числом звеньев более шести, которое составило 2,5–3,0 мол.%. По результатам исследования было также установлено, что увеличение количества катализатора способствует более быстрому исчерпанию PCl_5 .

1.1.2 Синтез гексахлорциклотрифосфазена взаимодействием трис(триметилсилил)амин с пентахлоридом фосфора

В 1999 году Allcock и сотр. [12] предложили новый метод синтеза ГХФ, основанный на взаимодействии PCl_5 с трис(триметилсилил)амином $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ (схема 1.13).

Авторы контролировали ход реакции с помощью ^{31}P ЯМР-спектроскопии. На начальной стадии процесса наблюдалось образование значительного количества N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина (далее по тексту – фосфоранимин) $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$. Количество фосфоранимина снижалось с течением времени до полного израсходования. Другими идентифицированными компонентами

оказались $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ и более длинное ионное соединение $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-(\text{PCl}_2=\text{N})_2-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$. Эти интермедиаты были идентифицированы на начальной стадии процесса, но уже через 15 минут полностью исчерпывались. Циклические фосфазены, наоборот, были найдены на ранних этапах реакции в незначительных количествах, но их содержание увеличивалось по мере течения синтеза. Графики зависимости содержания линейных и циклических продуктов реакции от продолжительности процесса представлены на рисунках 2а и 2б, соответственно.

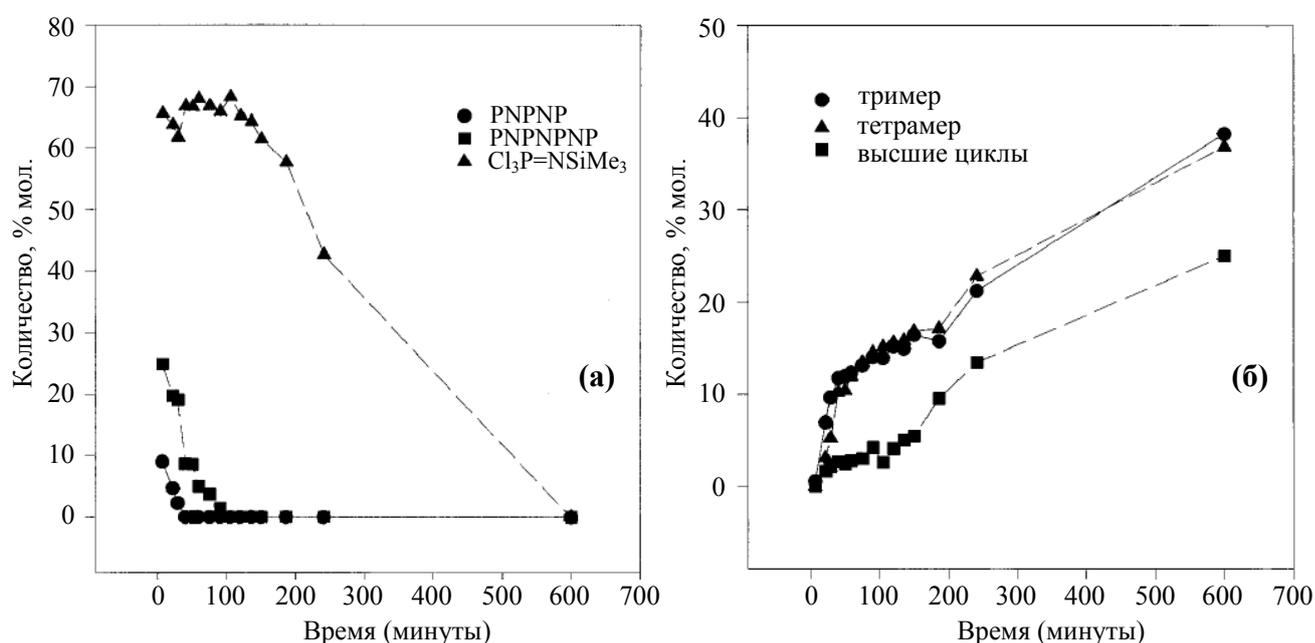
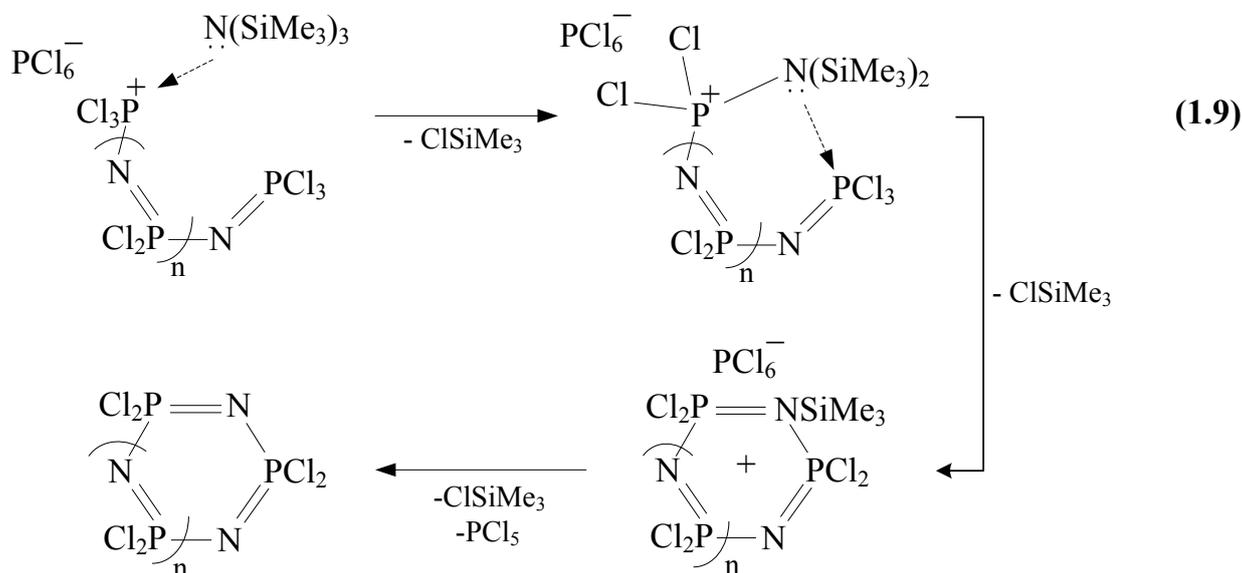
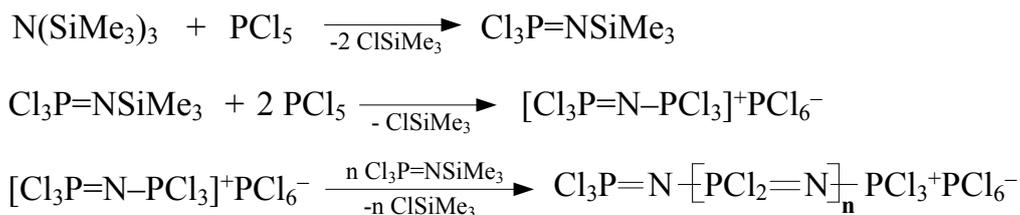


Рисунок 2 – Зависимость содержания линейных (а) и циклических (б) продуктов взаимодействия PCl_5 и $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ от продолжительности процесса

Общая схема реакции (схема 1.9), таким образом, подобна представленному в разделе 1.1.1 механизму взаимодействия PCl_5 и NH_4Cl [14].



В целом, подбором оптимальных условий могут быть достигнуты достаточно высокие выходы циклического тримера, достигающие 70%, что сравнимо с выходом ГХФ по реакции частичного аммонолиза пентахлорида фосфора. В таблице 1.1 представлены различные условия проведения реакции PCl_5 с $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ в среде дихлорметана (ДХМ) и выход $(\text{NPCl}_2)_3$ в каждом случае.

Таблица 1.1 – Выход гексахлорциклотрифосфазена по реакции PCl_5 с $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ в хлористом метиле при различных условиях

$\text{N}(\text{SiMe}_3)_3:\text{PCl}_5$	Температура, °C	Время реакции	Выход тримера	Комментарии
1:1	-78	4 ч	< 5%	
2:1	25	7 ч	68%	Медленное добавление PCl_5
1:1	25	12 ч	49%	Быстрое добавление PCl_5
1,2:1	25	30 мин	36%	Быстрое добавление PCl_5

1.1.3 Синтез гексахлорциклотрифосфазена взаимодействием солей $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$ и $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{Cl}^-$ с гексаметилдисилазаном

Наммoutou, Heubel, De Jaeger [32] исследовали возможность получения циклических, ГХФ в частности, и линейных фосфазенов путем взаимодействия солей $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$ и $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{Cl}^-$ с гексаметилдисилазаном (ГМДС), варьируя мольное соотношение исходных веществ, температуру и растворитель.

Авторы, исходя из известных на момент публикации данных об отнесении пиков, указывают, что в ^{31}P ЯМР-спектре (рисунок 3) продукта взаимодействия $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ и $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$, взятых в соотношении 1:1, присутствуют сигналы циклического тримера ($\delta = 20$ м.д.), тетрамера ($\delta = -7$ м.д.), пентамера ($\delta = -17,8$ м.д.), гексамера ($\delta = -15,9$ м.д.) и высших циклов ($\delta = -18,5$ м.д.).

Двукратное увеличение исходного количества ГМДС приводит к росту числа циклических продуктов реакции, особенно тримера, что, вероятно, обусловлено участием силазана не только в роли реагента, но и циклизующего соединения.

Отличительной особенностью реакции ГМДС с солью $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{Cl}^-$, имеющей противоион Cl^- вместо PCl_6^- , является полное отсутствие ионных олигомеров, а также циклов содержащих нечетное число звеньев.

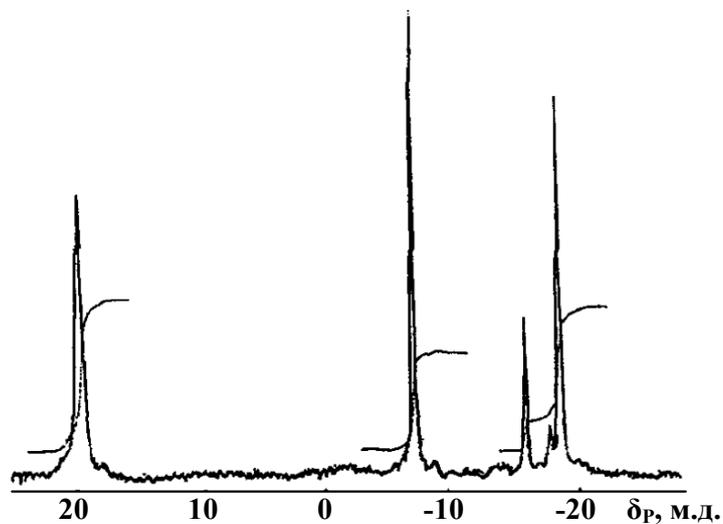


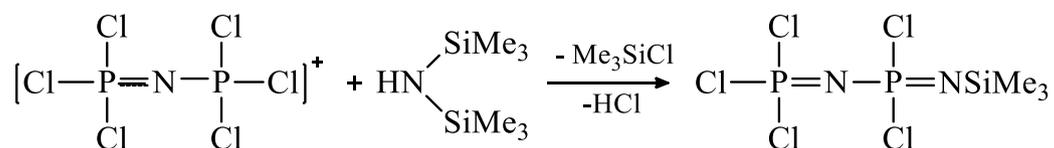
Рисунок 3 – ^{31}P ЯМР-спектр продукта взаимодействия $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ и $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$ в соотношении 1:1

Сведения о составе итоговых продуктов реакции силазана с фосфазеновыми солями при различных параметрах представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Состав продуктов взаимодействия ГМДС с $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3)^+\text{An}^-$ при различных условиях реакции

An ⁻	ГМДС/ фосфазен	Условия реакции	Масса продукта (г) на 100г исходной соли			
			Всех цикло- фосфазенов	ГХФ	ОХФ	Всех линейных олигомеров
PCl ₆ ⁻	1	н-гептан (T _{кип})	14,3	9,3	4,6	22,4
		н-гептан (T=-8°C)	9,5	4,0	3,3	16,6
		бензол (T _{кип})	25,6	19	5,3	4,3
	2	н-гептан (T _{кип})	35,7	23,1	7,9	34,8
		н-гептан (T=-8°C)	20,5	7,7	6,4	18,3
		бензол (T _{кип})	60,4	49,6	11,8	0,5
Cl ⁻	1	н-гептан (T _{кип})	35,2	-	10,3	-
		н-гептан (T=-8°C)	38,4	-	9,9	25,5
	2	н-гептан (T _{кип})	65,1	-	18,6	-

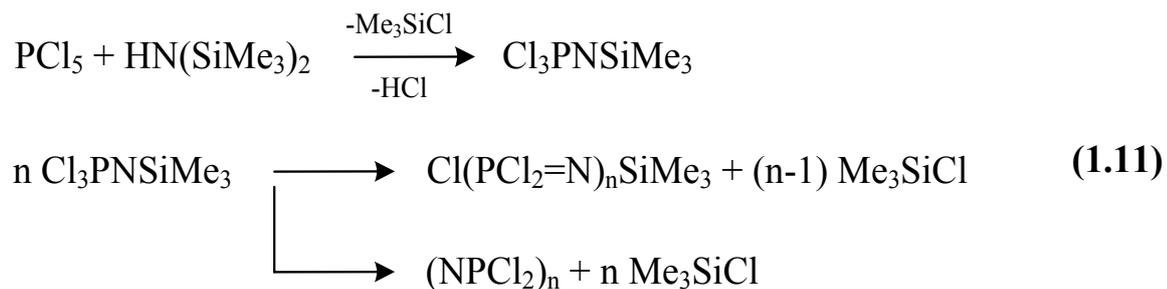
Авторы полагали, что процесс роста фосфазена начинается с замены концевого катиона $-\text{PCl}_3^+$ на связь $=\text{N}-\text{SiMe}_3$. Последующая поликонденсация образовавшихся линейных олигомеров, содержащих $-\text{NSiMe}_3$ фрагмент может происходить как межмолекулярно, так и внутримолекулярно с образованием, соответственно, линейных полифосфазенов и циклических соединений (схема 1.10).



(1.10)

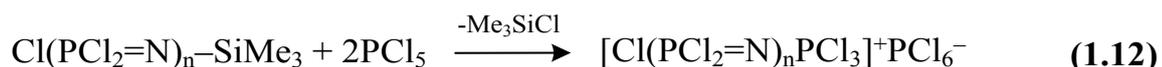


С целью выявления причин различия в продуктах реакции в случае взаимодействия ГМДС с фосфазеновыми солями, имеющими различные противоионы, была изучена возможность участия противоиона PCl_6^- в образовании фосфазеновых продуктов. В качестве модельной реакции рассматривали взаимодействие ГМДС с пентахлоридом фосфора (схема 1.11), которое, вероятно, приводит к образованию фосфоранимина.



Последующая конденсация фосфоранимина происходит аналогично тому, как показано на схеме 1.10, однако возможность участия $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ в процессе конденсации объясняет формирование циклов с нечетным числом звеньев.

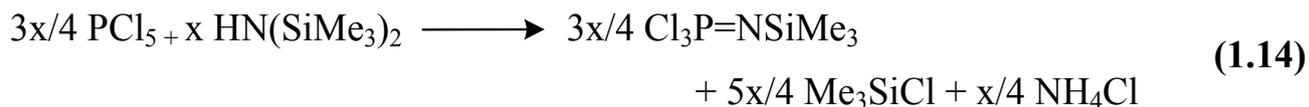
Согласно выводам авторов, присутствие ионных олигомеров в случае проведения реакции ГМДС с $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$, таким образом, является результатом реакции $\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n\text{SiMe}_3$, где $n \geq 1$, с PCl_5 (схема 1.12).



Факт наличия ионных соединений в итоговой смеси свидетельствует в пользу присутствия в системе избытка PCl_5 , что в случае первоначального эквимольного соотношения исходных соединений вызвано расходом (схема 1.13) ГМДС в реакции с HCl , образующимся согласно схеме 1.10.



Авторы [32] показали, что при температуре -8°C данная реакция является количественной, что, вероятно, вызвано более высокой растворимостью гидрохлорида при пониженной температуре, а суммарная реакция PCl_5 и ГМДС может быть записана следующим образом (схема 1.14):

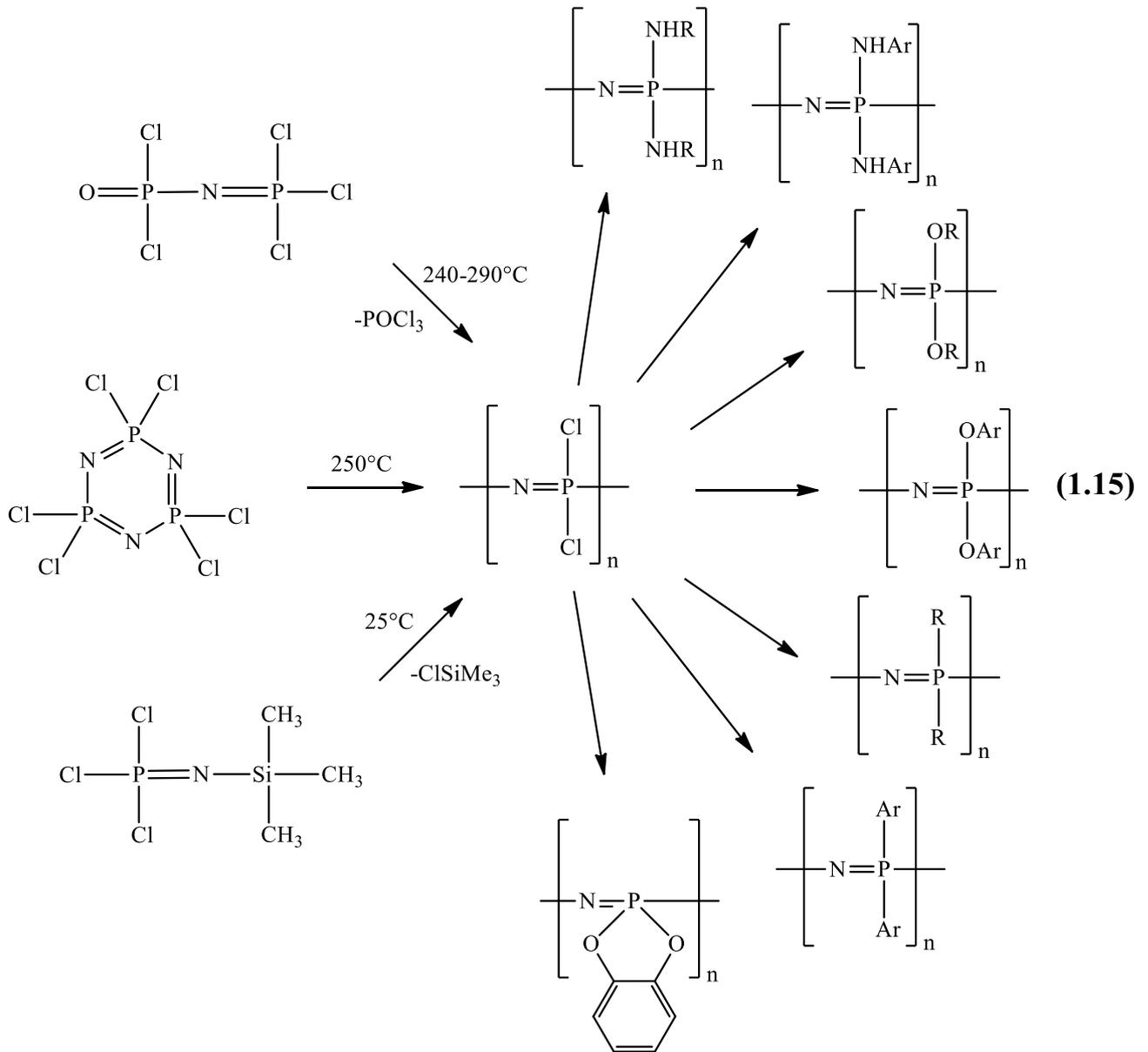


1.2 Линейные олигомерные и полимерные фосфазены

Синтез хлорпроизводных линейных фосфазенов имеет важное значение как с научной, так и с практической точек зрения, т.к. существенное число полимеров можно получить путем макромолекулярного замещения полидихлорфосфазена [33]. На общей схеме 1.15 представлены основные способы синтеза ПДХФ и органозамещенных полифосфазенов на его основе.

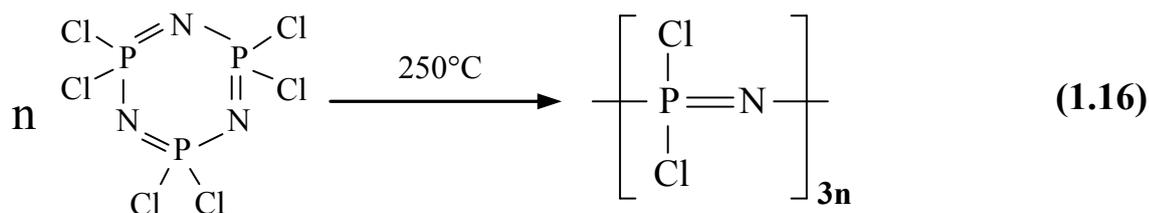
В настоящее время наиболее полно разработанным методом получения полидихлорфосфазена является способ, основанный на полимеризации ГХФ при 250°C путем термического раскрытия его цикла [34-65], который характеризуется плохим контролем молекулярной массы или его полным отсутствием и приводит к образованию ПДХФ с высокой степенью полидисперсности.

В то же время, следует отметить, что возможность осуществления контроля молекулярной массы полидихлорфосфазена является ключевым требованием для дальнейшего развития этой области полимерной химии. Кроме того, дополнительные перспективы крупнотоннажного производства множества полифосфазеновых систем, включая блок-сополимеры, связаны с возможностью проведения полимеризации при комнатной температуре.



1.2.1 Синтез полидихлорфосфазена полимеризацией гексахлорциклотрифосфазена

Впервые линейный высокомолекулярный полифосфазен был получен Stokes [24] в 1896 году, однако, детальные исследования его синтеза начались лишь с 1964 года. Так, Allcock и сотр. в 1965 году [66] первыми получили несшитый ПДХФ полимеризацией гексахлорциклотрифосфазена, протекающей по схеме 1.16.



Традиционно, полимеризацию проводят в массе в предварительно вакуумированной запаянной ампуле при температуре 250°C в течение 24-72 часов [42, 56, 66-71]. Полученный прозрачный каучукоподобный полимер имеет несшитую структуру, а также высокую ММ ($1 \cdot 10^6$) и широкое ММР, которое, как правило, характеризуется параметром полидисперсности (ППД) в диапазоне $3 \div 8$. Продукт растворим в бензоле, толуоле и тетрагидрофуране.

Критичным параметром для синтеза ПДХФ по данному методу является чистота исходного ГХФ. В случае даже незначительного количества примесей в тримере существенно возрастает вероятность протекания побочных реакций обрыва и передачи цепи. Таким образом, для получения полимера с высокой ММ, исходный ГХФ необходимо многократно перекристаллизовывать.

С целью снижения продолжительности полимеризации процесс проводили при температурах выше 250°C : так, при 300°C конверсия составила 50% за один час. Недостатком в этом случае явилось образование наряду с линейным сшитого продукта, непригодного для проведения дальнейших реакций замещения и потому не представляющего практического интереса [26].

Было обнаружено, что следовые количества воды способны катализировать процесс полимеризации, в то время как другие примеси (например, PCl_5) являются мощными ингибиторами [72, 73]. Так, количество воды, не превышающее 0,1 мол. %, увеличивает скорость реакции, а присутствие в реакционной массе более 0,2 мол. % H_2O может привести к полной остановке полимеризации или значительному увеличению доли сшитых продуктов.

В целом, добавки и примеси, способствующие отщеплению ионов хлора из мономера, увеличивают скорость полимеризации, однако, некоторые из них

приводят к образованию межмолекулярных сшивок [73-78]. Степень сшивки растет с увеличением времени полимеризации и температуры реакции [46].

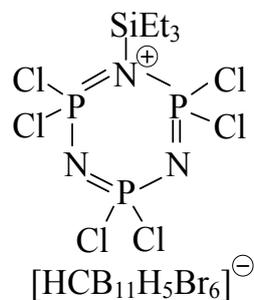
В присутствии катализаторов полимеризация протекает при более низких температурах. Так, при использовании BF_3 тример полимеризуется при 150°C [79].

Полимеризация $(\text{NPCl}_2)_3$, $(\text{NPCl}_2)_4$, $(\text{NPF}_2)_3$ в холодной плазме и возможность инициирования полимеризации ГХФ действием радиационного излучения (^{60}Co γ -лучи) были также изучены [80-82]. Проведение процесса в данных условиях позволяет понизить температуру: полимеризация циклического тетрамера, например, происходит уже при 60°C .

Полимеризацию ГХФ возможно проводить и в растворе. Наиболее часто в качестве растворителя находят применение бензол, хлорбензол, 1,2,4-трихлорбензол, тетрахлорметан и сероуглерод [42, 56, 83-86]. Низкая вязкость системы способствует лучшему контролю процесса. В целом, осуществление полимеризации в растворе приводит к образованию продуктов с меньшей ММ и более широким ММР, а скорость полимеризации оказывается в 2-3 раза ниже, чем при проведении реакции в блоке.

В качестве инициаторов процесса были исследованы различные кислоты, металлы, четвертичные аммониевые соли и кислоты Льюиса [56, 83, 87].

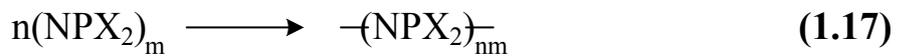
В 2007 году Yun Zhang и сотр. использовали силилированные циклотрифосфазеновые катионы с гексабромкарборановыми противоионами (V) в качестве инициатора полимеризации:



V

При добавлении этого вещества к раствору ГХФ в 1,2-дихлорбензоле полимеризация проходила при 25°C, а время, за которое конверсия достигала 100%, составляло 90 минут [88].

Циклофосфазены, содержащие в качестве боковых заместителей другие галогены или псевдогалогены, такие как фтор, бром и изотиоциановые группы также полимеризуются при температурах 150–350°C (схема 1.17) с образованием каучукоподобных полимеров [36, 37, 42, 89-92] с высокими значениями ММ ($>1 \cdot 10^6$).



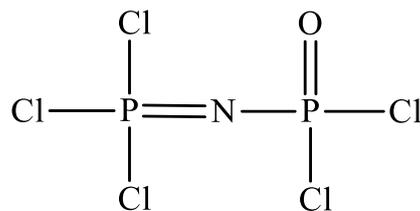
X = F, Br, NCS;

m = 3, 4, 5.

Полимеризацию $(\text{NPF}_2)_3$ проводили в условиях, аналогичных описанным для синтеза ПДХФ. Полидифторфосфазен представляет собой белый эластомер, гидролитически нестойкий и растворимый только во фторированных растворителях.

1.2.2 Синтез полидихлорфосфазена поликонденсацией трихлорфосфазодихлорфосфонил $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{POCl}_2$

Получение линейного полидихлорфосфазена, а более точно, дихлорфосфорилполидихлорфосфазена, может быть осуществлено реакцией поликонденсации трихлорфосфазодихлорфосфонил (ТХДФ, VI), синтез которого может быть осуществлен множеством способов [93-97].



VI

Процесс можно проводить в массе при 240°C или ниже в случае недостаточно высокого качества исходного мономера (при наличии примесей в реакционной смеси) или в присутствии катализатора [39].

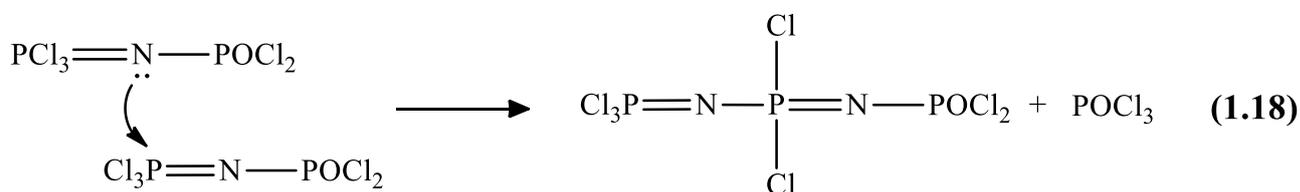
Способ ведения реакции в растворе также возможен. Процесс протекает при 260-280°C в среде трихлорбифенила. Оптимальная концентрация ТХДФ в растворе колеблется от 4 до 6 моль/кг растворителя и обусловлена высокой вероятностью сшивки при значениях выше 6 моль/кг и низкой скоростью поликонденсации при пониженных концентрациях.

Степень завершенности реакции определяют по количеству образующегося POCl_3 .

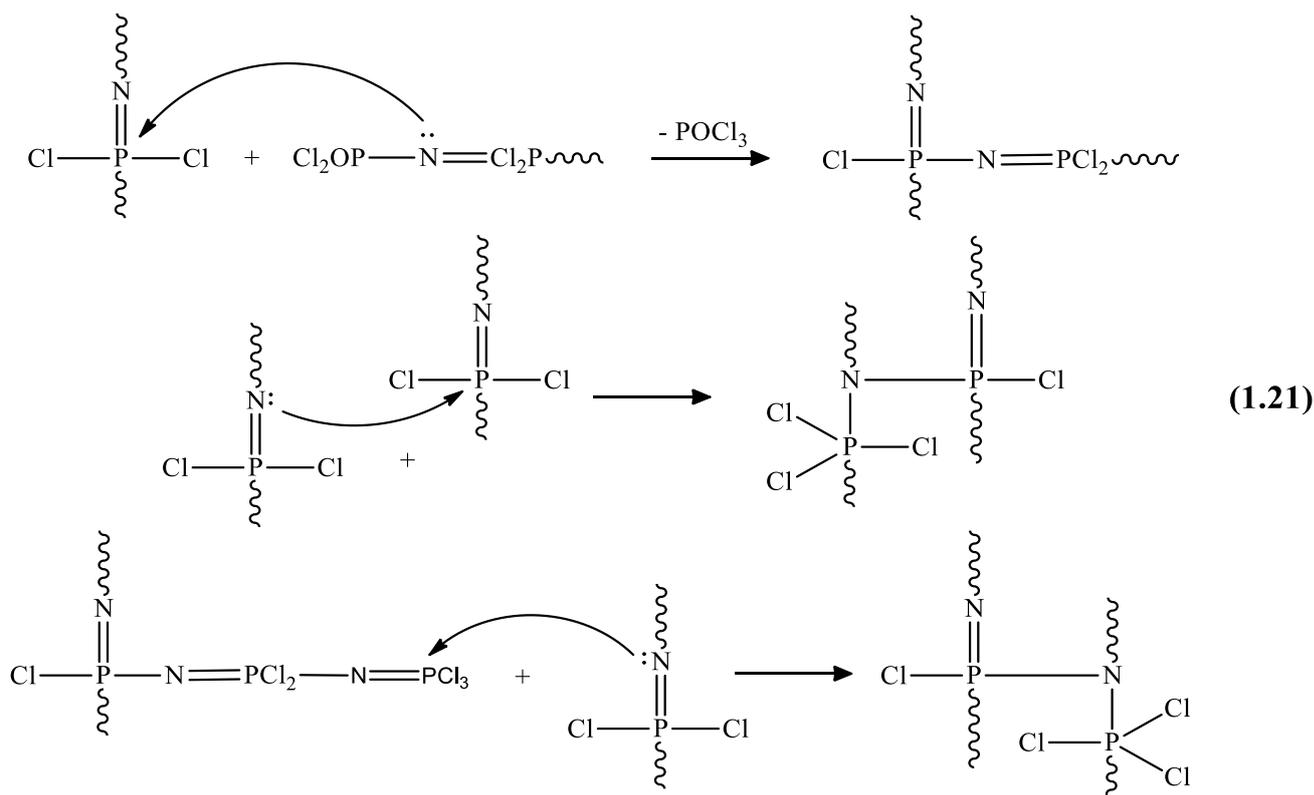
Выделяют три стадии процесса:

1. Инициирование – ограничивается 15%-ной конверсией. Продолжительность данного этапа сильно зависит от чистоты мономера и температурного режима.
2. Вторая фаза (конверсия 15 - 65%) отвечает линейному росту цепи.
3. При степени завершенности процесса $\geq 65\%$, скорость реакции начинает падать вплоть до полного ее прекращения.

Согласно De Jaeger и Potin [98], процесс начинается с нуклеофильной атаки атома фосфора группы $-\text{N}=\text{PCl}_3$ соединения VI атомом азота другой его молекулы (схема 1.18).

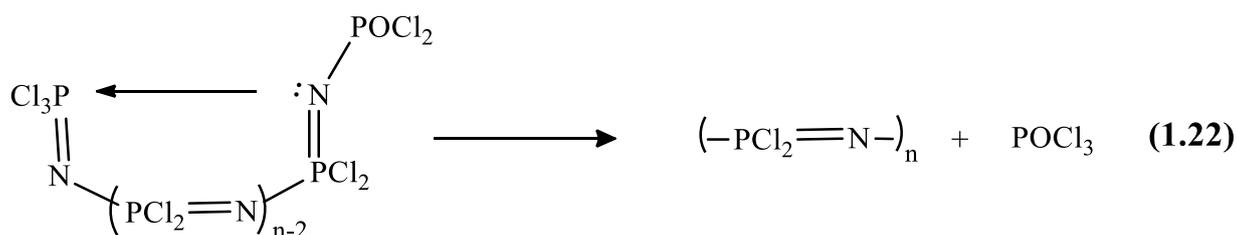


Этот этап протекает медленнее, чем аналогичный при взаимодействии ТХДФ с олигомерами (схема 1.19).



При полимеризации в массе наряду с линейными полифосфазенами образуются и циклические продукты, на что указывает наличие характерных сигналов тримера, тетрамера и пентамера в ^{31}P ЯМР спектре. Концентрации их очень малы, так как содержание атомов фосфора, входящих в состав циклов, не превышает 2%.

Механизм образования циклов приведен ниже (схема 1.22).

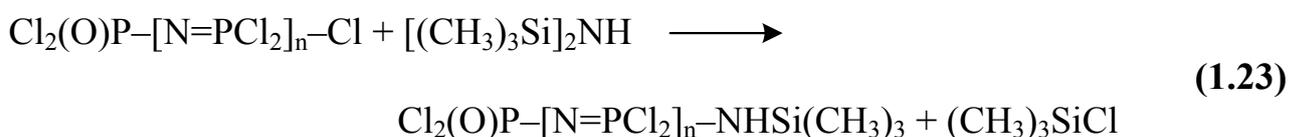


Полифосфазен, образующийся в результате поликонденсации $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{POCl}_2$, имеет широкое молекулярно-массовое распределение (ППД > 5). ММ для продукта, полученного в блоке, как правило, не превышает 200 000, в растворе – 800 000. В целом, контроль над молекулярной массой продукта затруднён [1].

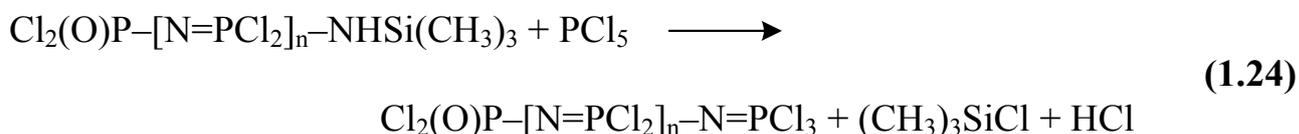
1.2.3 Рост цепи линейных фосфорилхлорфосфазенов при их дискретном взаимодействии с гексаметилдисилазаном и PCl_5

Синтез более длинных гомологов ТХДФ, как правило, осуществляется действием диоксида серы на соответствующие линейные ионные фосфазеновые соединения. Так, дихлорфосфорилпентахлордифосфазен, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, был синтезирован Веке-Гоеринг и Лехр [99] из $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$, полученного реакцией NH_4Cl с PCl_5 , а Киреев и сотр. [100] получили дихлорфосфорилгептахлортрифосфазен, $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-[\text{N}=\text{PCl}_2]_3-\text{Cl}$, реакцией SO_2 с продуктом раскрытия ГХФ в присутствии PCl_5 .

Riesel и Somieski сообщили [101], что линейные фосфорилхлорфосфазены с общей формулой $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-[\text{N}=\text{PCl}_2]_n-\text{Cl}$, где $n = 1, 2, 3$, реагируют с ГМДС аналогично POCl_3 , образуя силиламиды $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-[\text{N}=\text{PCl}_2]_n-\text{NHSiMe}_3$, где $n = 0, 1, 2, 3$ (схема 1.23).



Последующим взаимодействием полученных соединений с PCl_5 были синтезированы фосфорилхлорфосфазены, имеющие на одно $-\text{N}=\text{PCl}_2-$ звено больше, чем исходные цепи (схема 1.24).



Данный подход был первоначально разработан Roesky и сотр. [102-104] и успешно применен для удлинения цепи в тиофосфорилхлорфосфазенах.

С целью исключения побочной реакции термической конденсации, силиламиды фосфорилхлорфосфазенов получали при комнатной температуре в эфирном растворе.

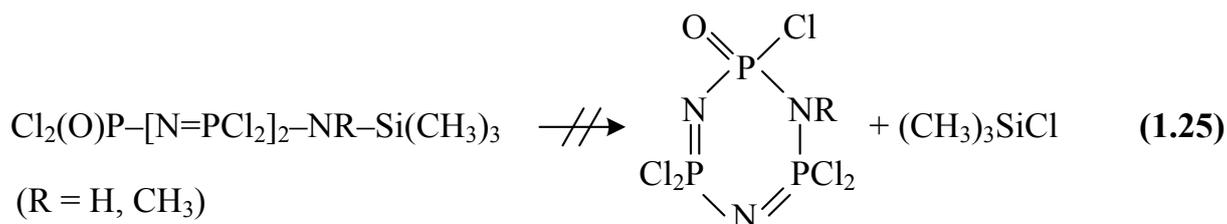
Согласно Riesel и Somieski, дихлорфосфорилтриметилсилиламид, $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{NHSiMe}_3$, ранее описанный Becke-Goehring и Wunsch [105], а также его более длинные гомологи ($n = 1, 2$) являются бесцветными кристаллическими веществами. Температуры плавления, а также данные ^{31}P и ^1H ЯМР-спектроскопии полученных силиламидов приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Температуры плавления и данные ^{31}P и ^1H ЯМР-спектроскопии линейных фосфорилсодержащих триметилсилиламидов

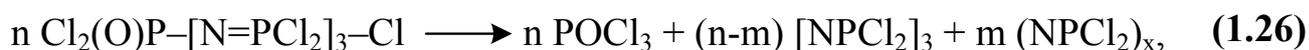
Соединение	Температура плавления, °C	Химический сдвиг, м.д.		
		^{31}P -ЯМР*	^1H - CH_3	^1H -NH
$\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$	94-95	14,1	0,35	4,9
$\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{N}=\text{PCl}_2-\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$	89-91	-7,8; 4,3	0,4	6,05
$\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-[\text{N}=\text{PCl}_2]_2-\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$	48-49	-9,9; -18,5; 7,6; (11,4)	0,4	6,95
$\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-[\text{N}=\text{PCl}_2]_3-\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$	-	-11,5; -21,0; -19,0; 7,9; (2,8; 13,0; 19,2)		

* - Сигналы, записанные в круглых скобках, относятся к побочным веществам или продуктам разложения. Сигналы перечислены в порядке, согласно атомам фосфора в формулах слева направо.

Авторы указывают на чрезвычайную чувствительность полученных силиламидов к влаге. Данные соединения легко растворялись в эфире, бензоле, хлороформе и ацетонитриле и были едва растворимы в петролейном эфире, четыреххлористом углероде и тетрахлорэтане. Соединения с $n = 2$ и 3 отличались нестабильностью: при длительном хранении они разлагались даже в закрытом контейнере. При их нагревании происходило межмолекулярное взаимодействие, сопровождающееся отщеплением ClSiMe_3 , которое приводило к образованию полимерных продуктов. Следует отметить, что образование циклических продуктов в ходе конденсации, аналогичное обнаруженному Roesky [104] при термоллизе ранее исследуемых им тиофосфорильных соединений схожего строения, не происходит в случае незамещенного или N-метилированного силиламида фосфорилхлордифосфазена (схема 1.25).



Реакцию силиламида с пентахлоридом фосфора проводили в среде хлороформа при температуре 40-50°C, и при этом происходило интенсивное выделение HCl и образование триметилхлорсилана. После удаления легколетучих продуктов реакции и CHCl₃ целевые Cl₂(O)P-N=PCl₃ и Cl₂(O)P-[N=PCl₂]₂-Cl очищали путем перегонки в высоком вакууме. Дистилляция трёхзвенного олигофосфазена Cl₂(O)P-[N=PCl₂]₃-Cl оказалась невозможна, поскольку соединение разлагалось при нагревании до 100°C с отщеплением POCl₃. В результате побочной реакции кроме полимера происходило образование около 20% ГХФ (схема 1.26).



где $x \geq 4$

Полученные фосфорилхлорфосфазены исследованы методом ³¹P ЯМР-спектроскопии, установлены их температуры плавления и кипения (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Температуры плавления и кипения, а также данные ³¹P ЯМР-спектроскопии фосфорилхлорфосфазенов

Соединение	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Химический сдвиг, м.д.	
			Найденное значение*	Литературные данные [28, 106]
Cl ₂ (O)P-N=PCl ₃	35	82-84/ 0,005 мм.рт.ст	-12,5; 0,9	-14,2; -0,1
Cl ₂ (O)P-[N=PCl ₂] ₂ -Cl	34	122-128/ 0,005 мм.рт.ст.	-11,2; -18,5; 7,8	-13,4; -20,0; 7,1
Cl ₂ (O)P-[N=PCl ₂] ₃ -Cl	-		-11,0; -20,6; -15,0; 9,3	-11,5; -20; -15; 10

* - Сигналы перечислены в порядке, согласно атомам фосфора в формулах слева направо.

1.2.4 Синтез полидихлорфосфазена живой катионной полимеризацией $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$

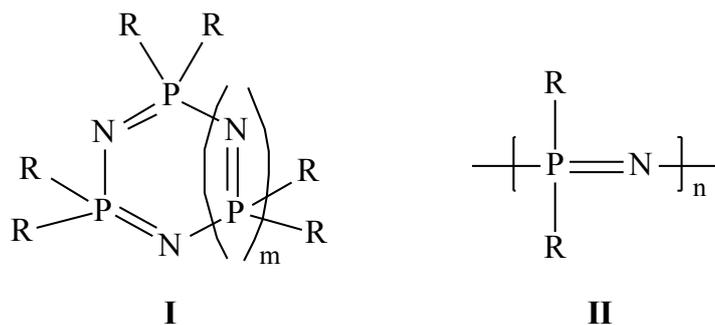
В 1995 году Manners и сотр. показали [107], что N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимин $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ может полимеризоваться при комнатной температуре по реакции живой катионной полимеризации в присутствии следовых количеств кислот Льюиса, таких как PCl_5 . Данный подход обладает рядом преимуществ по сравнению с широко применяемым методом термической полимеризации ГХФ, т.к. позволяет вести процесс при комнатной температуре и регулировать молекулярно-массовые характеристики образующегося полидихлорфосфазена. Кроме того, проведение полимеризации $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ возможно в разных растворителях, а живой механизм ее протекания может быть использован для создания соединений различного строения (ди- и триблоксополимеров, разветвленных, чередующихся, звездообразных и т.д.). Тем не менее, критичным условием для широкого применения указанного способа является доступность исходного фосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$.

1.2.4.1 Получение N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина взаимодействием PCl_5 с $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ и реакцией PCl_3 с $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$

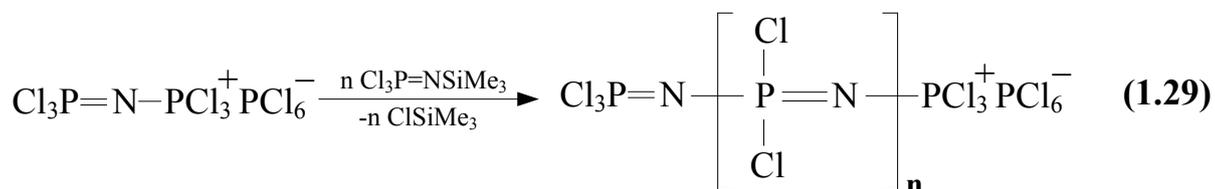
N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимин был впервые получен Niecke и Bitter по реакции PCl_5 с $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ в гексане при температуре 10°C , выход целевого продукта составил 20% [108]. Синтез осуществляли по схеме 1.27:



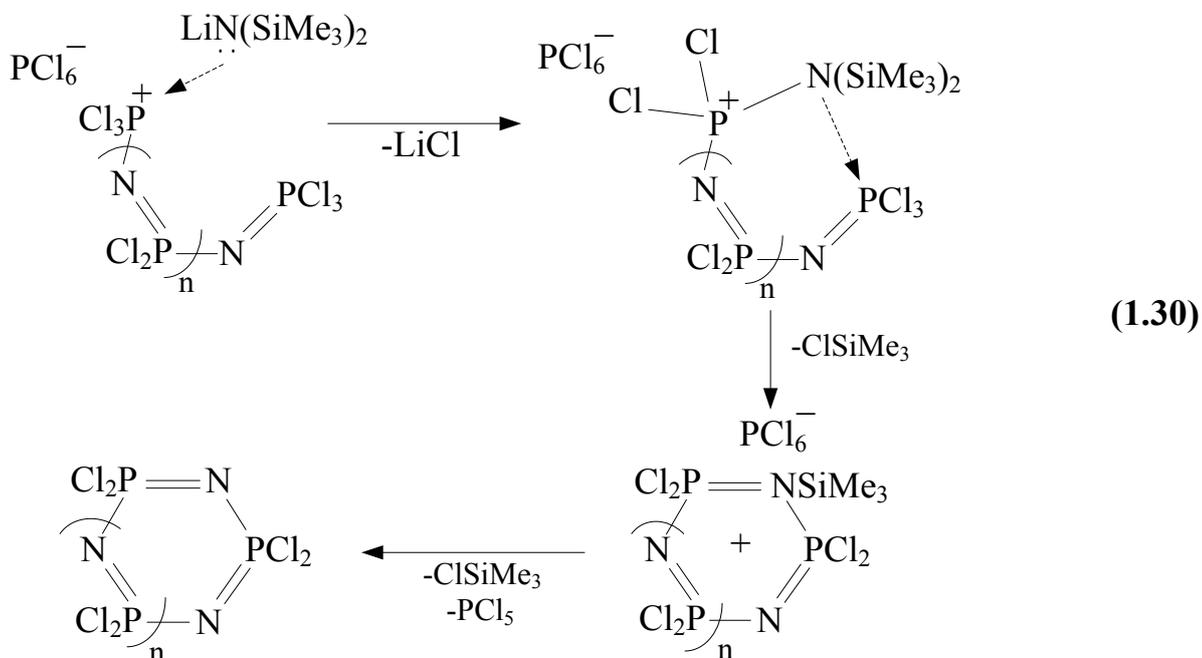
Полученное в результате количество фосфоранимина существенно отличалось от расчетного значения. Основным фактором, препятствующим образованию $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ с высоким выходом, являлась олигомеризация целевого продукта с образованием циклических соединений типа I и полимеров типа II.



Соединения типа **II** образуются вследствие формирования высокоактивной соли $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ (схема 1.28) и последующего её взаимодействия с фосфоранимином (схема 1.29).



Циклизация растущих цепи под действием $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ обуславливает наличие соединений типа **I** в итоговой смеси (схема 1.30).

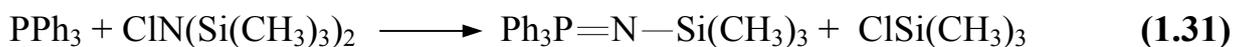


Данный метод получения фосфоранимина был модифицирован Нонеуман и сотр. [109], которые прикапывали раствор $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ в гексане к

раствору PCl_5 в том же растворителе при температуре -78°C и непрерывном перемешивании реакционной массы во избежание образования локальных избытков $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ и предотвращения циклизации растущих цепей. После добавления всего $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ реакционную массу нагревали до комнатной температуры при непрерывном перемешивании в течение 4 часов. Применение указанной методики позволило увеличить выход до 60%. Повышение выхода целевого продукта было достигнуто в результате ингибирования побочных реакций образования линейных и циклических олигомеров.

Недостатком вышеописанного метода является образование побочного хлорамина $\text{ClN}(\text{SiMe}_3)_2$, трудноотделимого вакуумной перегонкой ввиду близких температур кипения данного вещества и целевого продукта. Особенно следует отметить, что $\text{ClN}(\text{SiMe}_3)_2$ ингибирует полимеризацию фосфоранимина и значительно затрудняет его дальнейшее использование в качестве мономера для получения полифосфазенов.

Оптимизацией синтеза фосфоранимина стал метод, предложенный Allcock и сотр. [110], который заключался в последовательном взаимодействии PCl_5 с $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ и дальнейшем добавлении к реакционной смеси трифенилфосфина, способного при взаимодействии с $\text{ClN}(\text{SiMe}_3)_2$ образовывать стабильное соединение $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ (схема 1.31), легко разделяемое с фосфоранимином методом перегонки под вакуумом. Выход продукта составил 40%.



Allcock и сотр. был предложен альтернативный метод получения $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ [22], заключающийся во взаимодействии PCl_5 с $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ (схема 1.32).



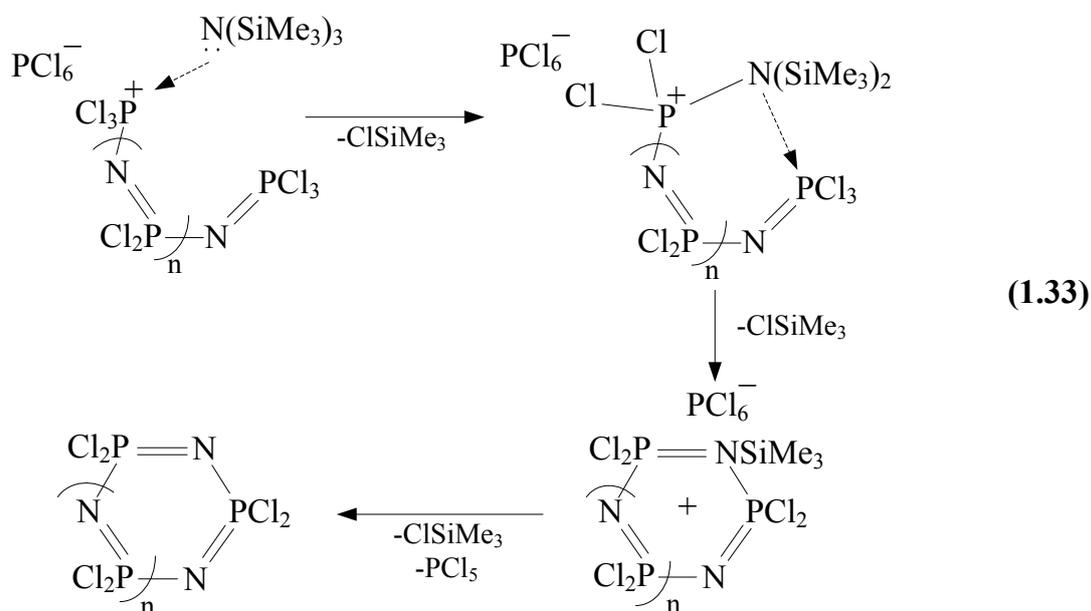
Изначально эксперимент проводили при температуре -78°C , прикапывая раствор $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ в гексане к раствору PCl_5 в гексане. При проведении реакции в подобных условиях содержание фосфоранимина в итоговой смеси составило 20%, однако удалось избежать образования побочного продукта $\text{ClN}(\text{SiMe}_3)_2$. Таким

образом, получение $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ по данному методу позволило исключить дополнительную стадию очистки.

В ходе исследований по оптимизации условий реакции было выявлено, что при проведении синтеза в ДХМ при 0°C выход целевого соединения составляет 40%, а побочными продуктами являются как циклические, так и линейные фосфазены.

В работе [110] было отмечено, что процессы образования фосфоранимина (схема 1.32) и его последующего взаимодействия с PCl_5 (схема 1.28) являются конкурирующими, причем, протекание последнего несколько предпочтительнее, в результате чего в ходе реакции происходит самопроизвольное удлинение фосфазеновых цепей за счет присоединения к ним молекул фосфоранимина и образование соединений общей формулы $[\text{Cl}-(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$, где $n \geq 1$.

Наличие в системе $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ способствует циклизации растущих цепей, чем обусловлено образование тримера, тетрамера или циклов большего размера в зависимости от условий проведения реакции (схема 1.33).

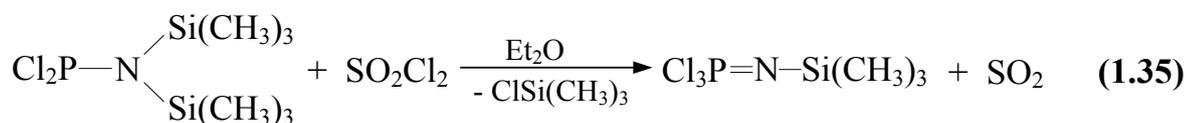
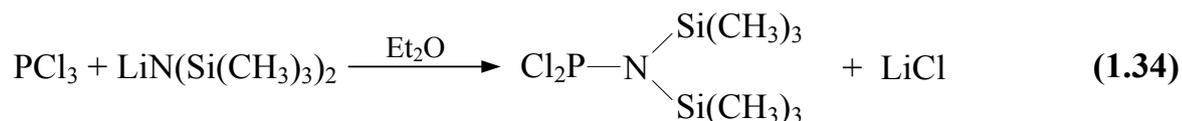


Согласно представленной схеме, одним из побочных продуктов реакции циклизации является PCl_5 . Интересным является тот факт, что данные ЯМР-спектроскопии образцов, отобранных на разных этапах реакции, не выявили

присутствия пентахлорида фосфора в реакционной смеси. Авторы полагают, что данный факт может быть объяснён незамедлительным протеканием реакции PCl_5 с $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ или $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$.

Было показано, что при низких температурах скорость побочных реакций намного ниже скорости образования $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$, благодаря чему фосфоранимин может быть выделен в случае его немедленной перегонки после нагревания реакционной системы до комнатной температуры.

В 2002 году Wang, Rivard и Manners предложили новый способ синтеза $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ [21], заключающийся в последовательном взаимодействии PCl_3 и $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ с образованием N,N -бис(триметилсилил)- P,P -дихлорфосфазана $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{SiMe}_3)_2$ и его последующем хлорировании сульфурилхлоридом SO_2Cl_2 (схемы 1.34, 1.35).



В качестве растворителя был использован диэтиловый эфир, процесс проводили при 0°C , в ходе реакции температуру повышали до комнатной.

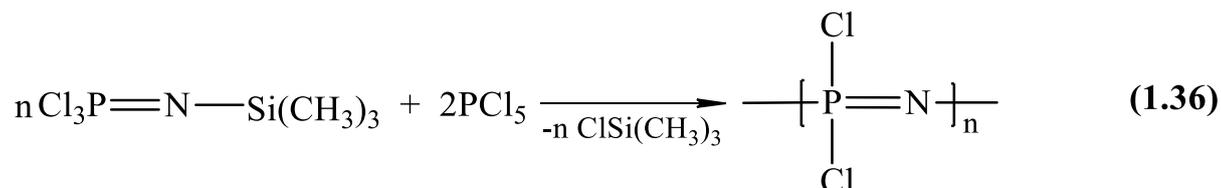
Выход фосфоранимина, выделенного в результате вакуумной перегонки, составил более 80%, а количества единственной примеси ClSiMe_3 можно считать следовыми (<2%).

Особенностью данной методики является использование PCl_3 , не способного существовать в ионной форме и, следовательно, не инициирующего полимеризацию фосфоранимина, ввиду чего количество побочных олигомерных продуктов в конечной смеси является минимальным.

Таким образом, в результате проведения синтеза по описанному методу было получено целевое соединение с высоким выходом и минимальными количествами побочных продуктов.

1.2.4.2 Полимеризация N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина в блоке и в растворе

Блочную полимеризацию $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ проводили [110] при комнатной температуре в течение 24 часов, помещая мономер и PCl_5 в предварительно вакуумированную герметичную пробирку (схема 1.36).



В процессе полимеризации происходило образование двухфазной смеси, обе фазы которой представляли собой чистые бесцветные жидкости. По данным ^1H ЯМР-спектра верхний слой содержал Me_3SiCl . ^{31}P ЯМР-анализ обеих фаз показал наличие в них полимера и следовых количеств ГХФ в образце. По данным гелепроникающей хроматографии (ГПХ) образовавшийся в результате реакции полимер имел средневесовую молекулярную массу, равную 210 000, а параметр полидисперсности не превышал 1,8.

Была изучена возможность контроля молекулярной массы образующегося полимера путем изменения соотношения компонентов исходной смеси ($\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$: PCl_5). Как правило, при уменьшении количества исходного PCl_5 молекулярная масса полидихлорфосфазена увеличивалась, однако воспроизводимого результата достичь не удалось по причине гетерогенной природы процесса.

Основным преимуществом проведения полимеризации фосфоранимина в растворе по сравнению с блочным процессом является возможность более тонкого регулирования ММ конечного продукта.

Для оценки влияния природы растворителя на результат полимеризации фосфоранимина были исследованы следующие растворители: ДХМ, ацетонитрил, тетрагидрофуран (ТГФ), циклогексан и нитрометан [110] (таблица 1.5).

Таблица 1.5 – Влияние растворителя на протекание полимеризации $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ под действием PCl_5 при 25°C и соотношении мономер:инициатор 50:1

Растворитель	Содержание полимера, %	$M_n \cdot 10^{-4}$, г/моль		Время реакции, ч	ППД
		Расчетная*	Экспериментальная		
CH_2Cl_2	100	2,4	4,2	4	1,18
Циклогексан	100	2,4	3,3	24	1,06
ТГФ	72	2,4	4,4	48	1,15
CH_3CN	50	2,4	5,3	48	<1,20
CH_3NO_2	50	2,4	2,0	48	<1,20

*Здесь и далее расчетное значение вычислено, исходя из мольного соотношения мономера к инициатору при 100%-ной конверсии мономера.

Полимеризация в CH_2Cl_2 и циклогексане протекает с наибольшим выходом ПДХФ, что объяснено отсутствием побочных реакций в системе. В остальных случаях растворители взаимодействовали с мономером, инициатором и (или) растущей цепью. Также было обнаружено, что в CH_3CN и CH_3NO_2 не происходило полного растворения полимера.

Полимеризацию $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ проводили в ДХМ при 25°C до полной конверсии за 4 часа, в циклогексане – за 24 часа. Основными факторами, влияющими на скорость полимеризации, являются полярность, диэлектрическая проницаемость и растворяющая способность растворителя.

В более поздней работе [111] Allcock и сотр. привели результаты повторных исследований с использованием таких растворителей, как хлороформ (ХФ), диоксан, толуол, бензол, хлорбензол (ХБ). Результаты, полученные при полимеризации в ХФ и ХБ, схожи с таковыми для процесса, проводимого в ДХМ.

При полимеризации фосфоранимина в толуоле под действием PCl_5 при соотношении 100:1 в течение 12 часов был получен продукт с более высокой ММ, чем в CH_2Cl_2 . Полимеры, полученные в бензоле и диоксане, имели аналогичные характеристики.

При сравнении процесса полимеризации в разных растворителях важным фактором стала концентрация исходных компонентов. С целью изучения влияния количества инициатора проводили реакции полимеризации при различных концентрациях PCl_5 и соотношениях мономера к инициатору, равных 20:1 и 50:1. Результаты анализировали с помощью ^{31}P ЯМР-спектроскопии.

При проведении реакции в толуоле время протекания процесса и ММ получаемого полимера возрастали при уменьшении концентрации инициатора при стабильно низких значениях полидисперсности (таблица 1.6).

Таблица 1.6 – Среднечисловые молекулярные массы и значения полидисперсности дихлорфосфазена, полученного полимеризацией фосфоранимина в толуоле при температуре 25°C

[PCl_5]*	М: PCl_5 **	Время реакции, дней	$M_n \cdot 10^{-5}$, г/моль		ПД
			Экспериментальная	Расчетная	
0,0050	350:1	28	0,49	1,7	1,72
0,0021	350:1	2	2,2	1,7	1,23
0,0012	350:1	21	0,94	1,7	1,96
0,0021	400:1	2	2,6	1,9	1,27
0,0021	400:1	3	2,5	1,9	1,29
0,0021	800:1	3	2,8	3,9	1,30

*Здесь и далее, мольная концентрация инициатора, моль/л

** Здесь и далее, исходное мольное соотношение мономер:инициатор

При замене растворителя на ДХМ было отмечено более быстрое протекание процесса, однако время реакции возрастало при уменьшении концентрации инициатора. Более высокая реакционная способность и меньшее значение ММ конечного продукта объяснили хорошей растворимостью всех компонентов в CH_2Cl_2 (таблица 1.7).

Таблица 1.7 – Основные характеристики полимеризации $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ под действием PCl_5 в толуоле и дихлорметане при температуре 25°C

Растворитель	$[\text{PCl}_5]$	М: PCl_5	Время реакции, мин	$M_n \cdot 10^{-4}$, г/моль		ППД
				Экспериментальная	Расчетная	
Толуол	0,055	20:1	140	1,38	0,97	1,18
Толуол	0,011	20:1	180	1,53	0,97	1,05
Толуол	0,007	20:1	185	1,62	0,97	1,09
CH_2Cl_2	0,055	20:1	60	1,85	0,97	1,09
CH_2Cl_2	0,011	20:1	100	1,59	0,97	1,14
CH_2Cl_2	0,007	20:1	130	1,04	0,97	1,34
Толуол	0,022	50:1	70	2,11	2,4	1,08
Толуол	0,009	50:1	80	2,29	2,4	1,09
Толуол	0,004	50:1	90	2,48	2,4	1,09
Толуол	0,003	50:1	90	2,83	2,4	1,05

При соотношении исходных компонентов порядка нескольких сотен молей фосфоранимина на один моль PCl_5 и небольших концентрациях реакционной смеси полимеризация в толуоле протекает быстрее, чем в ДХМ. Продукты, полученные в обоих растворителях, имеют близкие значения ММ и ППД.

Влияние природы инициатора на полимеризацию $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ в растворе при 20°C [110] было изучено для PCl_5 , PBr_5 , $\text{Ph}_3\text{C}[\text{SbCl}_6]$ и др. (таблица 1.8).

Таблица 1.8 – Влияние природы инициатора на полимеризацию $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ в растворе ДХМ при 20°C и мольном соотношении мономер:инициатор 20:1

Инициатор	Выход полимера, %	$M_n \cdot 10^4$, г/моль		Время реакции, ч	ППД
		Экспериментальная	Расчетная		
PCl_5	100	2,3	0,97	1,5	1,03
PBr_5	100	1,8	0,97	1,5	1,13
$\text{Ph}_3\text{C}[\text{SbCl}_6]$	-	олигомер	0,48	24	-
$\text{Ph}_3\text{C}[\text{PF}_6]$	80	1,6	0,48	3,5	1,08
SbCl_5	100	1,8	0,97	1,5	1,11
VCl_4	75	0,6	0,97	4	1,23

Инициаторы типа PX_5 ($X=Br, Cl$) быстро вступают во взаимодействие с фосфоранимином. При полимеризации $Cl_3P=NSiMe_3$ под действием $PhPCl_4, SbCl_5$ ММ и показатели полидисперсности конечного продукта близки к значениям, полученным для инициаторов вида PX_5 .

Галогениды переходных металлов ($TiCl_4, Cr_2TiCl_2, TaCl_5, WCl_6, VCl_4$) и кислоты Льюиса ($Bu_2BO_2CF_3, POCl_3, AlCl_3, Et_2AlCl, SnCl_4$ и $SnCl_2$) не иницируют полимеризацию при комнатной температуре, однако вступают во взаимодействие с фосфоранимином. Продуктом реакции являются макромолекулы с низкой ММ и узким ММР. Инициаторы типа VX_3 ($X=Br, Cl$), $WCl_6, TaCl_5$ взаимодействуют с фосфоранимином с образованием стабильных соединений типа $Cl_3P=NMX_n$ ($M=B, X_n=X_2; M=W, X_n=Cl_5; M=Ta, X_n=Cl_4$).

Взаимодействие 5%-ного раствора $Ph_3C^+[PF_6]^-$ с $Cl_3P=NSiMe_3$ иницирует полимеризацию, продуктами которой являются не только линейные полифосфазены, но и циклические соединения. В результате проведения эксперимента с 20%-ным раствором $Ph_3C^+[PF_6]^-$ в CH_2Cl_2 образовывались циклические тример и тетрамер, а также линейные олигомерные продукты.

Лучшие результаты были получены при использовании свежеприготовленных растворов инициаторов ($PCl_5, SbCl_5$, или $PhPCl_4$), поскольку последние имеют тенденцию к диссоциации, особенно при повышении температуры. При нагревании раствора пентахлорида фосфора в толуоле образуется большое количество PCl_3 , а также хлорзамещенных производных толуола, которые не являются инициаторами полимеризации. Таким образом, количество PCl_5 уменьшается, а, следовательно, в итоговой смеси содержится полимер с ММ, превышающей ожидаемую.

Влияние температуры в интервале $15-35^\circ C$ на процесс полимеризации фосфоранимина в хлористом метиле было изучено для мольного соотношения $Cl_3P=NSiMe_3:PCl_5$, равного 20:1 (таблица 1.9).

Таблица 1.9 – Влияние температуры на полимеризацию $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ в ДХМ при мольном соотношении мономер: PCl_5 20:1 и концентрации мономера 0,91 моль/л

Температура, °С	Конверсия мономера, %	Время процесса, мин	$M_n \cdot 10^{-3}$, г/моль		ППД
			Расчетная	Экспериментальная	
15	100	120	24,5	9,7	1,06
25	100	60	23,8	9,7	1,05
30	100	40	22,8	9,7	1,01
35	100	35	21,8	9,7	1,01

По результатам исследований при понижении температуры время, необходимое для полной конверсии мономера, увеличивается (рисунок 4).

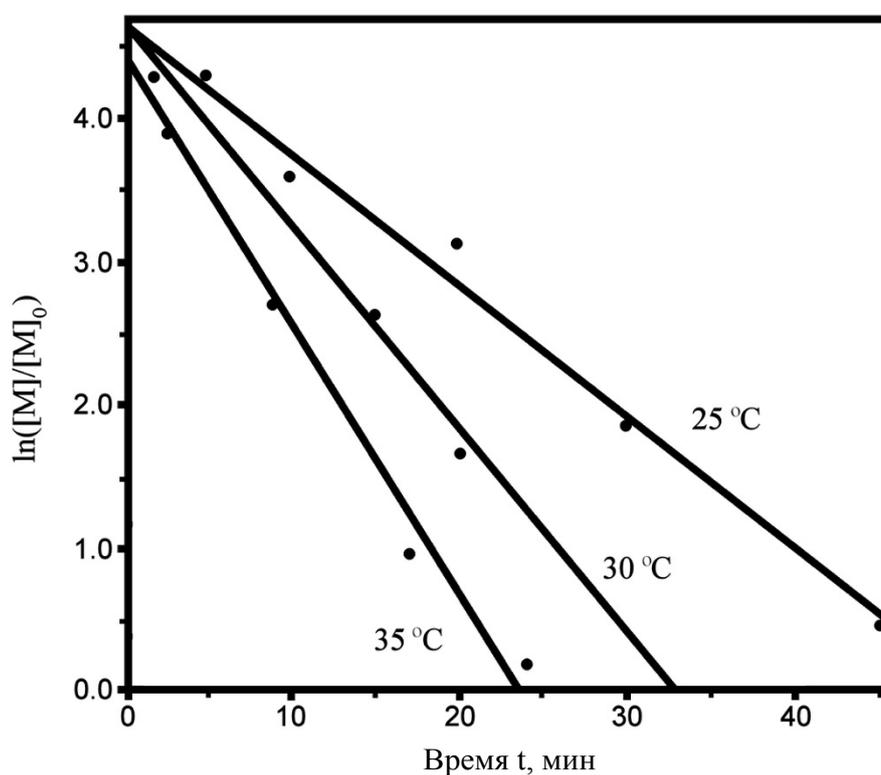


Рисунок 4 – График зависимости конверсии мономера ($\ln([M]/[M]_0)$) от времени (t) при температурах 25, 30, 35 °С; $[M_0]$ - начальная концентрация фосфоранимина; $[M]$ - концентрация фосфоранимина через время t .

Влияние понижения температуры на замедление полимеризации фосфоранимина в присутствии PCl_5 в CH_2Cl_2 было исследовано при мольном соотношении мономера и инициатора, равном 100:1 и температурах -50 и 25°C .

При 25°C полная конверсия мономера была достигнута за 9 часов, при температуре -50°C за это же время конверсия составила 0%.

При иницировании полимеризации фосфоранимина пентахлоридом фосфора при мольном соотношении мономер: PCl_5 , равном 10:1, и последующем охлаждении реакционной массы до -10°C и выдержке в течение 2 дней конверсия мономера составила 75%. Таким образом, при -10°C процесс полимеризации был замедлен, но не исключен полностью. При дальнейшем охлаждении реакционной массы до -52°C и выдержке в течение 7 дней конверсия фосфоранимина не изменилась. Таким образом, при -52°C происходит полное прекращение процесса полимеризации. При последующем нагревании реакционной массы до 25°C полная конверсия мономера была достигнута менее чем за 1 час.

Для изучения активности полимерных цепей был проведен опыт, на первом этапе которого проводили взаимодействие $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ с пентахлоридом фосфора в соотношении 9,3:1 в растворе ДХМ. В результате полной конверсии фосфоранимина был получен раствор ПДХФ в CH_2Cl_2 . Образец синтезированного полимерного продукта был обработан трифторэтилатом натрия для получения поли[бис(трифторэтокси)фосфазена] с формулой $[\text{N}=\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$. Молекулярная масса продукта составила $M_n = 1,01 \cdot 10^4$ г/моль, а ППД – 1,09. Дальнейшее добавление фосфоранимина к ПДХФ в соотношении 5:1 привело к полному израсходованию добавленного мономера через 24 часа. Значения молекулярной массы и полидисперсности для синтезированного образца, определенные методом ГПХ, составили $4,4 \cdot 10^4$ г/моль и 1,17 соответственно. Полимерных цепей с более низкой ММ в смеси не оказалось.

Следовательно, реакционноспособные группы на концах полимера продолжают рост цепи при добавлении новых порций мономера, свидетельствуя о «живущем» характере процесса. Это позволяет контролировать длину цепи и

совмещать растущие фрагменты с другими макромолекулами или мономерами [110].

Для определения зависимости молекулярного веса полифосфазена, получаемого полимеризацией $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ в растворе, от конверсии мономера был проведен следующий эксперимент. В среде ДХМ осуществляли взаимодействие фосфоранимина с PCl_5 в мольном соотношении 46:1. В результате полной конверсии мономера был получен ПДХФ, атомы хлора в котором были затем замещены на трифторэтоксильные радикалы для последующего анализа стабильного полимера методом ГПХ.

Полученные хроматограммы показали, что с ростом конверсии мономера значение ММ полимера увеличивается. Представленная зависимость является одной из характерных черт «живой» полимеризации (рисунок 5).

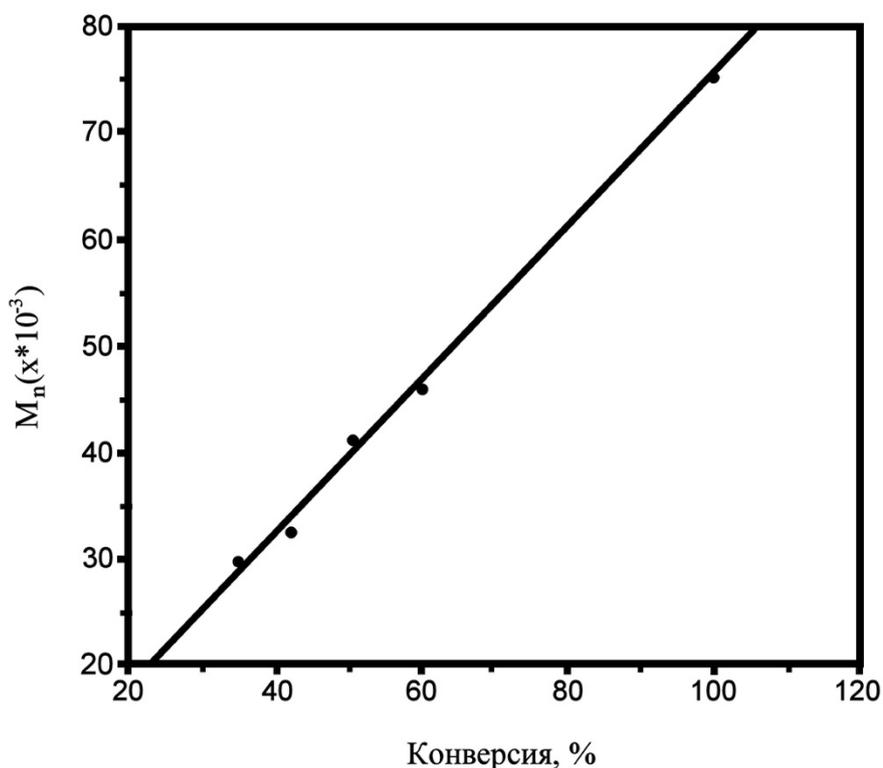


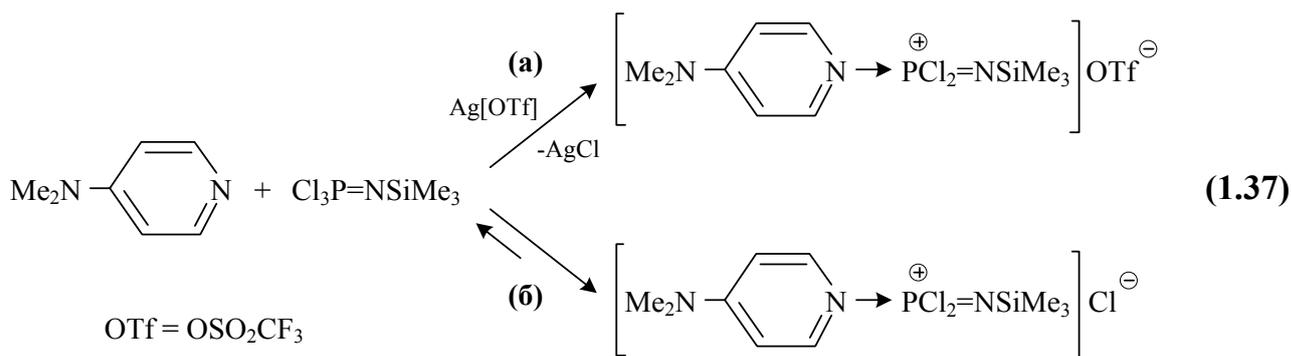
Рисунок 5 – График зависимости ММ полидихлорфосфазена от конверсии фосфоранимина

1.2.4.3 Взаимодействие N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина и комплекса $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ с пиридиновыми производными

Интересным представляется изучение лабильности атомов хлора в составе фосфоранимина и возможности инициировать процесс полимеризации $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ под действием сильных нуклеофильных агентов.

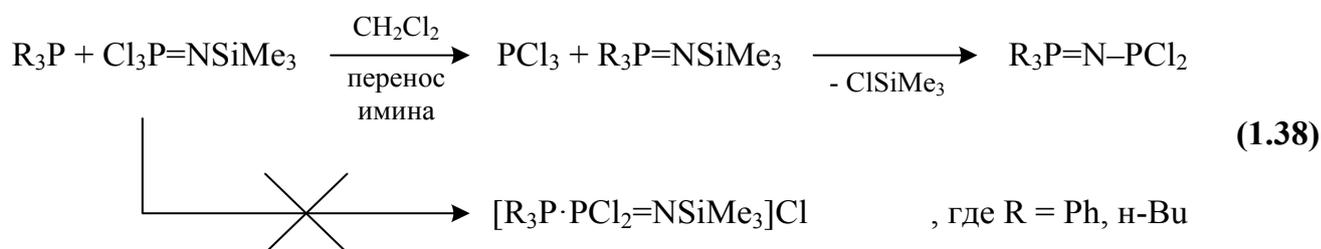
В 2004 году Rivard и сотр. [112], принимая во внимание положительные результаты исследований по координации катионных фосфорных центров пиридиновыми производными [113-115], провели взаимодействие фосфоранимина с $\text{Ag}[\text{OSO}_2\text{CF}_3]$ в ДХМ в присутствии 4-(диметиламино)пиридина (ДМАП) (схема 1.37а). Реакция сопровождалась немедленным выпадением белого осадка AgCl . Полученный продукт был выделен в виде бесцветных игл с температурой плавления $98-100^\circ\text{C}$ и охарактеризован с помощью ^{31}P ЯМР-спектроскопии. В фосфорном спектре образца был обнаружен синглетный сигнал в области -40 м.д. Последующая идентификация продукта методом рентгеноструктурного анализа позволила установить строение итоговой соли фосфоранимина $[\text{ДМАП}\cdot\text{PCl}_2=\text{NSiMe}_3]\text{OSO}_2\text{CF}_3$. Соединений с большей длиной цепи обнаружено не было.

Было также обнаружено, что реакция между ДМАП и $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ может протекать и в отсутствие $\text{Ag}[\text{OSO}_2\text{CF}_3]$ с образованием комплекса $[\text{ДМАП}\cdot\text{PCl}_2=\text{NSiMe}_3]\text{Cl}$ (схема 1.37б), однако время реакции при этом увеличивается с 15 минут до 2 часов. Интересным также является тот факт, что получаемая таким образом соль в твердом состоянии разлагается до исходных реагентов при 20°C за 14 дней. Процесс обратим: повторное растворение ДМАП и фосфоранимина в ДХМ вновь приводит к формированию комплекса.



В развитие полученных результатов, были предприняты попытки синтезировать фосфин-стабилизированные катионы $[\text{R}_3\text{P} \cdot \text{PCl}_2=\text{NSiMe}_3]^+$. Взаимодействие фосфоранимина с фосфинами PR_3 ($\text{R} = \text{Ph}$ или $n\text{-Bu}$) в ДХМ при 25°C (в течение 24 часов и 6 дней, соответственно) привело к образованию известных N-фосфинофосфораниминов $\text{R}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2$, а также стехиометрических количеств ClSiMe_3 . Контроль протекания реакции с помощью ^1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопии позволил обнаружить PCl_3 и $\text{R}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ на начальной стадии процесса.

Таким образом, авторы полагают, что имеет место реакция переноса ими́на (схема 1.38).



Следует отметить, что полученные результаты указывают на возможность протекания в описанном выше [110] методе нейтрализации $\text{ClN}(\text{SiMe}_3)_2$ с помощью PPh_3 побочной реакции фосфина с фосфоранимином, в результате чего и происходит снижение выхода целевого продукта.

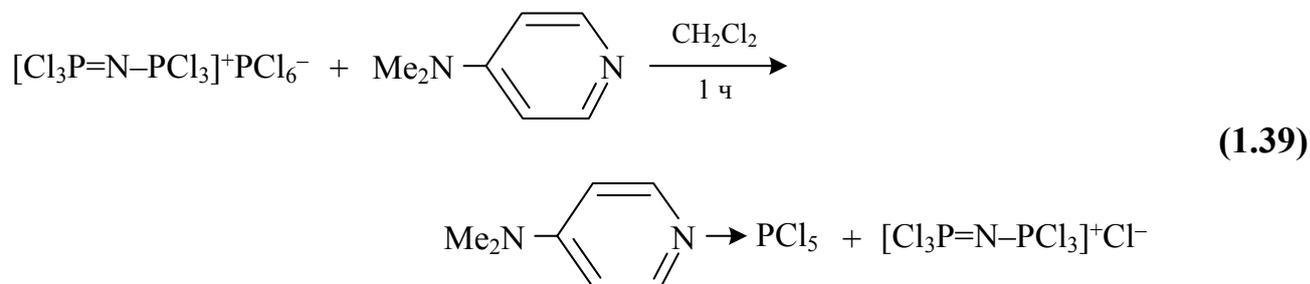
Так как комплексы $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{X}^-$, где $\text{X}=\text{PCl}_6^-$ или Cl^- , являются первыми представителями фосфазеновых солей, образующихся в результате полимеризации $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ под действием PCl_5 (схемы 1.28 и 1.29), их можно рассматривать в качестве модельных соединений всего гомологического ряда растущих фосфазеновых олигомеров.

С целью изучения влияния противоиона в составе комплекса на процесс полимеризации было осуществлено взаимодействие $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ с ионным соединением $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{PPh}_3]^+\text{PCl}_6^-$, имеющим инертную катионную часть [116]. В результате реакции образовались ионные соединения вида $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-(\text{PCl}_2=\text{N})_x-\text{PCl}_3]^+$, в которых атом фосфора противоиона PCl_6^- , был включен в состав фосфазеновой цепи. Для исключения влияния противоиона PCl_6^- на процесс полимеризации в качестве инициаторов использовали комплексы $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+[\text{B}(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]^-$ и $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$. Однако, в системе, содержащей растворенные в ДХМ вышеупомянутые инициаторы и фосфоранимин, спустя 24 часа при 25°C не было обнаружено продуктов полимеризации. В то же время, при добавлении к смеси соединения $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{PPh}_3]^+\text{Cl}^-$ в эквимольном количестве по отношению к катионам $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+$, полимеризация завершалась за 6 часов. Таким образом, анионы Cl^- , несомненно играют ключевую роль в процессе иницирования полимеризации фосфоранимина, а анионы PCl_6^- способны встраиваться в цепь и принимать непосредственное участие в реакции олигомеризации.

В связи с этим, применение комплекса с хлорид-анионом для моделирования реакций представляется более перспективным, т.к. позволит избежать побочных процессов. Кроме того, следует отметить, что фосфазеновая соль $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{Cl}^-$ успешно нашла свое применение в качестве исходного реагента для синтеза различных галогенсодержащих гетероцепных циклических соединений, способных к дальнейшей полимеризации [117-120]. Тем не менее, синтез хлорида трихлорфосфазотрихлорфосфония способами, предложенными Becke-Goehring еще в 1963 году [99] и позднее получившими развитие в работах Fluck [119], существенно осложняется многостадийностью процедур и необходимостью использования высокотоксичных реагентов.

Взяв за основу описанный выше подход к координации фосфорных центров в составе фосфораниминов, Rivard и сотр. предложили [121] новый метод синтеза $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{Cl}^-$, который заключался в последовательном взаимодействии

$\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ с 2 молями пентахлорида фосфора с образованием комплекса $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ и дальнейшей реакции последнего с ДМАП, в результате чего происходил отрыв PCl_5 из аниона PCl_6^- и формирование известного [122] устойчивого комплекса ДМАП· PCl_5 (схема 1.39).



Синтез может быть осуществлен в одном реакционном сосуде, а воспроизводимый выход целевого продукта составляет не менее 75%.

Позднее, проведя ряд исследований с $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{Cl}^-$, Rivard и сотр. установили, что реакция полимеризации под действием только ионов Cl^- протекает гораздо медленнее, чем аналогичный процесс под влиянием комплекса $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{Cl}^-$. Так, при иницировании полимеризации фосфоранимина комплексом $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{Cl}^-$ в соотношении 25:1 в ДХМ при 25°C процесс был завершен за 5 часов.

В то же время проведение реакции в идентичных условиях в присутствии соединения $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{PPh}_3]^+\text{Cl}^-$ с инертным катионом позволило достигнуть 100% конверсии мономера лишь за 3 недели. Основным продуктом синтеза был ПДХФ с ММ и ППД, соответственно равными 64580 и 1,36. Также было отмечено образование небольшого количества ГХФ. При эквимольных количествах инициатора и мономера в идентичных условиях спустя 24 часа по результатам ЯМР анализа в реакционной смеси было обнаружено 63% тримера, 15% тетрамера и 22% ПДХФ.

Авторы сделали вывод, что, несмотря на способность анионов Cl^- иницировать полимеризацию фосфоранимина, участие только данного вида ионов не может привести к протеканию реакции по живому катионному механизму. Во-первых, взаимодействие носит значительно более медленный

характер, чем в присутствии всего комплекса $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{Cl}^-$. Во-вторых, процесс сопровождается образованием существенного количества циклического тримера, а образующийся полимер характеризуется широким ММР.

Для оценки совместного влияния хлорид-иона и катиона $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+$ на характеристики полимерного продукта, были проведены исследования [116], доказывающие, что рост числа хлорид-ионов ведет к значительному уменьшению времени полимеризации мономера $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$, при этом изменение концентрации ионов не влияет на молекулярную массу полимера (таблица 1.10).

Таблица 1.10 – Влияние количества хлорид-ионов на процесс полимеризации фосфоранимина в блоке в присутствии $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+$

$\text{Cl}^- : [\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+ : \text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ *	Время, мин **	M_n , г/моль ***	ППД ***
0,17:1:25	380	6350	1,04
0,33:1:25	240	7370	1,04
0,5:1:25	180	7670	1,04
0,72:1:25	140	7020	1,02
1:1:25	100	8220	1,02

* Мольное соотношение реагентов

** Время полной конверсии фосфоранимина в ПДХФ по данным ^{31}P ЯМР-спектроскопии

*** По данным MALDI-TOF масс-спектрометрии

Увеличение числа катионов $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+$ приводит к уменьшению молекулярной массы полимера, в то время как, полидисперсность полимера остается неизменной (таблица 1.11).

Таблица 1.11 – Влияние количества катионов $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+$ на процесс полимеризации фосфоранимина в блоке в присутствии хлорид-ионов

$\text{Cl}^- : [\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+ : \text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$	Время, мин	M_n , г/моль	ППД
1:0,17:25	< 960	37100 ^a	1,03 ^a
1:0,33:25	< 960	25200 ^a	1,07 ^a

1:0,5:25	450	20000 ^a	1,13 ^a
1:0,72:25	360	12970 ^b	1,03 ^b
1:1:25	100	8430 ^b	1,04 ^b

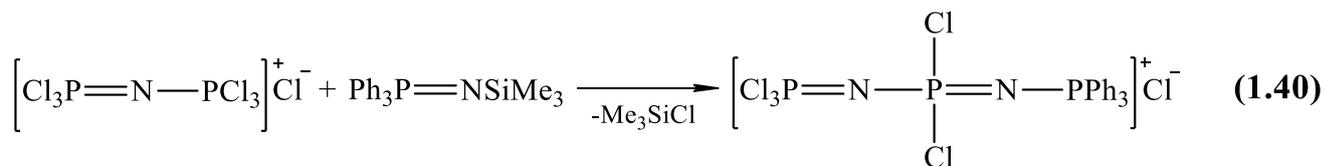
^a По данным гель-проникающей хроматографии (ГПХ) (калибровка по полистиролу, корректирующий коэффициент – 0,75)

^b По данным MALDI-TOF масс-спектрометрии

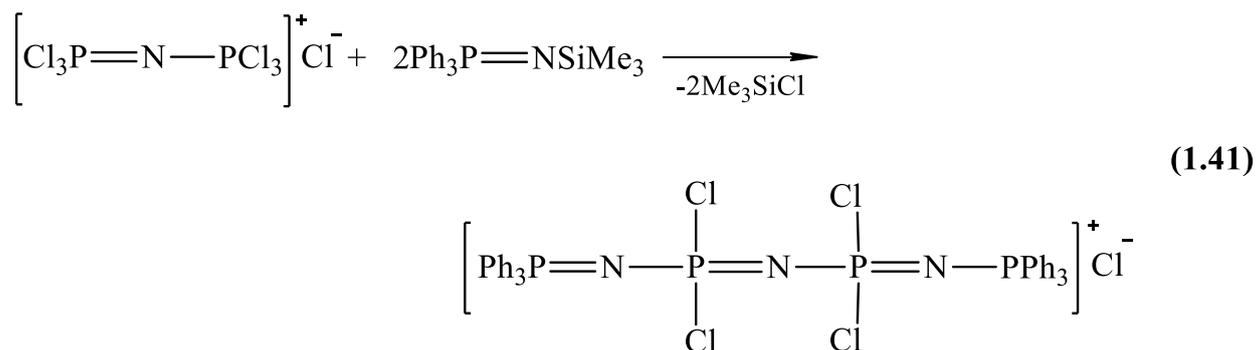
Предполагалось, что в катионе $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+$ может происходить делокализация заряда $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\overset{+}{\text{P}}\text{Cl}_3 \rightleftharpoons \text{Cl}_3\text{P}-\overset{+}{\text{N}}-\text{PCl}_3$ и рост цепи с обоих концов катиона. В действительности, подобный двунаправленный механизм роста хорошо согласуется со значениями молекулярных масс полимеров, полученных в результате живой катионной полимеризации $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ под действием PCl_5 , которые приблизительно в 2 раза больше значений, теоретически рассчитанных, исходя из соотношения инициатор:мономер [110].

С другой стороны, Rivard и сотр. [121], изучив особенности взаимодействия $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{Cl}^-$ с фосфоранимином, придерживаются варианта роста молекулы с одного конца цепи.

Blackstone и сотр. [123] показали, что при проведении реакции эквимольных количеств трифенил(N-триметилсилил)фосфоранимина $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$, который, в отличие от $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$, имеет только один центр роста, с $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{Cl}^-$ в ДХМ через 1,5 часа в реакционной смеси происходит количественное образование соединения $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{Cl}^-$. Следовательно, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ взаимодействует с одним центром роста $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{Cl}^-$. ЯМР анализ полученного продукта не выявил наличия продуктов взаимодействия двух молекул $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ с двумя центрами молекулы $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{Cl}^-$. Таким образом, катионная полимеризация $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ проходит с участием одного центра роста (схема 1.40):



При полимеризации фосфоранимина в условиях двухкратного избытка $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ через 5 минут в системе наблюдалось формирование как $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{Cl}^-$, так и $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PPh}_3]^+\text{Cl}^-$ (40 и 60%, соответственно, исходя из интегральных интенсивностей сигналов в ^{31}P ЯМР-спектре). Через три часа по данным ЯМР-спектроскопии в реакционной смеси было обнаружено только соединение $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PPh}_3]^+\text{Cl}^-$. Таким образом, в присутствии избытка $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ рост цепи не происходит только с одного конца цепи, а протекает по двум направлениям, но с разной скоростью (схема 1.41) [123].



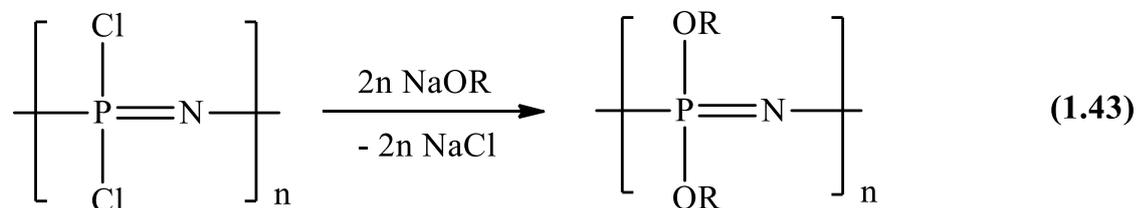
Дальнейшие исследования с участием фосфазеновых ионных комплексов с большей длиной цепи позволили установить, что по мере увеличения длины молекулы различие в активности ее центров роста уменьшается. Исходя из полученных результатов, авторы считают, что в условиях живой катионной полимеризации $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$, когда время жизни коротких олигомерных цепей невелико, можно утверждать о двунаправленном механизме роста молекул фосфазена.

1.3 Синтез органофосфазенов

Несмотря на то, что высокомолекулярный ПДХФ обладает рядом перспективных свойств [8, 11, 55, 98], данный полимер не получил практического применения из-за своей гидролитической нестабильности [39]. Чувствительность ПДХФ к гидролизу обусловлена наличием в его составе высоко реакционноспособных связей P–Cl [66]. Таким образом, полное замещение атомов хлора на органические группы является необходимым условием для получения устойчивых на воздухе продуктов. Однако, наиболее распространенный способ получения ПДХФ путем термического раскрытия тримерного цикла, как было указано ранее, требует тщательного контроля температуры процесса и в большинстве случаев приводит к образованию нерастворимой фракции сшитого полимера. В свою очередь, полное замещение атомов хлора в составе полимера даже с невысокой степенью сшивки крайне затруднено или вообще невозможно.

Это обстоятельство наряду с тем фактом, что гидролитическая устойчивость циклических фосфазеновых тримера и тетрамера значительно выше, чем у полимера, привело к появлению большого количества работ, посвященных исследованию реакций замещения атомов хлора в составе ГХФ и ОХФ в качестве модельных. Кроме того, был проведен ряд исследований [72, 124, 125], направленных на получение линейных полностью замещенных органофосфазенов путем раскрытия уже замещенных циклических соединений. Однако, было обнаружено что при температурах свыше 150°C циклические тримеры и тетрамеры, содержащие только органические фрагменты (алкил-, арил-, алкокси-, фторалкокси- и т.д.), могут лишь переходить в равновесное состояние «цикл-цикл» с дальнейшим образованием циклических соединений другого строения, но не образовывать полимер.

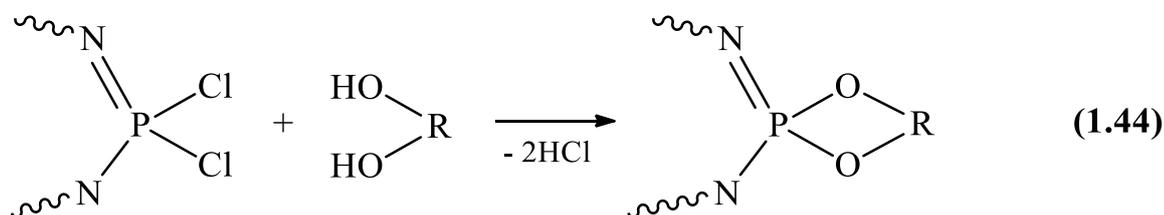
Традиционно, получение алкокси-производных фосфазенов различного строения проводят путем взаимодействия хлорфосфазенов с Na-алкоголями спиртов (схема 1.43).



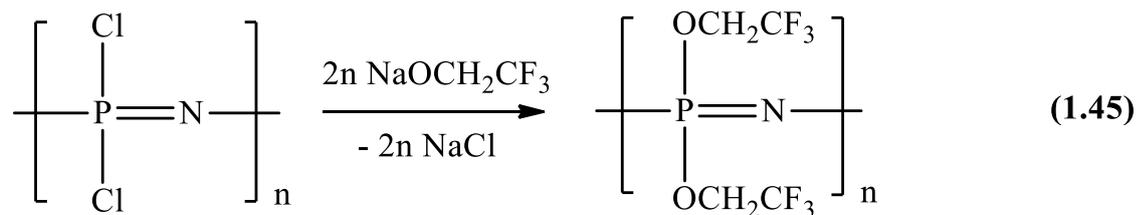
Используя данный подход можно получить самые разнообразные алкоксифосфазены. Например, к атому фосфора можно ввести следующие группы: CH_3O [66, 67, 135-137], $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ [66, 135-138], $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$ [135, 137], $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$ [135], $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$ [139]. Наиболее легко атомы хлора замещаются на фторалкоксигруппы: $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$ [66, 67, 140], $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{O}$ [66, 67, 140, 141], $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ [66] и др.

Механизмы реакций представленных выше реагентов с хлорфосфазенами как циклического, так и линейного строения не выявляют существенных различий.

Реакции хлорфосфазенов с алкоголями одноатомных спиртов приводят к образованию соединений с двумя не связанными друг с другом заместителями при каждом атоме фосфора. Однако, используя в качестве заместителей двухатомные спирты, можно получать спиро- и анса- органические производные фосфазенов (схема 1.44) [142-144].



Оптимальные условия для проведения нуклеофильного замещения атомов хлора на алкоксильные радикалы до высокой степени завершенности и без протекания побочных реакций гидролиза были исследованы на примере синтеза полибис(трифторэтоксифосфазена) (ПТФЭФ) (схема 1.45).



Коршак и сотр. изучили [132] влияние температуры, времени реакции, концентрации реагентов и их мольного соотношения, природы растворителя и других факторов. Авторами было обнаружено, что уже через 15 минут от начала реакции при 70°C концентрация незамещенных атомов хлора составила 0,057 масс. %, что отвечает 99,8% замещения атомов хлора на трифторэтоксильные радикалы. Дальнейшая выдержка реакционной массы при той же температуре в течение 20 часов не привела к увеличению данного показателя. Было также обнаружено, что переход от гетерогенных систем, в которых происходит выпадение полимера в осадок, к гомогенным, например, в ТГФ, приводит к увеличению доли побочных реакций.

Данный факт не подтверждается другими исследователями [145], которые считали проведение реакции замещения в гомогенных условиях необходимым для достижения высокой степени завершения процесса.

Коршак и сотр. сообщают, что в результате проведения процесса замещения в смеси толуол-ТГФ при комнатной температуре количество незамещенного хлора составляет 0,032 масс. %.

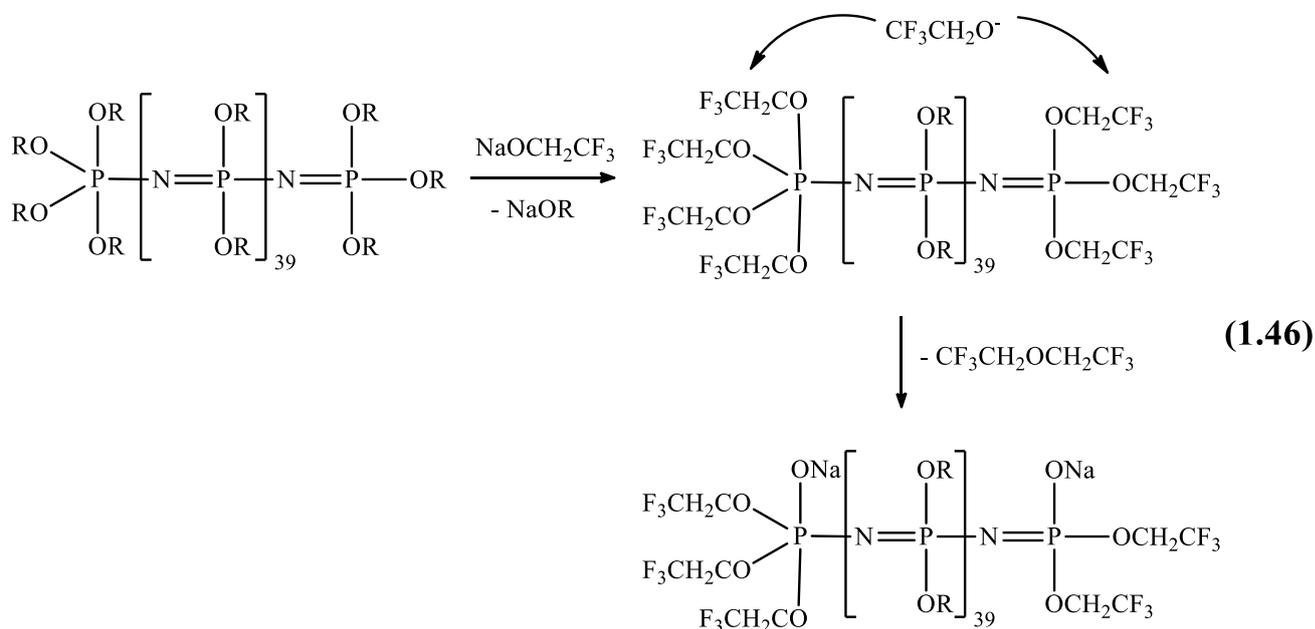
Для достижения максимальной степени замещения атомов хлора концентрация ПДХФ со значением характеристической вязкости $[\eta] = 2 \div 4$ дл/г в толуоле должна быть равна 20г/дм³.

Значительное влияние на синтез ПТФЭФ оказывает и мольное соотношение реагентов. Почти полное замещение атомов хлора на трифторэтокси- фрагменты возможно только в присутствии большого избытка трифторэтилата натрия в реакционной среде. Было показано, что остаточное количество хлора может быть понижено до 0,011 масс. % при 20 часовом кипячении полифосфазена в смеси бензола и тетрагидрофурана в присутствии 6 молей трифторэтилата натрия в

расчете на повторяющееся звено полимера в атмосфере аргона. Выход продукта был близок к количественному.

Иные результаты наблюдаются при загрузке исходных компонентов в реакционную колбу не в атмосфере аргона, а на воздухе. При продолжительности процесса 20 часов в этом случае выход полимера после переосаждения составил лишь 35%. Это, очевидно, связано с попаданием дополнительных количеств влаги в реакционную систему при загрузке исходных компонентов и растворителей на воздухе.

Allcock и сотр. [146], изучив реакцию алкоголиза модельных линейных олигофосфазенов общей формулы $(RO)_4P-[N=P(OR)_2]_nOR$, где $OR = OC_6H_5$, OC_6H_4CHO -п, OC_6H_4CN -п, в присутствии избытка трифторэтилата натрия, сообщают о возможности протекания побочной реакции атакующего агента с α -углеродными атомами органооксигрупп, преимущественно концевых, с отщеплением побочного эфира CF_3CH_2OR и образованием фрагментов $-O^-Na^+$ (схема 1.46).

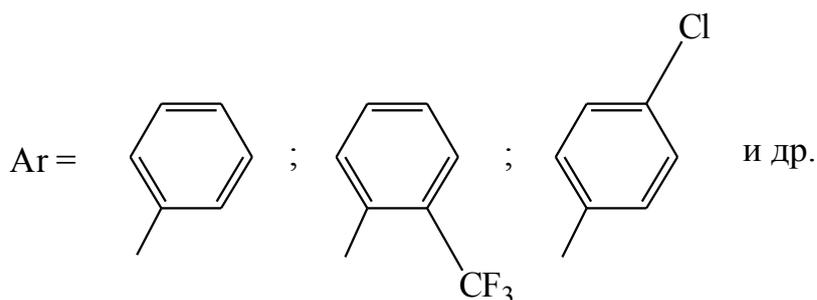
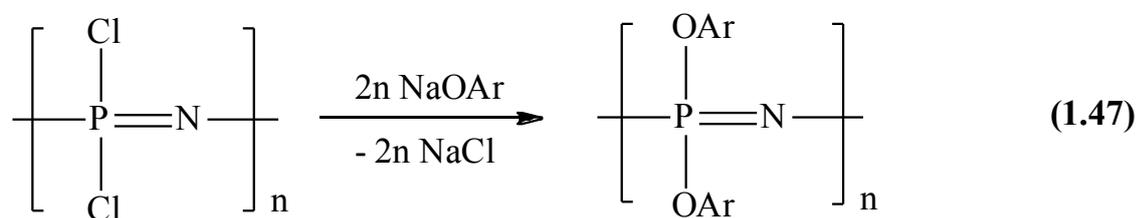


Киреев и сотр. [147-149] исследовали синтез полидиалкоксифосфазенов общей формулы $[NP(OC_xH_{2x+1})_2]_n$, где $x = 2, 4, 6, 8, 10, 12$ и др., а также свойства полученных полимеров.

Синтез полидиэтоксифосфазена и полидибутоксифосфазена с максимальной степенью замещения атомов хлора осуществляли в условиях 20% избытка соответствующего алкоголята. Скорость реакции увеличивалась при проведении процесса в растворе диглима. Получение остальных полидиалкоксифосфазенов с низким содержанием остаточных атомов хлора возможно только при проведении реакции в присутствии 20% избытка алкоголята в диглиме при температуре кипения растворителя. Так, при взаимодействии ПДХФ с *n*-октилалом натрия в присутствии 20% избытка последнего концентрация нуклеофильного агента понижалась быстрее в диглиме, медленнее в ТГФ и наиболее медленно в диоксане. Изменение концентрации алкоголята определяли методом потенциометрического титрования. Свойства полученных полимеров в значительной мере зависели от способа их очистки. Продукты промывали водно-этанольной смесью, а затем осаждали из раствора в бензоле добавлением ацетона.

Синтезу полиди(арилокси)фосфазенов посвящено большое количество работ [10, 11, 150-165], в которых в качестве нуклеофильных агентов выступали феноляты различного строения: C_6H_5O , *m*- $CH_3C_6H_4O$, *p*- $CH_3C_6H_4O$, *m*- $CF_3C_6H_4O$, *p*- ClC_6H_4O и др.

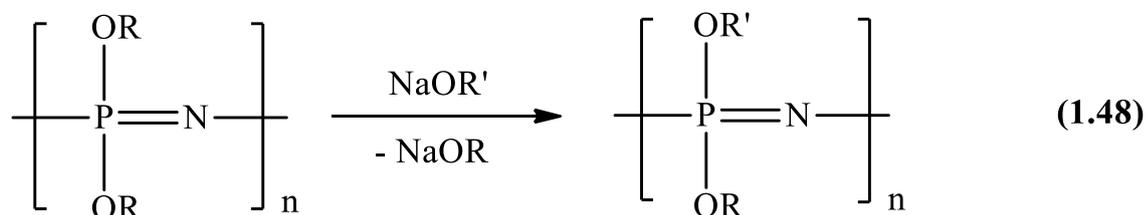
Как правило, получение арилокси-производных фосфазенов осуществляют путем взаимодействия хлорфосфазенов с фенолами или чаще фенолятами (схема 1.47).



Исследования реакции между ПДХФ и фенолом показали [166], что полное замещение может быть достигнуто при проведении процесса в кипящем растворителе диглиме в течение 8 часов.

В целом, процесс замещения атомов хлора в составе хлорфосфазенов на ароматические заместители протекает медленнее, чем аналогичные реакции с участием алколюлятов. В связи с этим, получение арилоксифосфазенов характеризуется более длительным временем реакции, а сам процесс обычно проводят в среде высококипящих растворителей или в смеси растворителей. Так, реакция ПДХФ с *m*-ClPhONa может быть осуществлена в смеси толуол-диглим при 110°C или 125°C [150], а взаимодействие с *p*-ClPhONa – в смеси ТГФ-толуол при 90°C [167].

Сообщается [168], что органофосфазены могут вступать в реакции с нуклеофильными агентами, в результате чего может происходить замещение одних боковых органических групп на другие (схема 1.48). Все реакции были проведены в растворе ТГФ при 25°C и при температуре кипения растворителя.



Так, проведение реакции полибис(трифторэтоксифосфазена с 12-кратным избытком трихлорэтилата натрия в течение 4 дней привело к 25%-ному замещению трифторэтоксильных групп. Кроме того, в указанных условиях наблюдалось значительное разрушение основной фосфазеновой цепи из-за атаки нуклеофильного агента на α -углеродный атом заместителя.

С другой стороны, замещение боковых органических групп в составе полибис(трихлорэтоксифосфазена на трифторэтоксильные радикалы в присутствии 2- и 3-кратного избытка трифторэтилата натрия привело к образованию полиорганфосфазена смешанного строения, содержащего 57,4 и 71,8% –OCH₂CF₃ фрагментов, соответственно.

Реакции переалкоголиза при взаимодействии полибис(арилокси)фосфазена с $\text{NaOCH}_2\text{CF}_3$ обнаружено не было, что, вероятно, обусловлено стерическими затруднениями.

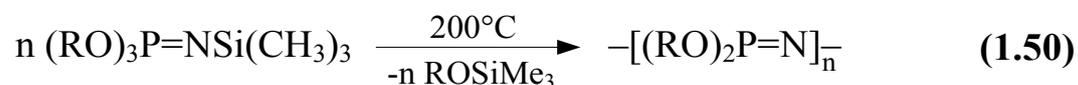
Авторы считают, что наблюдаемый ими процесс замещения одних органических групп на другие может рассматриваться в качестве подхода для синтеза полифосфазенов, содержащих 2 и более органических заместителя. В частности, они предлагают использовать гидролитически стабильный полибис(трихлорэтоксифосфазен в качестве исходного реагента для синтеза поли(трифторэтоксифосфазен), соотношение заместителей в котором можно регулировать количеством трифторэтилата, вводимого в реакцию.

1.3.2 Полимеризация N-(триметилсилил)органохлорфосфораниминов

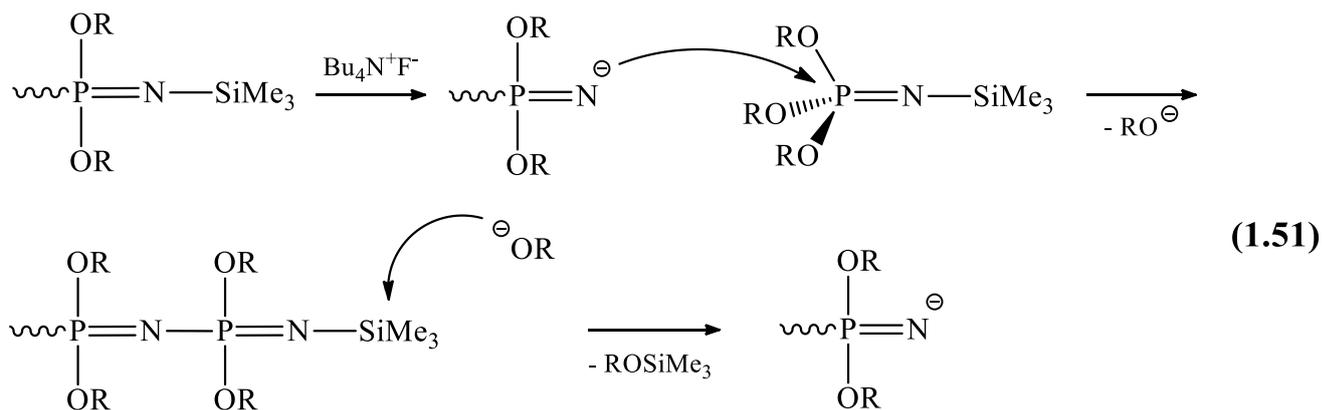
Взяв за основу изученное Staudinger и Hauser в 1921 взаимодействие органофосфинов и различных азидов, Matyjaszewski в 1994 году синтезировал ряд N-(триметилсилил)органохлорфосфораниминов реакцией соответствующих триорганоксифосфинов $(\text{RO})_3\text{P}$ с триметилсилилазидом N_3SiMe_3 [169] (схеме 1.49):



Полученные фосфоранимины подвергались термической полимеризации (схема 1.50):

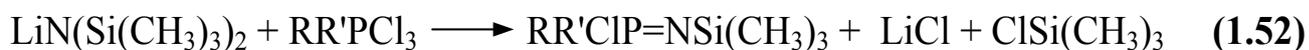


Для ускорения процесса полимеризации и снижения температуры процесса авторы проводили полимеризацию в присутствии катализатора – фторида тетрабутиламмония. Полимеризация проходила по анионному механизму при температуре 100–120°C с выделением летучего триметилфторсилана (схема 1.51):



Позднее Matyjaszewski и White показали [170], что по данной реакции возможно также получать фосфоранимины с различными заместителями при атоме фосфора – $(\text{R}'\text{O})(\text{RO})_2\text{P}=\text{NSiMe}_3$ и $(\text{RO})(\text{R}'\text{O})_2\text{P}=\text{NSiMe}_3$. Получаемый в результате полимеризации таких фосфораниминов полимер проявляет эластические свойства ввиду асимметрии цепи, возникающей из-за присутствия различных заместителей при атоме фосфора.

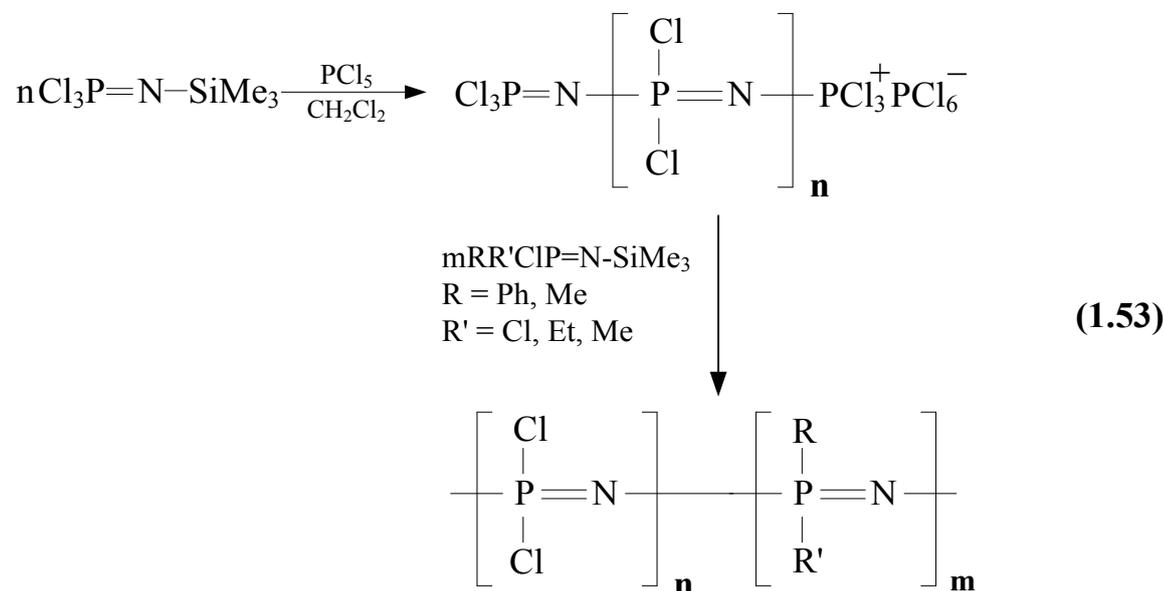
В 1997 году Alcock и сотр. синтезировали ряд N-(триметилсилил)диорганохлорфосфораниминов общей формулы $\text{RR}'\text{ClP}=\text{NSiMe}_3$, где $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}, \text{OCH}_2\text{CF}_3$ и $\text{R}' = \text{Cl}, \text{Ph Et}, \text{OCH}_2\text{CF}_3$, и провели их полимеризацию [171, 172]. Получение указанных фосфораниминов осуществляли взаимодействием соответствующих диорганотрихлорфосфоранов $\text{RR}'\text{PCl}_3$ с литиевым производным гексаметилдисилазана $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ при температуре -78°C в среде диоксана (схема 1.52).



Взаимодействие проходило аналогично описанной ранее реакции PCl_5 с $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, однако разделение с побочным $\text{ClN}(\text{SiMe}_3)_2$ посредством вакуумной перегонки было более эффективным ввиду большей разницы температур кипения целевых продуктов.

Живой механизм полимеризации фосфораниминов дает возможность получать широкий ряд сополимеров различного строения, в том числе с другими классами соединений, как органическими, так и элементоорганическими.

В 1997 году Allcock и сотр. установили [173], что при добавлении в ходе полимеризации новой порции мономера, отличного от исходного, происходит образование блок-сополимеров (схема 1.53).



В качестве исходных реагентов могут также выступать соединения с общей формулой $\text{XP}(\text{R})(\text{R}')=\text{NSiMe}_3$, где R, R' - нереакционноспособные органические заместители, а X может быть как органическим заместителем, содержащим функциональную группу, так и полимерной цепью.

Таким образом, могут быть получены гибридные элементоорганические блочные, комбинированные и привитые сополимеры. Например, если X содержит функциональную группу – виниловую, арильную или защищенную гидроксигруппу или аминогруппу, – то образующийся полифосфазен будет способен вступать в дальнейшие реакции блоксополимеризации через реакционноспособные группы, а также образовывать привитые сополимеры через ненасыщенные концевые группы.

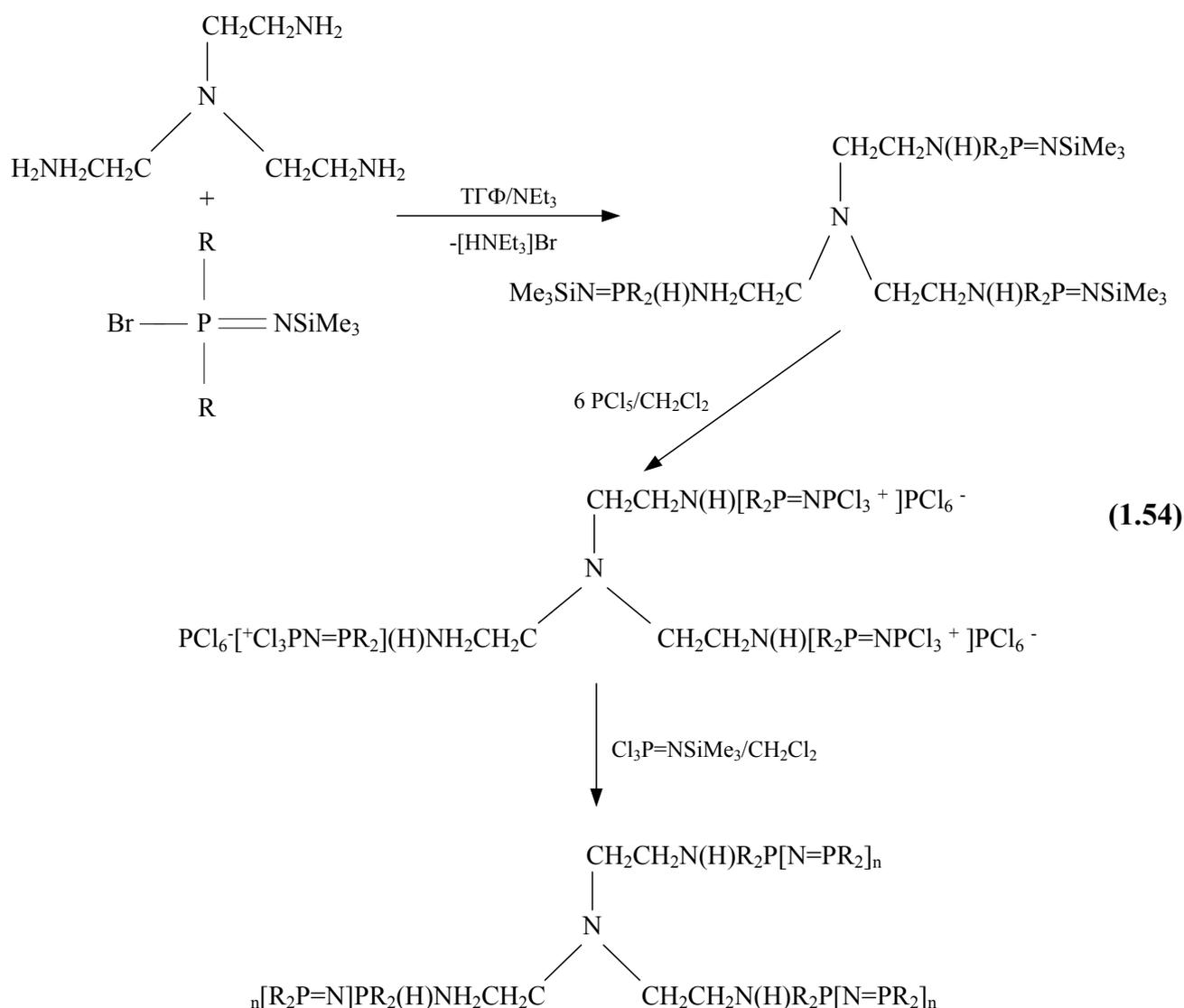
Neilson, Wisian-Neilson и сотр. осуществили синтез фосфазено-стирольного сополимера, используя металлизированные соединения полиметилфенилфосфазена $[\text{N}=\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{Li}]_n$ как инициатор роста цепи полистирола по связи $\text{P}-\text{CH}_2\text{Li}^+$ [174].

Похожим образом были получены фосфазен-силоксановые сополимеры: литийфосфазеновые полимеры использованы для инициирования анионной

полимеризации гексаметилциклотрисилоксана $[\text{Me}_2\text{SiO}]_3$. В результате образовывались сополимеры, содержащие до 90 силоксановых звеньев [173].

1.3.3 Синтез звездообразных сополимеров полифосфазенов.

В 1997 году J. M. Nelson и H. R. Allcock в работе [175] предложили метод, позволяющий синтезировать звездообразные полифосфазены с контролем молекулярной массы и низкими значениями полидисперсности (схема 1.54).

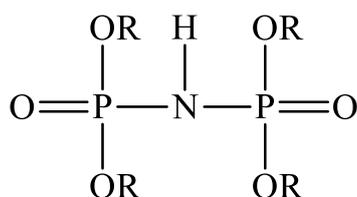


Третичный амин $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ смешивали с фосфоранимином $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{BrP=NSiMe}_3$ в присутствии триэтиламина NEt_3 , в результате чего образовался трифункциональный фосфоранимин

$N[CH_2CH_2NH(CF_3CH_2O)_2P=NSiMe_3]_3$. Впоследствии полученный продукт смешивали с мольным эквивалентом PCl_5 при $-78^\circ C$ в дихлорметане с образованием катионных структур $[N(CH_2CH_2NH(CF_3CH_2O)_2PdNPCl_3^+)]_3 [PCl_6]_3^-$. Далее фосфазеновую соль обрабатывали 30-кратным избытком мономера в среде дихлорметана при $25^\circ C$. ^{31}P ЯМР-анализ показал, что после трех часов перемешивания была достигнута полная конверсия фосфоранимина в звездообразный полимер $N(CH_2CH_2NH(CF_3CH_2O)_2P=NPCl_2N=PCl_2[NdP-Cl_2]_n)_3$ с молекулярной массой 21000 и ППД=1.03. Молекулярная масса такого полимера может контролироваться соотношением мономер:инициатор. Продукт представляет собой желтое резинообразное вещество.

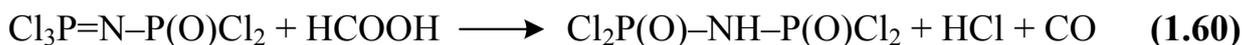
1.4 Применение органофосфозофосфилов для экстракции металлов

Известно, что фосфоразотистые соединения, содержащие фосфорильные группы, способны образовывать комплексы с редкоземельными элементами (РЗЭ) [176, 177]. В частности, изучены комплексные соединения с участием органических производных имидодифосфорной кислоты (ИДФК, VII) [13].

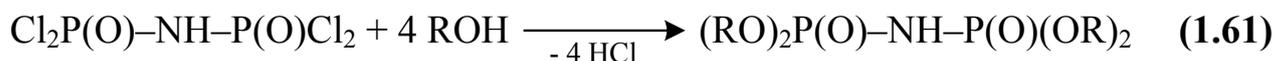


VII

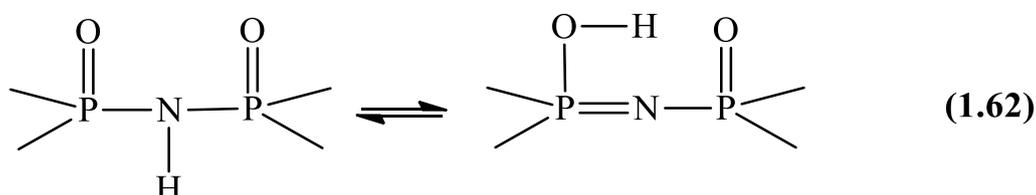
Первыми в 1958 году указанные соединения получили Кирсанов и Жмурова [178] реакцией дифенилфосфорамидита с пентахлоридом фосфора, последующим взаимодействием продукта с муравьиной кислотой и реакцией образовавшейся дифенилдихлоримидодифосфорной кислоты с алкоголятом или фенолятом (схема 1.56). Отличительной особенностью данного метода является возможность синтеза органических производных с различными заместителями у атомов фосфора.



Взаимодействием тетрахлор-ИДФК со спиртами и фенолами, а также с алкоголями и фенолями могут быть получены соответствующие тетраалкокси- и тетраарилоксипроизводные (схема 1.61).

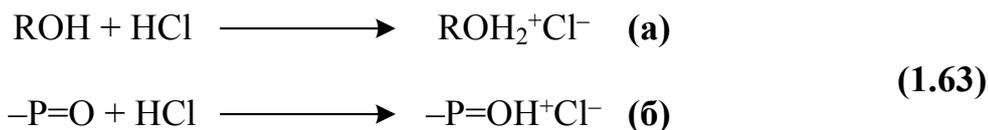


Кабачник и сотр. [14] предполагают наличие таутомерного равновесия между амидной (фосфазановой) и имидной (фосфазеновой) формами для эфиров имидодифосфорной кислоты (схема 1.62):



Используя предложенный Riesel метод, du Preez и Jarvis в 1992–1994 годах получили ряд тетраалкоксизамещенных производных ИДФК и провели их исследования в качестве экстрагентов РЗЭ из нитратных сред [182-186]. В частности, были получены соединения с этилоксильными, 2-этилгесилоксильными, октилоксильными, децилоксильными, додецилоксильными радикалами. Выбор объёмистых заместителей связан с необходимостью низкой водорастворимости получаемых экстрагентов.

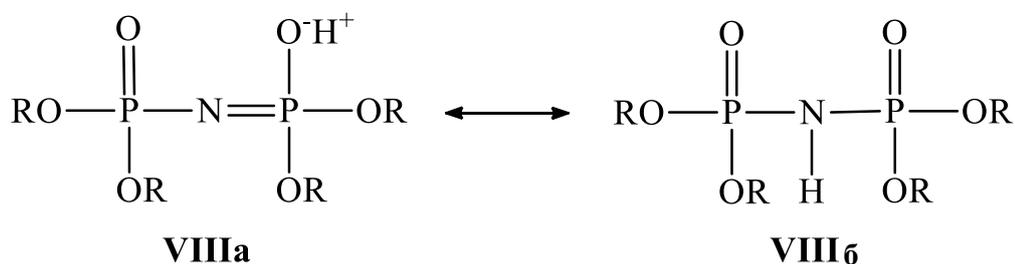
Авторы указывают на необходимость проведения реакции замещения в вакууме для удаления гидрохлорида и доведения процесса до более высоких степеней завершенности. Предполагается, что HCl находится в связанном состоянии: в составе ониевого соединения, образованного взаимодействием с избытком спирта (схема 1.63а) и комплекса с фосфорильной группой экстрагента (схема 1.63б).



Тем не менее, было обнаружено, что полное замещение может быть достигнуто только в присутствии акцептора образующегося гидрохлорида – пиридина.

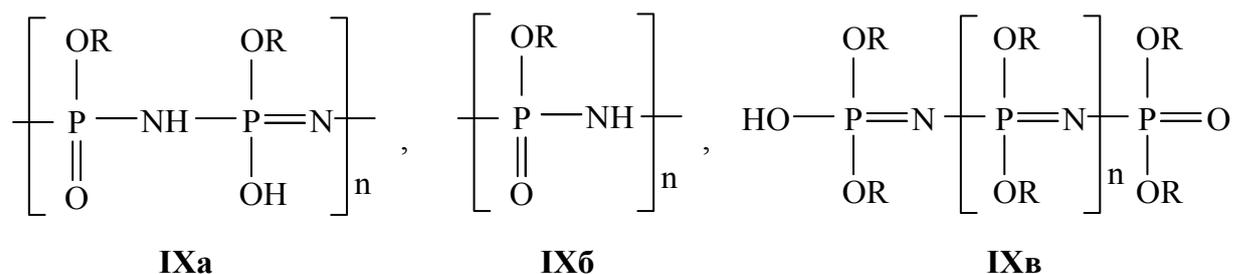
Было установлено, что экстрагент с додецилоксильными радикалами обладал наименьшей водорастворимостью и наибольшей экстракционной способностью, а продукт содержащий 2-этилгексилокси- заместители отличался большей селективностью по отношению к ионам лантана.

Принимая во внимание наличие таутомерного равновесия в составе производных ИДФК, исследователи предположили возможность существования экстрагентов в форме анионного бидентантного лиганда (**VIIIa**) в средах с низкой кислотностью и в нейтральной форме (**VIIIб**) в кислых средах.



Показано, что исследуемые соединения могут быть использованы для экстракции РЗЭ в средах с широким диапазоном кислотности, однако наибольшая экстракционная способность наблюдается в растворах с концентрацией ионов водорода, не превышающей 0,2 моль/л. Данный факт авторы связывают именно с участием экстрагентов в анионной форме.

В Советском Союзе промышленное применение в качестве эффективного экстрагента РЗЭ получила полиалкилфосфонитрильная кислота (ПАФНК), структура которой в различных источниках варьируется:



, где R – 2-этилгексильный радикал; $n=2\div 4$.

В целом, от наиболее широко применимых алкилфосфорных кислот, в частности ди-2-этилгексилфосфорной кислоты, ПАФНК отличается наличием более электроотрицательной фосфорильной группы (P=O), что обеспечивает количественную экстракцию ряда РЗЭ [187] при низкой кислотности.

Экстракция РЗЭ из слабокислых растворов с помощью ПАФНК предполагает катионообменный механизм [188], либо катионообменный и сольватационный одновременно [187]. При этом указывается, что NH–группа напрямую не участвует в комплексообразовании с ионами металла, но способствует увеличению экстракционной способности реагента вследствие амид-имидного таутомеризма [188].

Экстракция из сильнокислых растворов предполагает гидратно-сольватный вариант экстракции [187]. Отмечается [189] возможность полидентатной координации, а в случае экстракции четырех и шестивалентных актиноидов вклад катионообменной и обменно-сольватной составляющей становится сопоставимым.

2 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С середины 60-х годов прошлого столетия, когда была разработана первая методика получения несшитого полностью растворимого полидихлорфосфазена (ПДХФ) [66], основным методом синтеза стабильных полимеров фосфазенового ряда с органическими фрагментами в боковых цепях является нуклеофильное макрозамещение атомов хлора в молекуле полидихлорфосфазена [67, 127, 140]. Данный подход технологически прост и позволяет точно регулировать физико-механические характеристики конечного продукта путем целенаправленного введения определенных заместителей. Таким образом, синтез ПДХФ играет ключевую роль в химии линейных фосфазенов.

Несмотря на большое количество известных способов получения ПДХФ, 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 [110]. В пользу изучения и развития указанного метода свидетельствует возможность получения фосфазеносодержащих олигомеров и полимеров со сложной архитектурой, в том числе блок-сополимеров, звездообразных полимеров, дендримеров и других [171, 175, 190].

Основной проблемой живой катионной полимеризации фосфоранимина является сложность получения исходного мономера. Существующие способы либо представляют собой многостадийные процессы [21], либо требуют использования труднодоступных и высокоактивных реагентов, как правило, получаемых из гексаметилдисилазана (ГМДС) [21, 22, 109], а также нередко сопровождаются образованием трудноотделимых побочных продуктов [110].

Взаимодействие гексаалкилдисилазанов с хлорфосфоранами, и ГМДС с пентахлоридом фосфора в частности, является перспективной альтернативой существующим методам получения фосфораниминов [191], а его изучение представляет большой научный интерес для синтеза линейных хлорфосфазенов с

контролируемыми молекулярно-массовыми характеристиками и их органических производных. Доступность и низкая стоимость исходных реагентов обуславливают высокую практическую значимость настоящего исследования.

2.1 Синтез N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина

2.1.1 Особенности взаимодействия гексаметилдисилазана с пентахлоридом фосфора

Первоначально синтез N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина проводили аналогично методике [22] реакцией эквимольных количеств ГМДС и PCl_5 с использованием ДХМ в качестве растворителя. Взаимодействие осуществляли путем постепенного прикапывания раствора пентахлорида фосфора в ДХМ к раствору ГМДС в том же растворителе при выбранной температуре. Состав итоговой смеси контролировали методом ^{31}P ЯМР спектроскопии (рисунок 6).

В полученном ^{31}P ЯМР спектре присутствуют описанные в литературе сигналы, характерные для N-(гидрид)трихлорфосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$ (**2**) [31], циклических гексахлорциклотрифосфазена (тример, ГХФ, **Ц₃¹**) и октахлорциклотетрафосфазена (тетрамер, ОХФ, **Ц₄**) [28], линейных фосфазеновых

¹ Здесь и далее применена следующая общая схема обозначения фосфазеновых продуктов:

Зам(N_{OH}OH)-X_n

, где Зам – органический заместитель (Ф – фенокси-, ТФЭ – трифторэтоксид-); N_{OH} – число гидроксильных групп в молекуле, X – форма соединения (Ц – циклическая с общей формулой $(\text{PCl}_2=\text{N})_n$, Л – линейная ионная с общей формулой $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$, А – линейная фосфонильная с общей формулой $\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{POCl}_2$); n – число звеньев P=N в молекуле соединения.

Отсутствие заместителей в формуле соединения свидетельствует о наличии в молекуле в качестве заместителей только атомов хлора. Указание заместителя свидетельствует о полном замещении атомов хлора в молекуле соединения.

Примеры: **Ц₃** – ГХФ, **ТФЭ(2ОН)-Ц₄** – ди(гидрокси)гекса(трифторэтоксид)циклотетрафосфазен, **Л₅** – гексахлорфосфат ундекахлорпентафосфазотрихлорфосфония, **Ф-А₃** – гепта(фенокси)трифосфазо-ди(фенокси)фосфонил.

цепей различной длины общей формулы $[Cl(PCl_2=N)_n-PCl_3]^+PCl_6^-$, где $n=1, 2, 3$ (**Л₁**, **Л₂**, **Л₃** соответственно) [123, 192, 193], а также высших циклических хлорфосфазенов (**Ц₇** ÷ **Ц₁₀**) [67].

С целью установления возможного механизма образования перечисленных продуктов реакции, а также возможности направленного синтеза целевого фосфоранимина и фосфазенов заданной структуры, варьировали основные параметры процесса, а именно мольное соотношение исходных реагентов и температурный режим.

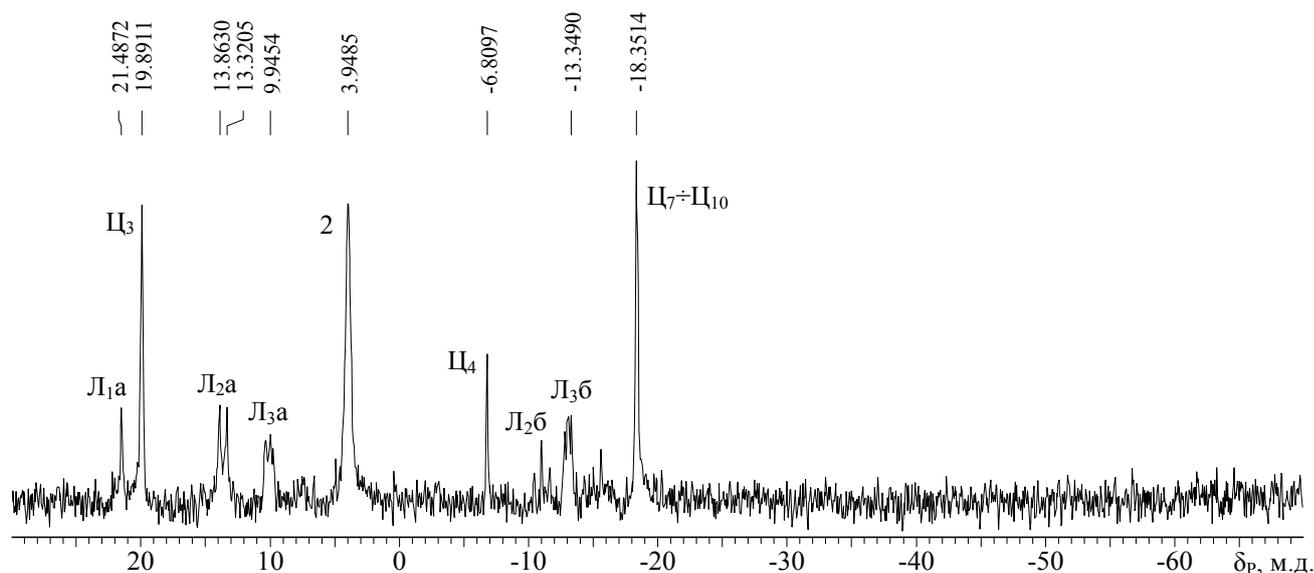
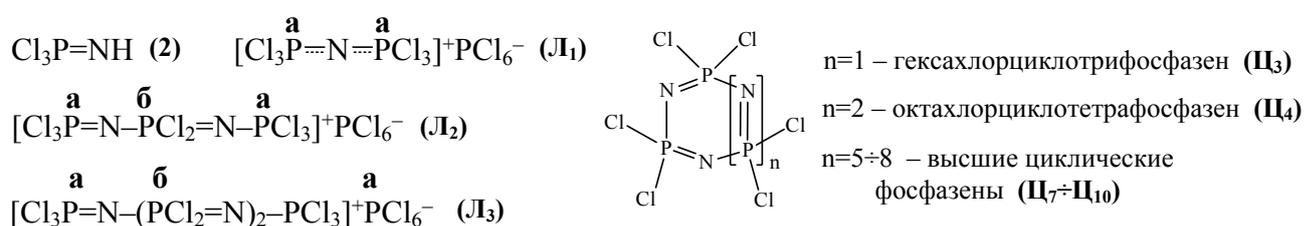
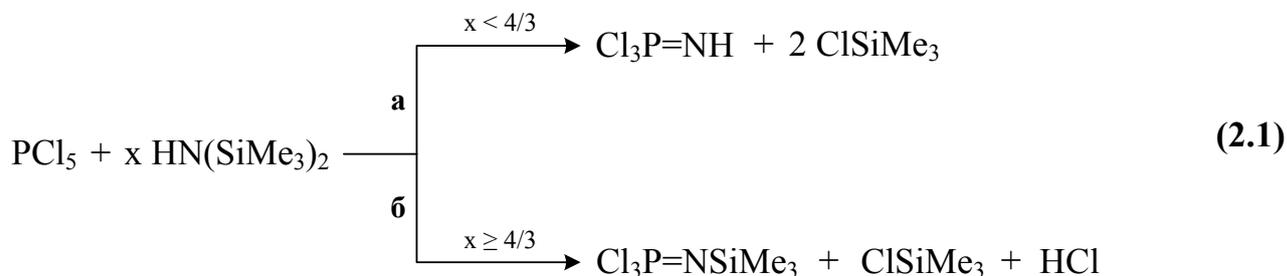


Рисунок 6 – ^{31}P ЯМР спектр продуктов взаимодействия PCl_5 и ГМДС в ДХМ в течение 2 часов при температуре $20^\circ C$ и равномольном соотношении PCl_5 :ГМДС

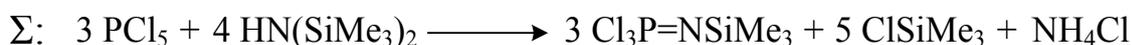
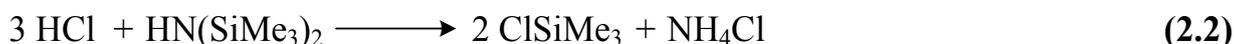
2.1.1.1 Влияние мольного соотношения исходных реагентов

В отличие от метода получения фосфоранимина из бис(триметилсилил)амида лития $LiN(SiMe_3)_2$, и пентахлорида фосфора [109], проведение реакции ГМДС с PCl_5 при комнатной температуре на первой стадии процесса приводит к

конкурентному образованию 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 2.1.



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 2.2).



Из уравнений реакций (2.2) видно, что полное акцептирование всего образующегося гидрохлорида возможно при наличии не менее 4 молей ГМДС на 3 моля хлорида фосфора.

Необходимость избытка ГМДС для образования целевого фосфоранимина при комнатной температуре подтверждает исследование взаимодействия PCl_5 с $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ при различных мольных соотношениях исходных соединений (рисунок 7).

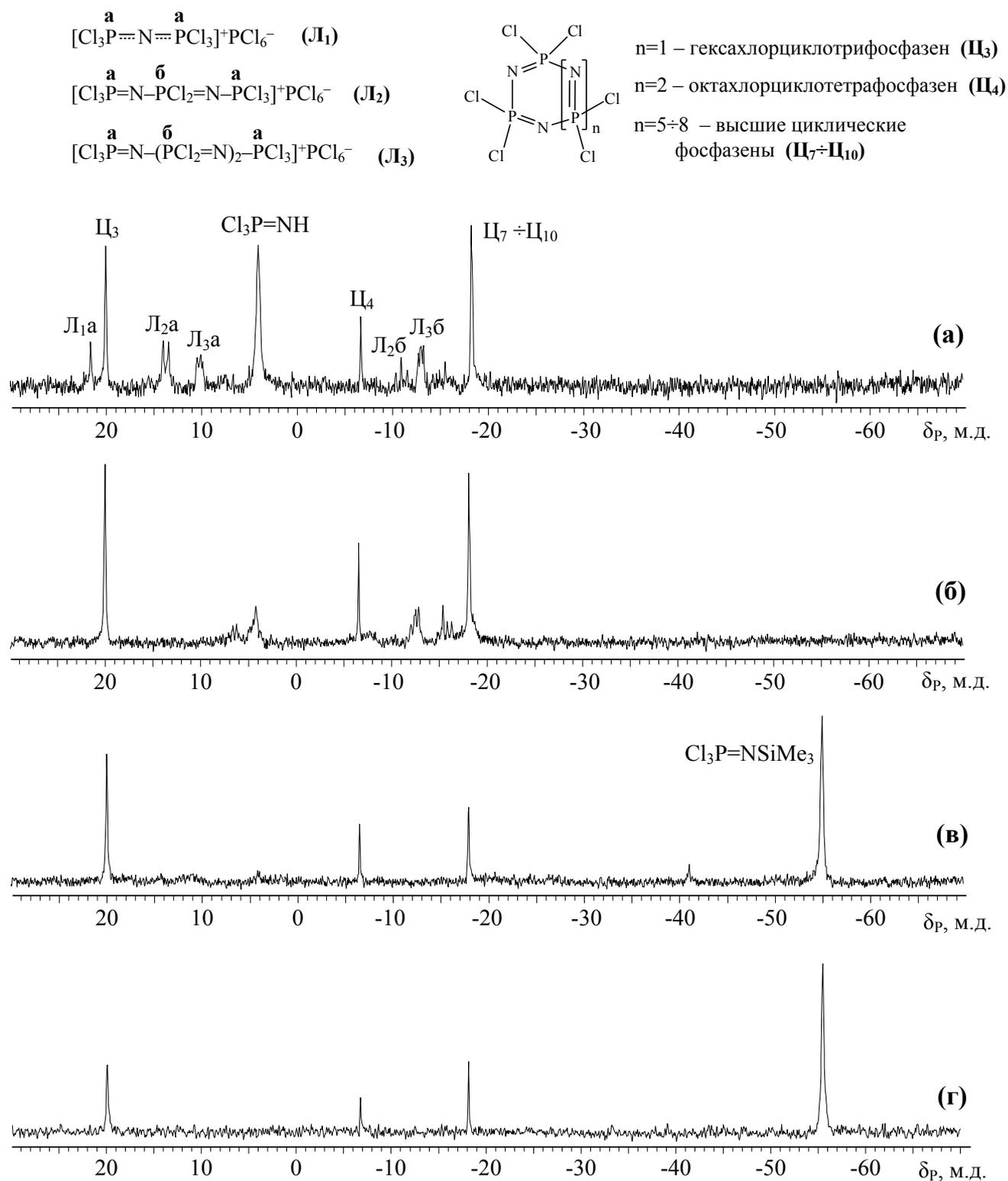
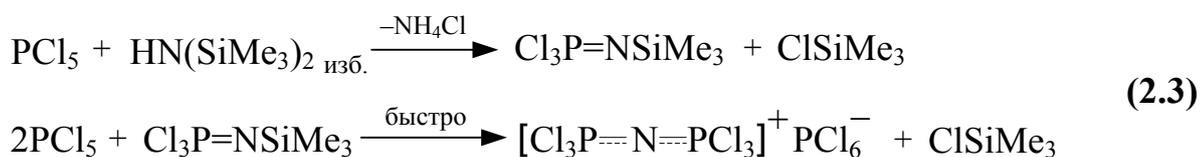


Рисунок 7 – ^{31}P ЯМР спектры продуктов взаимодействия PCl_5 и ГМДС в ДХМ в течение 2 часов при температуре 20°C и мольных соотношениях PCl_5 :ГМДС 1:1 (а), 1:1,3 (б), 1:2 (в) и 1:5 (г)

Во всех случаях взаимодействие проводили путем постепенного прикапывания раствора пентахлорида фосфора в хлористом метиле к раствору ГМДС. В момент начала прикапывания раствора PCl_5 в реакционной массе присутствует значительный избыток ГМДС, в результате чего преимущественным продуктом реакции на начальном этапе всегда является $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$. Однако, по мере увеличения количества пентахлорида фосфора в системе, вероятность образования соединения **1** понижается и основным продуктом реакции становится $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$, характерным сигналом которого в ^{31}P ЯМР спектре является синглет в области $\delta_{\text{P}} = 4$ м.д.

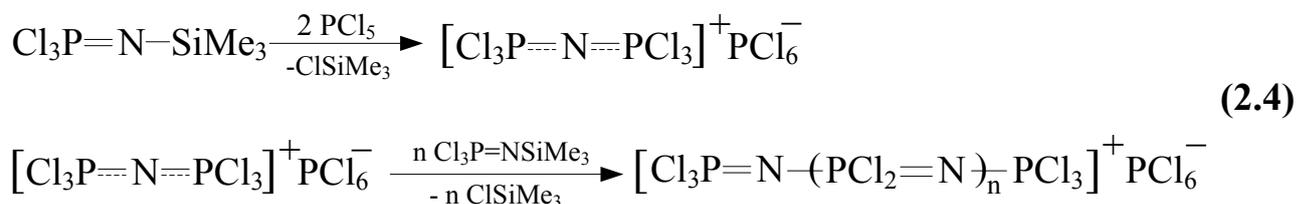
Отсутствие синглетного сигнала фосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ в области -55 м.д. в ^{31}P ЯМР спектрах продуктов взаимодействия ГМДС и PCl_5 , когда количество силазана не превышает 1,333... моль на 1 моль PCl_5 (рисунок 7а,б), обусловлено протеканием побочной реакции полимеризации фосфоранимина.

Известно, что в качестве инициатора данного процесса выступает пентахлорид фосфора [107]. Кроме того, Allcock и сотр. показали [22], что скорость реакции PCl_5 с фосфоранимином выше, чем скорость взаимодействия пентахлорида с $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$. Ввиду меньшей реакционной способности ГМДС по сравнению с $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, можно с уверенностью полагать, что в процессе реакции $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ с PCl_5 имеет место аналогичное соотношение скоростей образования и расходования $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ (схема 2.3).



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.

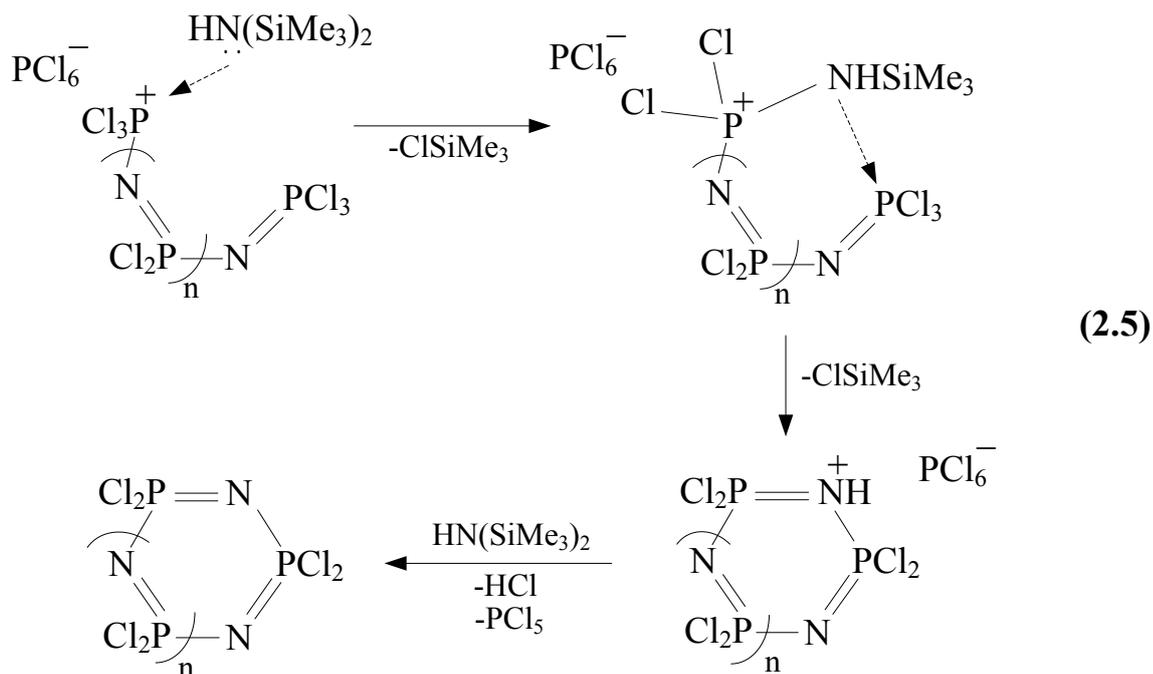
Процесс роста катиона, по-видимому, аналогичен представленному в литературе [110] и может быть проиллюстрирован следующей схемой (схема 2.4):



Данные ^{31}P ЯМР спектроскопии также подтверждают протекание побочного процесса полимеризации фосфоранимина. Так, в спектре продукта эквимольного взаимодействия ГМДС и PCl_5 (рисунки 6 и 7а) присутствует синглетный сигнал в области +21 м.д., характерный для первого представителя гомологического ряда фосфазеновых солей, $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+ \text{PCl}_6^-$. Сигналы в областях +14 ÷ +10, -10 ÷ -14 м.д. отвечают атомам фосфора в группах PCl_3^+ и $-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3^+$ соответственно в структурах олигомерных фосфазеновых цепей типа $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n \text{PCl}_3]^+ \text{PCl}_6^-$, где $n \leq 3$.

Реакционная способность $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$ еще слабо изучена, равно как и стабильность данного соединения в присутствии инициатора полимеризации PCl_5 . Тем не менее, наличие в рассматриваемом спектре интенсивного сигнала в области $\delta_{\text{P}} = 4$ м.д. свидетельствует в пользу значительно меньшей активности $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$ в реакциях с PCl_5 по сравнению с $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$.

Синглеты в области +19,8 и -6,5 м.д. принадлежат циклофосфазенам – тримеру и тетрамеру соответственно, а сигнал в области -18,5 м.д. характерен для групп $-\text{PCl}_2=\text{N}-$ в составе высших циклических фосфазенов с количеством звеньев более 6. Данные соединения являются продуктами циклизации коротких линейных фосфазеновых солей под действием ГМДС. Вероятная схема процесса циклизации представлена ниже (схема 2.5).



Для подтверждения участия силана в роли циклизующего агента, по окончании взаимодействия эквимольных количеств ГМДС и PCl_5 , в реакционную массу была введена дополнительная порция ГМДС для циклизации образовавшихся макрокатионов. Контроль над протеканием реакции осуществляли с помощью ^{31}P ЯМР спектроскопии (рисунок 8).

Полученные результаты указывают на возможность синтеза циклических фосфазенов с заранее заданным числом звеньев фосфор-азот путем последовательного получения растущих макрокатионов вида $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ с необходимой степенью полимеризации и их дальнейшей циклизации введением дополнительного количества ГМДС. Данная тема подробно рассмотрена в разделе 2.3.

При повышении количества $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ с 1,0 (рисунок 7а) до 1,3 моль (рисунок 7б) на 1 моль PCl_5 наблюдается рост интенсивности сигналов циклофосфазенов, что свидетельствует об увеличении их доли в системе.

спектр продукта взаимодействия $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ с PCl_5 в соотношении 5:1 (рисунок 7г) аналогичен представленному на рисунке 7в.

Основной проблемой синтеза фосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ в системе с избытком ГМДС является его дальнейшее разделение с остаточным количеством $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$. Силазан имеет близкую к $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ температуру кипения, и разделить их методом вакуумной перегонки не представляется возможным. В то же время присутствие даже небольших примесей ГМДС в образующемся фосфоранимине, как было ранее показано, оказывает значительный ингибирующий эффект на процесс полимеризации последнего и способствует циклизации растущих фосфазеновых цепей.

Была проведена попытка нейтрализации остаточного силазана путем барботирования реакционной массы свежеприготовленным сухим HCl . Взаимодействие с HCl проводили в CH_2Cl_2 и CHCl_3 при комнатной температуре. Контроль над полнотой протекания реакции осуществляли с помощью ^1H ЯМР спектроскопии по снижению интенсивности сигнала ГМДС (рисунок 9).

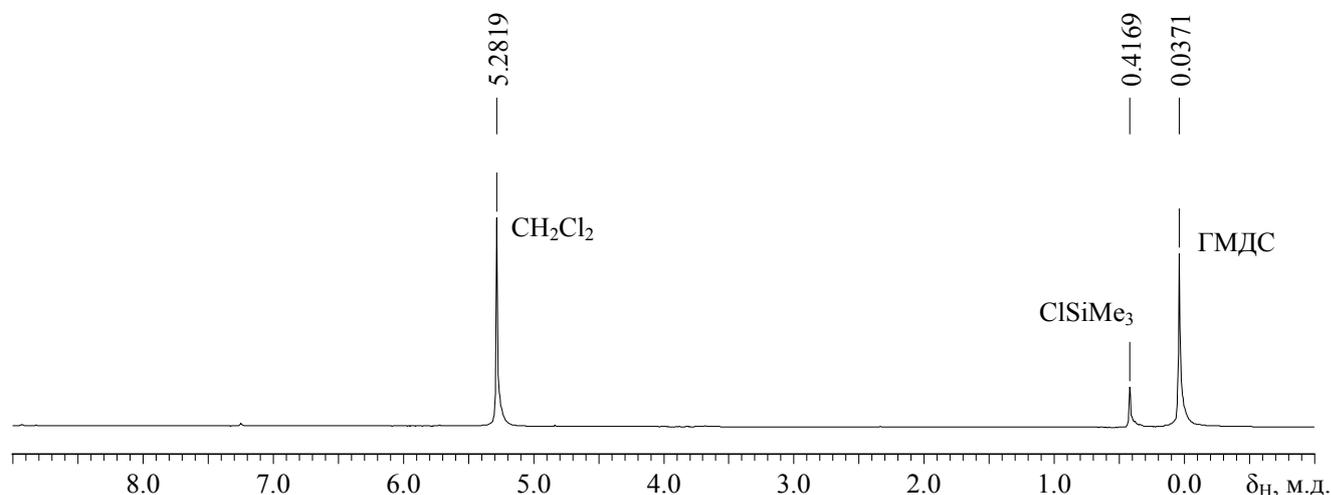


Рисунок 9 – ^1H ЯМР спектр продукта взаимодействия ГМДС с PCl_5 при температуре 20°C и мольном соотношении исходных веществ 2:1 соответственно

Анализ продукта реакции позволил установить, что взаимодействия между силазаном и гидрохлоридом не происходит. Данный факт обусловлен гетерогенной природой процесса из-за крайне низкой растворимости HCl в хлоруглеводородах.

С целью повышения растворимости гидрохлорида в реакционной массе была поставлена повторная нейтрализация ГМДС в серном эфире при температуре 0°C. Однако, протонный спектр смеси, полученной в результате барботирования, показал, что в рассматриваемых условиях ожидаемый продукт – хлорид бис(триметилсилил)аммония $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}_2\text{Cl}$ – также не образуется.

Таким образом, ингибирование побочной полимеризации фосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ является обязательным условием для получения последнего и при комнатной температуре возможно только в присутствии избытка силазана в количестве не менее 1,333... моль на 1 моль PCl_5 . Однако отсутствие эффективных методов разделения целевого мономера с исходным ГМДС заставляет исследовать альтернативные способы предотвращения инициирования полимеризации $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$, например, путем понижения температуры процесса.

2.1.1.2 Влияние температурного режима процесса

Allcock и сотр. установили, что процесс живой катионной полимеризации фосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ существенно зависит от температуры [110]. Так, анализ раствора $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ в ДХМ после введения иницирующей добавки PCl_5 в количестве 0,1 моль на 1 моль растворенного вещества и выдержки при -10°C в течение двух дней показал, что полимеризация проходит на 75%. Аналогичный эксперимент, поставленный при температуре ниже -52°C , выявил полное отсутствие процесса полимеризации.

Для изучения влияния температуры на взаимодействие PCl_5 и ГМДС были проведены реакции эквимольных количеств исходных веществ при различных температурах в интервале $+20 \div -55^\circ\text{C}$ (рисунок 10).

Все реакции проводили с постепенным прикапыванием раствора PCl_5 в ДХМ к раствору ГМДС, охлажденному до необходимой температуры. Данные ^{31}P ЯМР спектров полученных продуктов показывают, что понижение температуры реакции приводит к уменьшению числа образующихся побочных соединений.

Как было показано выше, взаимодействие PCl_5 с ГМДС в соотношении 1:1 приводит к образованию $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$, однако при температурах ниже -50°C происходит преимущественное формирование целевого фосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ даже при равномольном соотношении исходных реагентов. Данный факт может быть объяснен низкой растворимостью пентахлорида фосфора в ДХМ и его выпадением из раствора при понижении температуры синтеза.

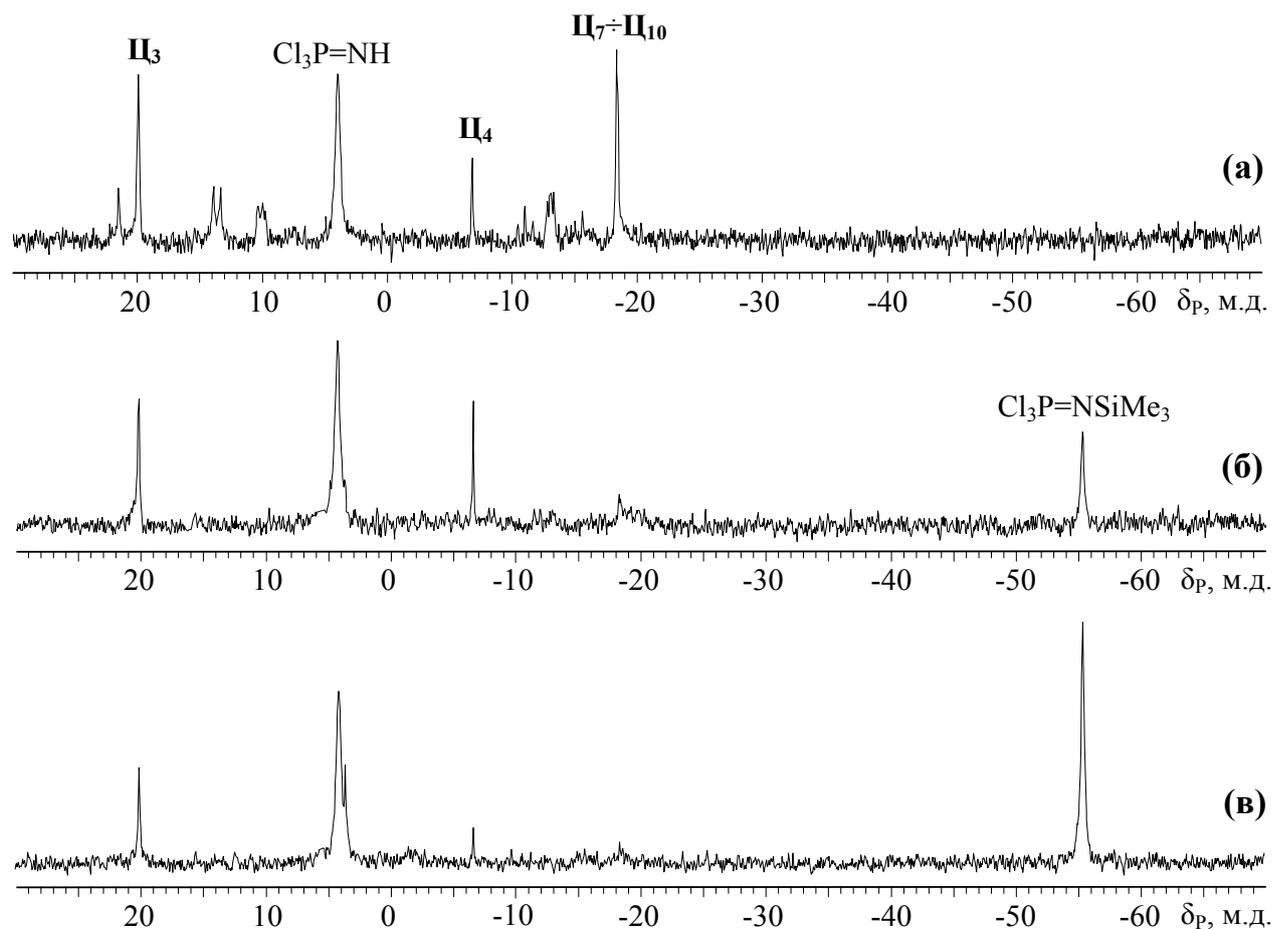


Рисунок 10 – ^{31}P ЯМР спектр продуктов взаимодействия равномольных количеств PCl_5 и ГМДС в хлористом метиле при температурах 20°C (а), 0°C (б) и -55°C (в)

Таким образом, гетерогенная природа процесса ограничивает количество PCl_5 , вступающего в реакцию, площадью поверхности его частиц. Наличие побочных продуктов даже при сильно пониженных температурах вызвано, видимо, локальными нагревами реакционной массы в процессе прикапывания раствора пентахлорида фосфора. Введение кристаллического пентахлорида фосфора в

реакционную смесь без предварительного растворения позволяет исключить инициирование полимеризации фосфоранимина, существенно снизить объемы используемого растворителя, а также уменьшить продолжительность синтеза. Количество PCl_5 в реакции ограничивается скоростью его растворения в растворе ГМДС, что позволяет поддерживать избыток силазана вплоть до конечной стадии процесса.

Взаимодействием раствора избытка ГМДС с кристаллическим PCl_5 при мольном соотношении 1,2:1 и температуре -55°C удалось синтезировать фосфоранимин с минимальным количеством побочных продуктов (рисунок 11).

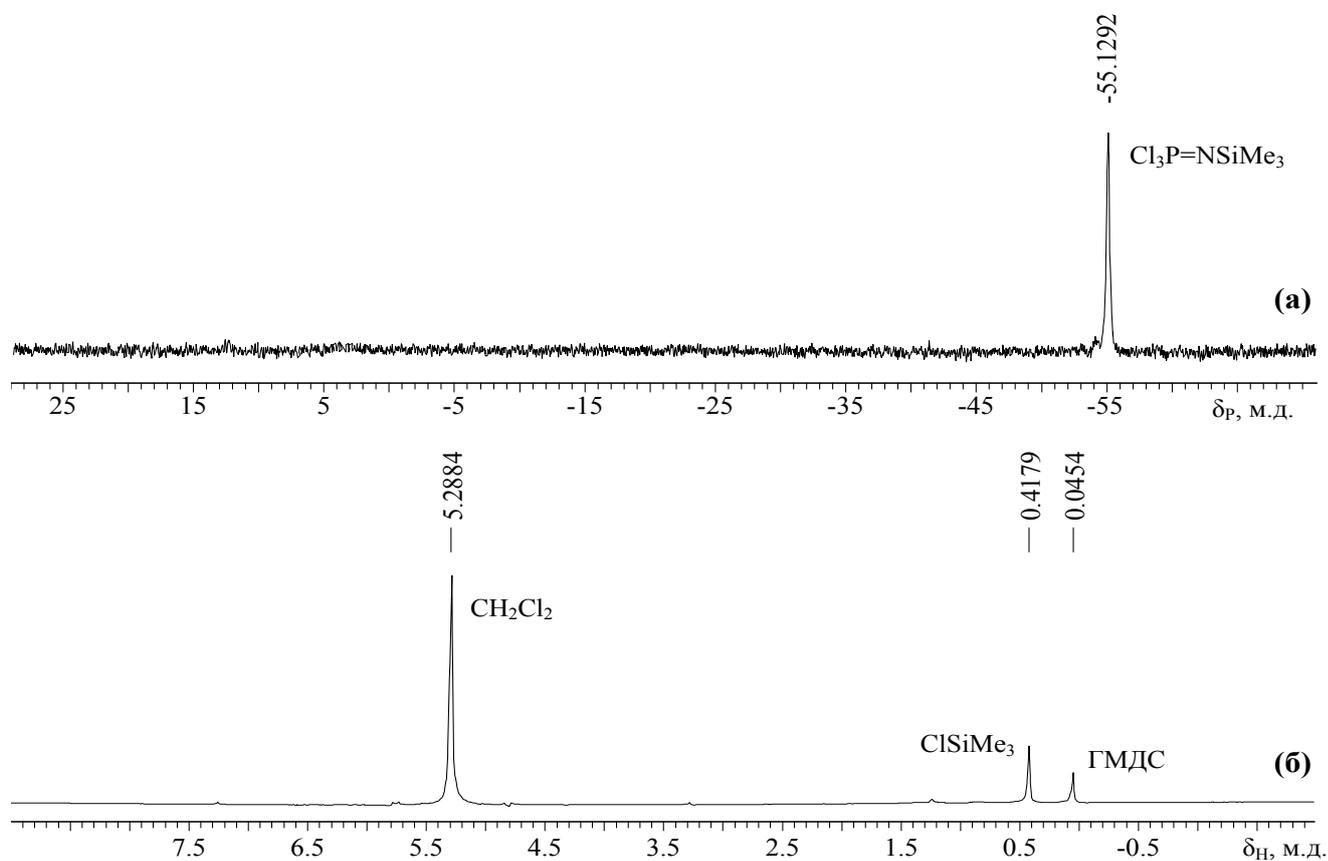


Рисунок 11 – ^{31}P (а) и ^1H (б) ЯМР спектры продукта реакции ГМДС и PCl_5 в соотношении 1,2:1. Процесс вели 4 часа при равномерном повышении температуры от -55 до 0°C . Спектры сняты при -10°C

Однако в указанных условиях существенно понижается скорость целевой реакции, что приводит к сохранению ГМДС в итоговой 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 реакция образования $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ протекает при соотношении PCl_5 :ГМДС равном $1:1,333\dots$, 1,2 молей ГМДС оказывается недостаточно для расходования всего пентахлорида фосфора, а в результате реакции в итоговой смеси остается непрореагировавший PCl_5 . Наличие в системе остаточного пентахлорида фосфора подтверждается данными ^{31}P ЯМР спектров (рисунок 12) полученного образца, снятыми непосредственно после проведения синтеза (а), а также выдержки при комнатной температуре в течение 10 (б), 20 (в) и 30 минут (г).

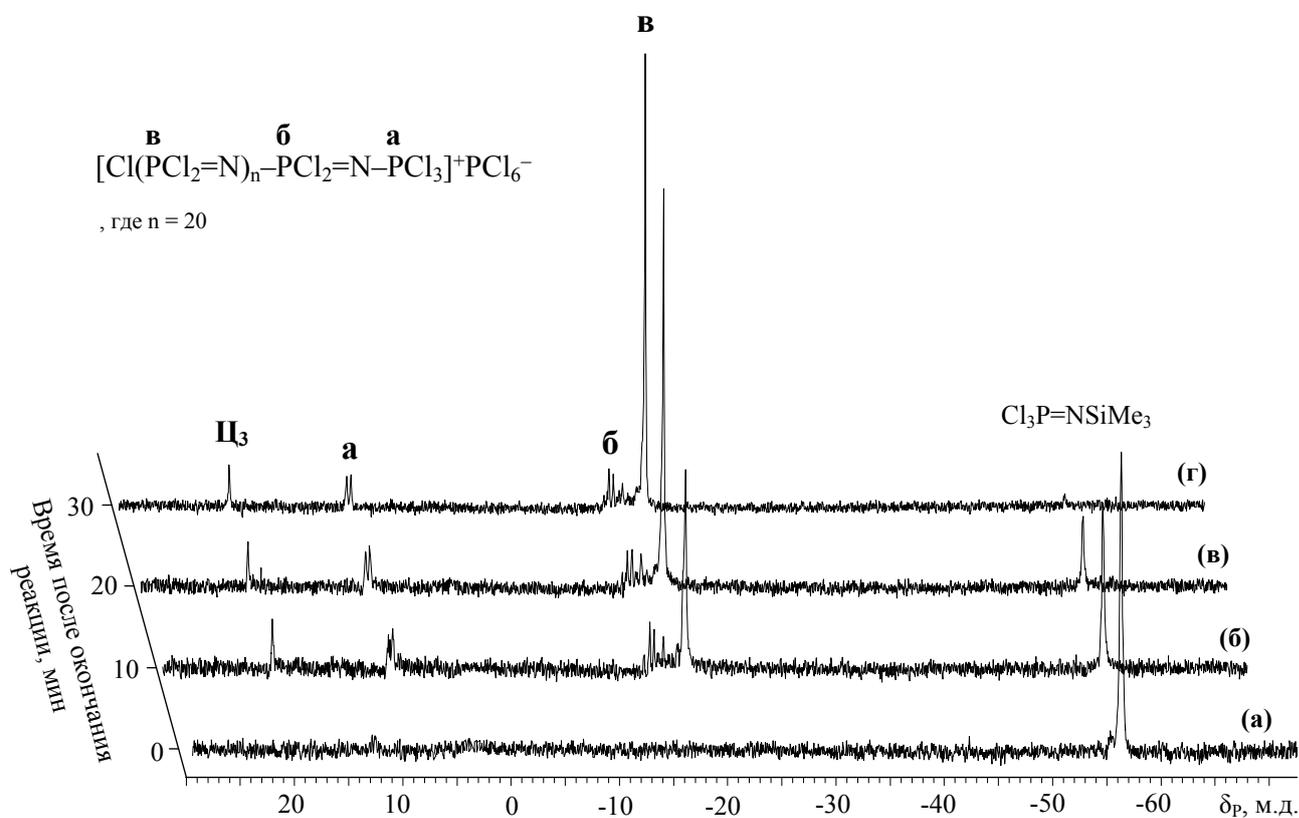


Рисунок 12 – ^{31}P ЯМР спектры продукта взаимодействия PCl_5 и ГМДС в соотношении 1:1,2 при -55°C непосредственно после окончания синтеза (а), а также после выдержки при комнатной температуре в течение 10 (б), 20 (в) и 30 минут (г)

Как видно из представленных спектров, 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 10 м.д., -15 м.д. и -18 м. д.

2.1.2 Выделение N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина

Многочисленные попытки осадить остаточный пентахлорид фосфора из итогового раствора введением большого количества свежеперегнанного гексана, как описано в [22], не принесли желаемого результата. Более того, кристаллический PCl_5 растворялся в гексане вплоть до 5% масс. концентрации образующегося раствора. Таким образом, разделение PCl_5 с фосфоранимином и выделение последнего в чистом виде осуществляли последовательной отгонкой в вакууме хлористого метилена, триметилхлорсилана и целевого соединения незамедлительно по окончании реакции, не позволяя реакционной массе нагреваться до комнатной температуры и тем самым, предотвращая протекание побочной полимеризации. Полученный продукт охарактеризован методами ^{31}P (рисунок 13), ^1H (рисунок 14а) и ^{13}C (рисунок 14б) ЯМР спектроскопии.

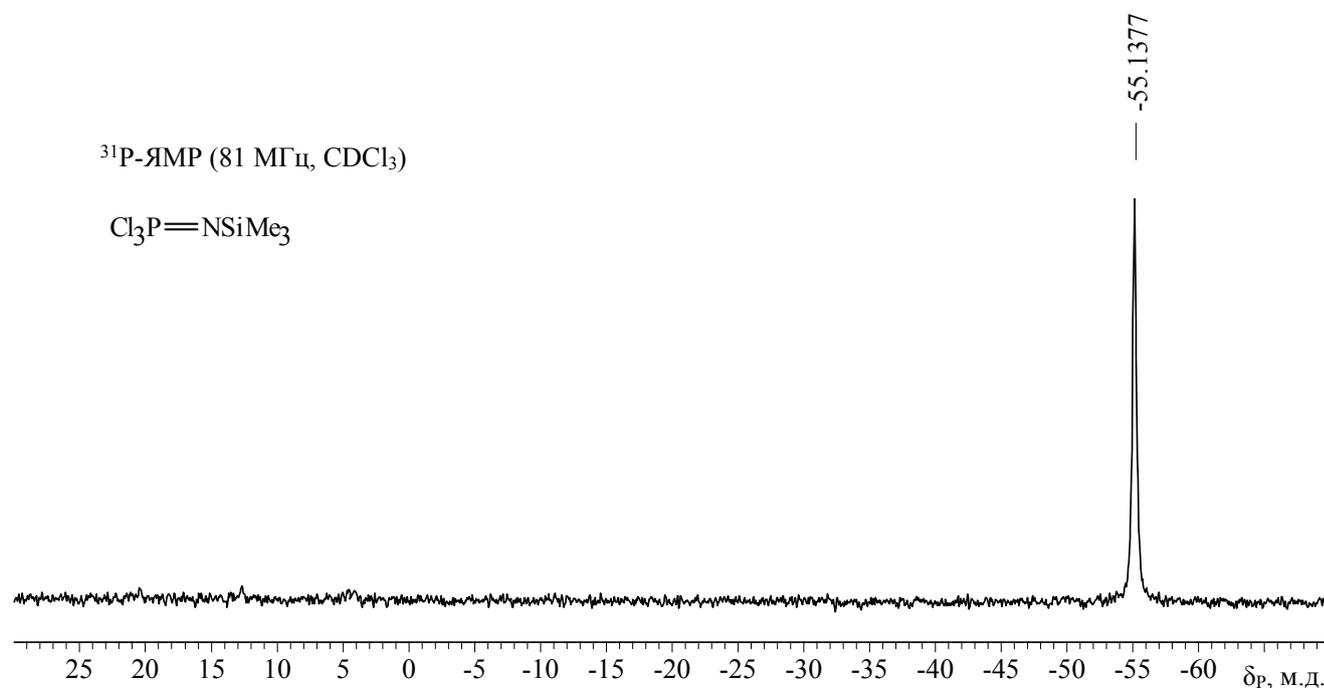


Рисунок 13 – ^{31}P ЯМР спектр N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина после перегонки

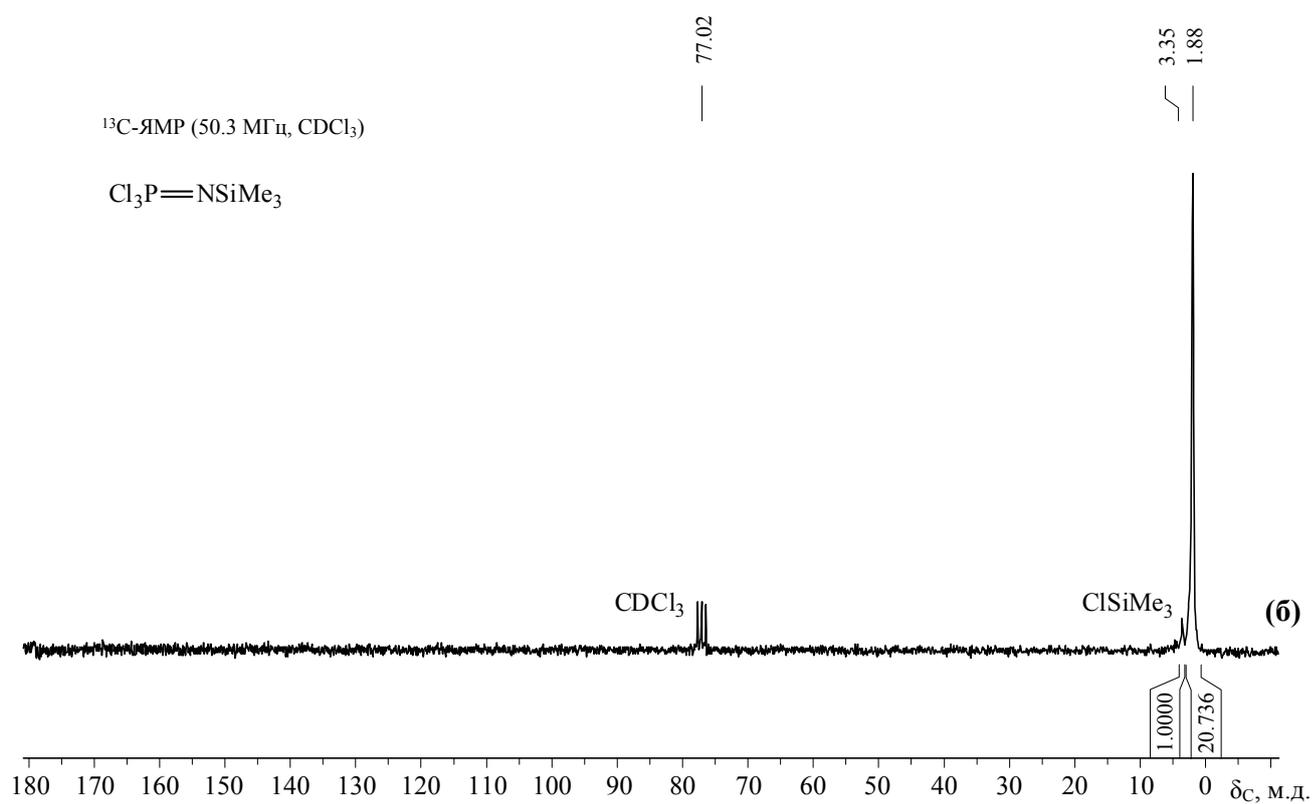
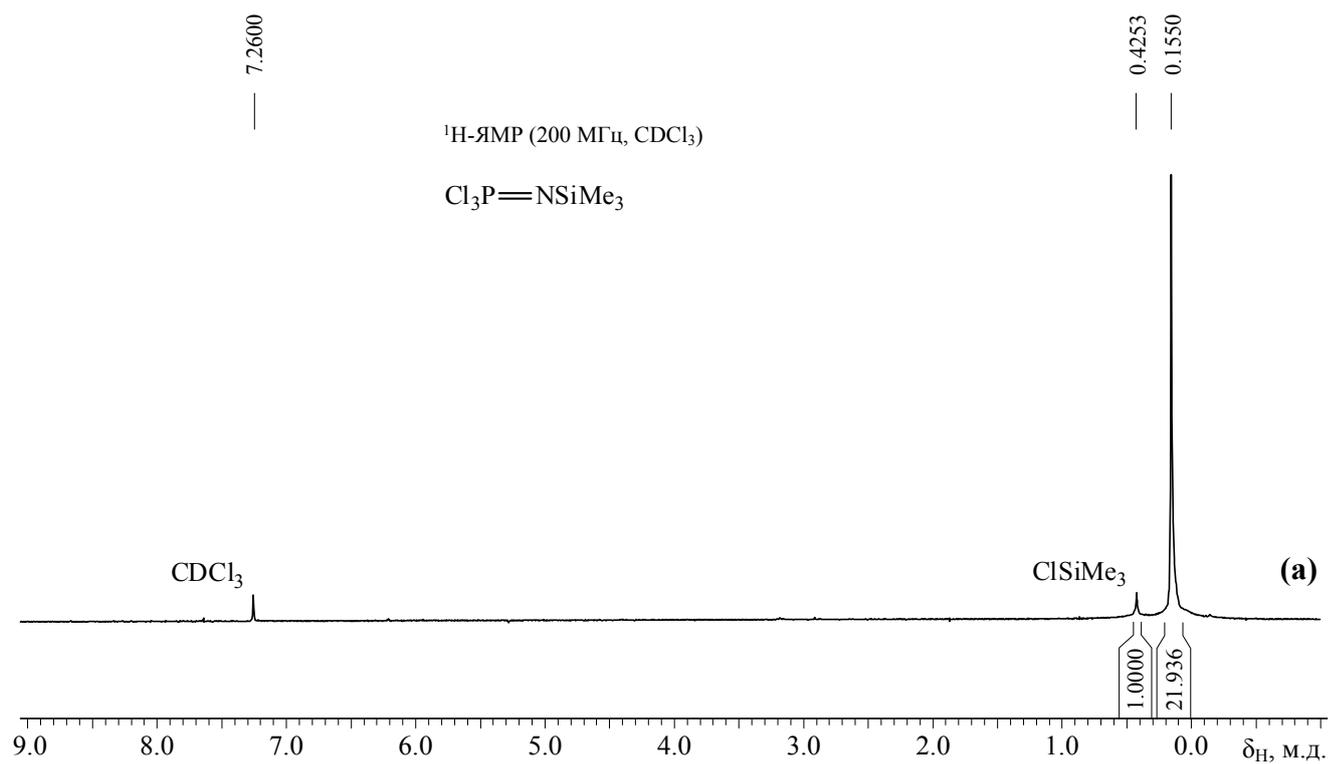


Рисунок 14 – ¹H (а) и ¹³C (б) ЯМР спектры фосфоранимина после вакуумной низкотемпературной перегонки

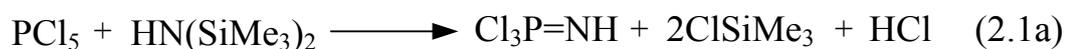
Воспроизводимый выход продукта составил 55%, а единственной примесью в количестве менее 5%, по данным ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии, является триметилхлорсилан.

Впоследствии для упрощения процесса фракционной перегонки используемый в реакции хлористый метилен был заменен на более высококипящий хлорбензол, что позволило отгонять фосфоранимин сразу после предварительной отгонки ClSiMe_3 . Применение хлорбензола в качестве растворителя позволило увеличить выход $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ до 60%.

В заключение следует отметить, что образования побочного хлорамина $\text{ClN}(\text{SiMe}_3)_2$, характерного при синтезе фосфоранимина из $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, в выбранных нами условиях не наблюдалось.

2.1.3 Получение и идентификация $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$

Как было показано ранее, исходное соотношение реагентов при взаимодействии ГМДС и PCl_5 во многом определяет направление реакции. В целях получения $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$ в качестве основного продукта и его последующей идентификации, синтез проводили в соответствии со схемой 2.1а при эквимольном соотношении исходных соединений с максимально быстрым однопорционным введением всего раствора пентахлорида фосфора в ДХМ в раствор ГМДС.



Загрузка раствора PCl_5 в реакционную массу без постепенного прикапывания позволила избежать наличия в системе избытка силазана. Полученный продукт охарактеризовали методом ^{31}P ЯМР спектроскопии (рисунок 15).

Проведение синтеза в указанных условиях позволяет получить монофосфазен $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$ в качестве одного из основных продуктов реакции (кроме ГХФ и ОХФ), о чем свидетельствует интенсивный синглетный сигнал в области $\delta_{\text{P}} = 4$ м.д. на рисунке 15.

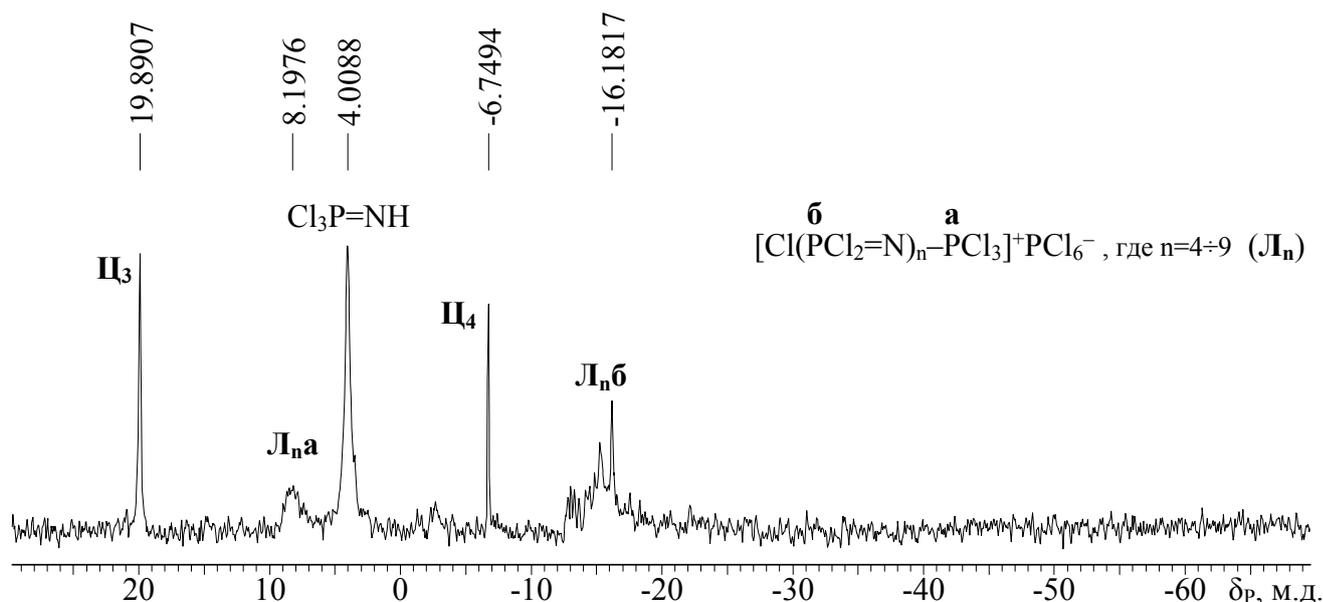


Рисунок 15 – ^{31}P ЯМР-спектр продукта взаимодействия эквимольных количеств ГМДС и PCl_5 при температуре 20°C с быстрым введением пентахлорида фосфора в реакцию массу

Первоначально очистку N-(гидрид)фосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$ проводили низкотемпературной отгонкой под вакуумом, не допуская нагревания системы. В результате была получена прозрачная жидкость с характерным резким запахом. В ^{31}P ЯМР спектре (рисунок 16) итогового продукта присутствует единственный синглетный сигнал в области $\delta_P = 4$ м.д.

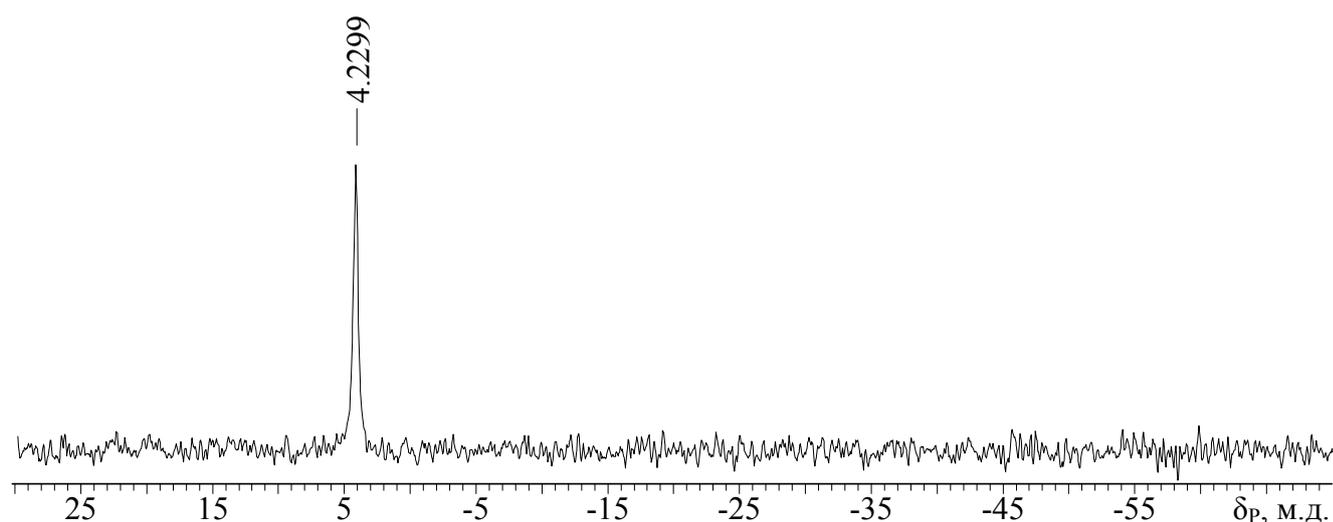


Рисунок 16 – ^{31}P ЯМР-спектр фосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$ после фракционной перегонки

Результаты хромато-масс-спектрометрии полученного продукта (рисунок 17) позволили установить, что фосфорсодержащими компонентами в его составе

являются целевой фосфоранимин $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$ и образующийся при его гидролизе влагой воздуха POCl_3 .

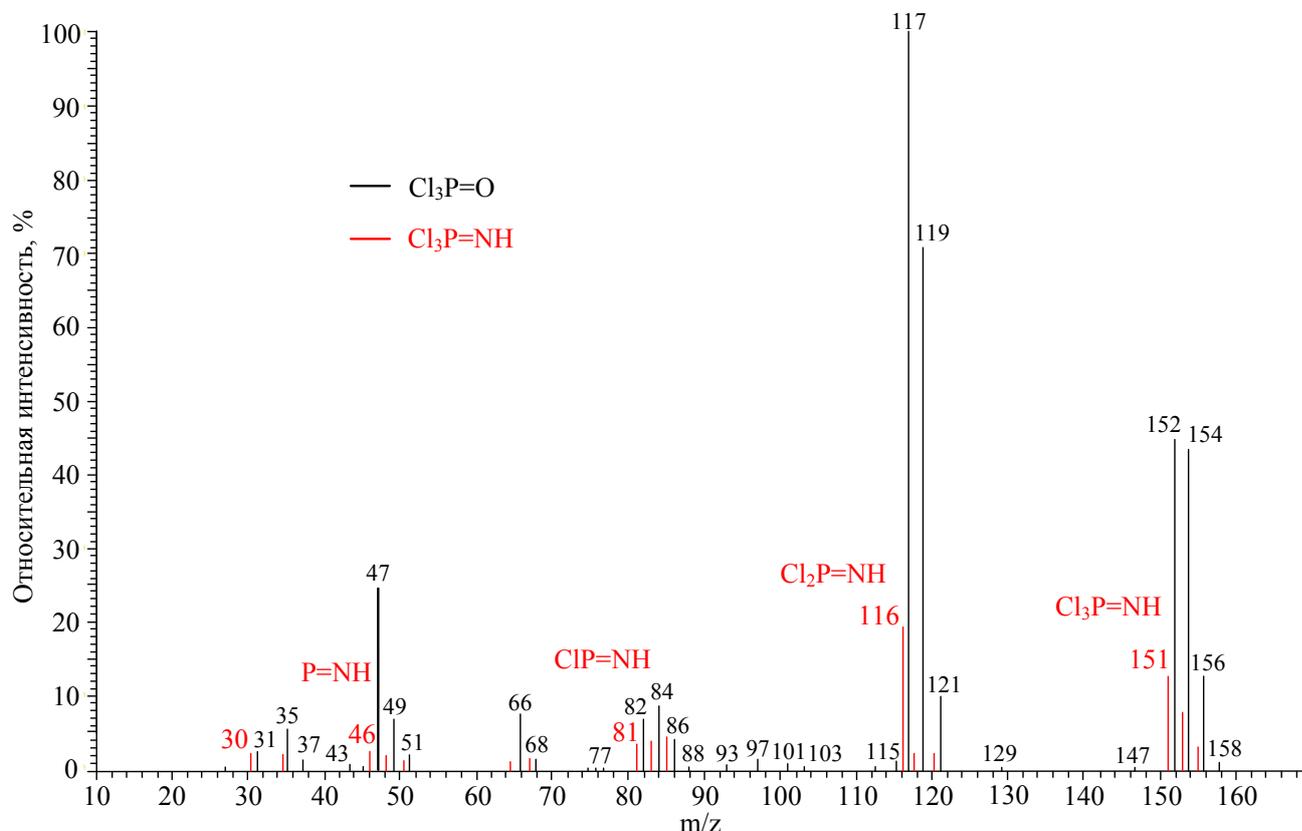


Рисунок 17 – Масс-спектр продукта взаимодействия равномольных количеств PCl_5 и ГМДС

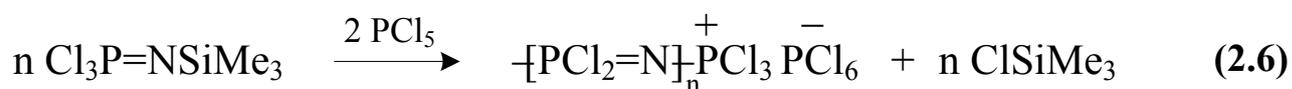
Так, в масс-спектре чистого оксихлорида отсутствуют сигналы m/z 151, 153, 155. Наличие единственного синглета в области 4 м.д. в фосфорном спектре продукта, вероятно, обусловлено совпадением химических сдвигов сигналов фосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$ и оксихлорида POCl_3 и их наложением.

Полученные данные являются подтверждением, как самого факта образования целевого фосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$ в процессе реакции эквимольных количеств PCl_5 и ГМДС, так и его крайне высокой гидролитической нестабильности, что объясняет низкое содержание монофосфазена $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$ в анализируемом продукте.

2.2 Синтез линейных хлорфосфазенов взаимодействием PCl_5 с гексаметилдисилазаном

Получение мономера $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ с высоким выходом в значительной мере затруднено его нестабильностью, склонностью к самопроизвольной полимеризации в условиях синтеза и сложностью его низкотемпературной перегонки. Таким образом, весьма перспективной представляется разработка одностадийного метода получения линейных фосфазенов непосредственным взаимодействием PCl_5 и ГМДС, не требующего выделения фосфоранимина в чистом виде.

Как было показано ранее, наличие непрореагировавшего PCl_5 при синтезе фосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ по предложенной выше методике (раздел 2.1) способствует самопроизвольному росту фосфазеновой цепи при нагревании системы до комнатной температуры. Указанная особенность была положена в основу создания способа получения олиго- и полихлорфосфазенов с возможностью регулирования их степени полимеризации путем изменения соотношения исходных реагентов. Процесс, осуществляемый в одном реакторе (one pot), условно можно разделить на два этапа: образование мономерного $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ и его дальнейшая живая катионная полимеризация под действием остаточного пентахлорида фосфора (схема 2.6):



Существующим аналогом представленного подхода является синтез, описанный в работе [194], который осуществляется в одном реакционном сосуде и представляет собой последовательное получение мономера $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ из трихлорида фосфора PCl_3 по известной методике [21] и его дальнейшую полимеризацию введением небольшого количества инициатора – PCl_5 . В отличие от этого способа, в предлагаемом в настоящей работе методе загрузку галогенида

фосфора производят только один раз, а активность иницирующей способности PCl_5 контролируют исключительно температурой процесса.

Таким образом, 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 (далее – методика I).

Для определения состава реакционной смеси на различных этапах процесса был проведен анализ проб, отобранных при температурах -55 , -25 и 0°C методом ^{31}P ЯМР спектроскопии. Фосфорные спектры всех проб оказались идентичными и показали наличие единственного синглетного сигнала в области -55 м.д. На рисунке 18а представлен ^{31}P ЯМР спектр образца, отобранного при 0°C .

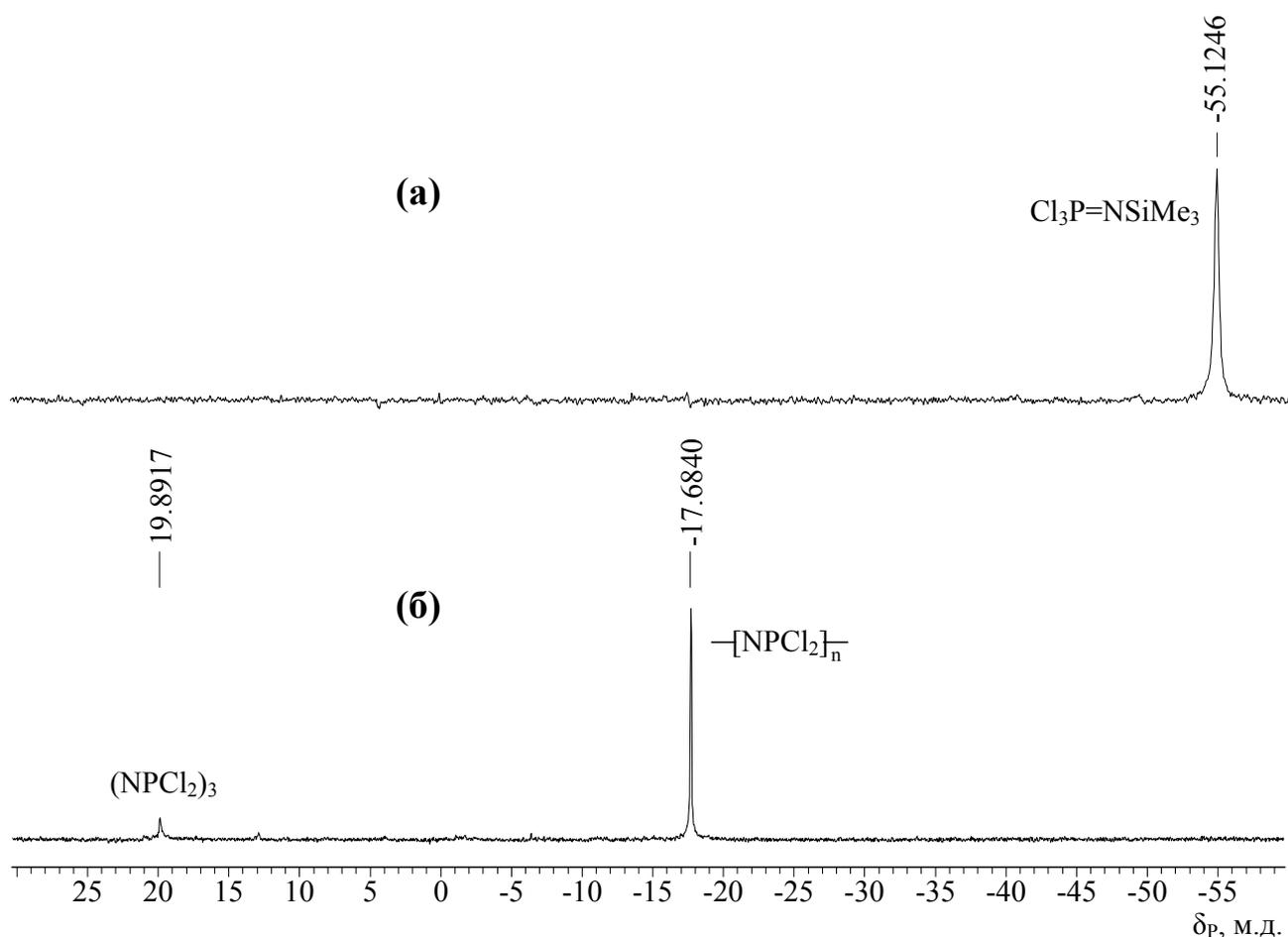
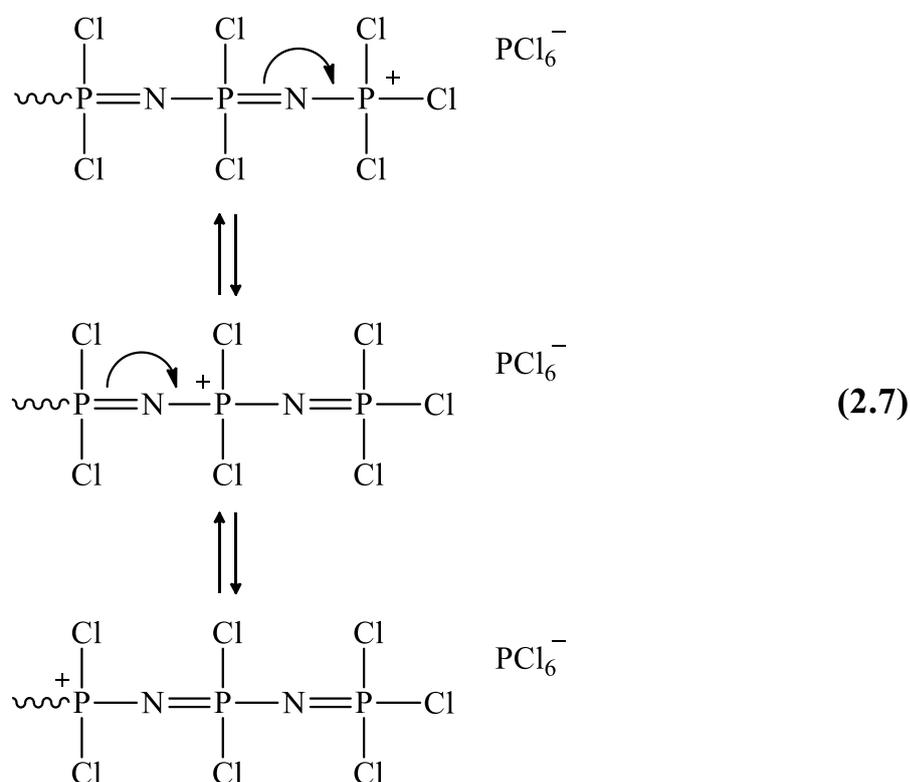


Рисунок 18 – ^{31}P ЯМР спектры продуктов взаимодействия PCl_5 и ГМДС в соотношении 1: 1,3 при постепенном повышении температуры процесса от -55° до 0°C , отобранных при 0°C (а) и после 2-часовой выдержки системы при 20°C (б).

Полученные данные свидетельствуют о том, что единственным продуктом гетерогенного взаимодействия PCl_5 с ГМДС при постепенном повышении температуры от -55° до 0°C является фосфоранимин $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$.

Дальнейшая выдержка реакционной массы в течение 2 часов при 20°C приводит к полимеризации фосфоранимина с выходом полидихлорфосфазена 97%, а единственным побочным продуктом реакции является ГХФ в количестве около 3%, что подтверждается сравнением интегральных интенсивностей сигналов в ^{31}P ЯМР спектре (рисунок 186). Таким образом, для активации инициирования полимеризации необходимо повышение температуры реакционной смеси выше 0°C .

В ходе катионной полимеризации $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ происходит замедление процесса роста цепи по мере увеличения ее длины. Этот факт обусловлен снижением электрофильности растущего макрокатиона по возможной причине частичной делокализации положительного заряда по ближайшим звеньям молекулы (схема 2.7), что приводит к уменьшению его активности при взаимодействии с мономером [195].



Другим важным фактором является сложность введения в реакционную массу точного количества исходных реагентов и строгого соблюдения их соотношения, необходимого для синтеза олиго- и полифосфазенов с заданной степенью полимеризации. Точность загрузки исходных соединений особенно критична при получении высокомолекулярных продуктов.

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 2.8).



В общем виде образование фосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ может быть представлено схемой 2.9:



Для инициирования полимеризации фосфоранимина возьмем m молей PCl_5 или $m/2$ инициирующих ионных пар $\text{PCl}_4^+\text{PCl}_6^-$ (схема 2.10):

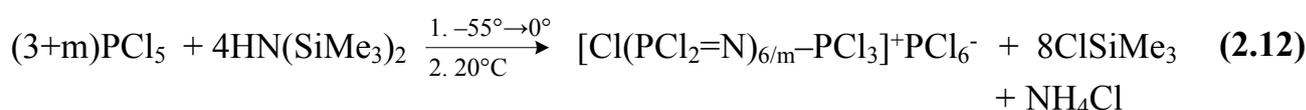


Степень полимеризации итогового линейного хлорфосфазена n будет равна отношению количества молей мономера на число активных центров полимеризации (схема 2.11):

$$n = \frac{3}{m/2} = \frac{6}{m} \quad (2.11)$$

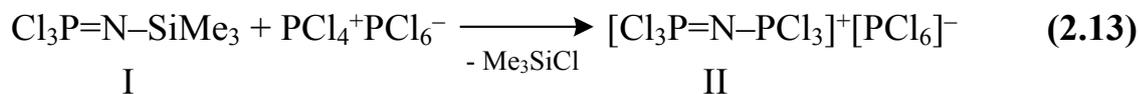
, где 3 – общее количество молей мономера $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$
 $m/2$ – число активных центров полимеризации, моли

Общее уравнение получения олиго- и полихлорфосфазенов взаимодействием PCl_5 и ГМДС принимает следующий вид (схема 2.12):

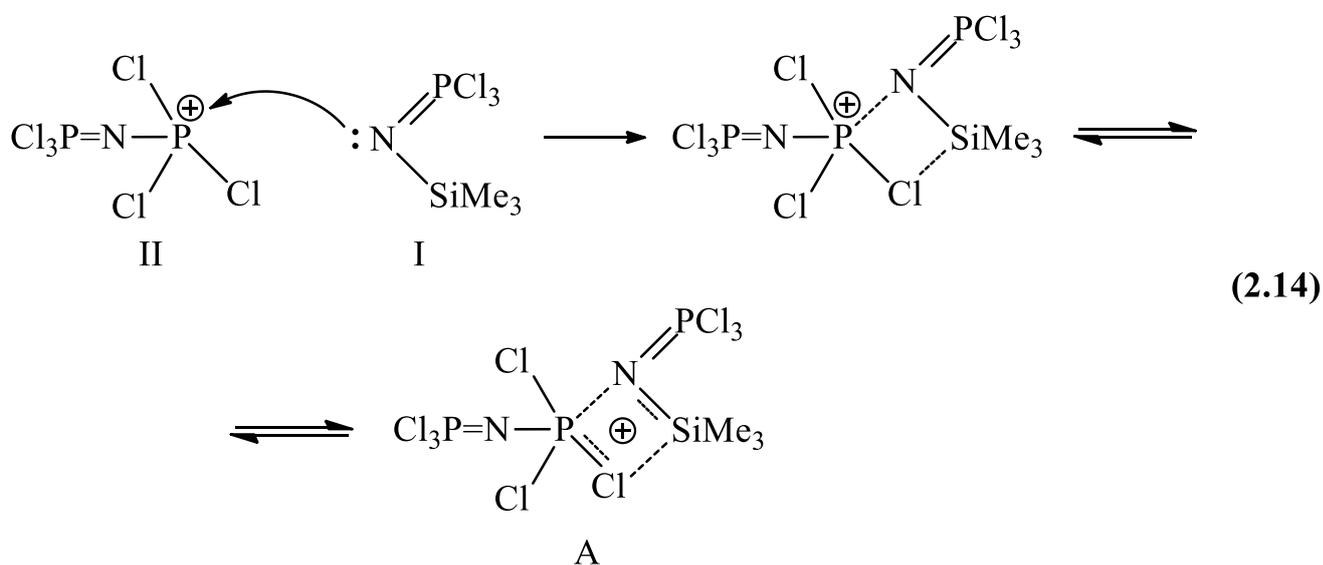


, где m – число молей PCl_5 , инициирующего полимеризацию

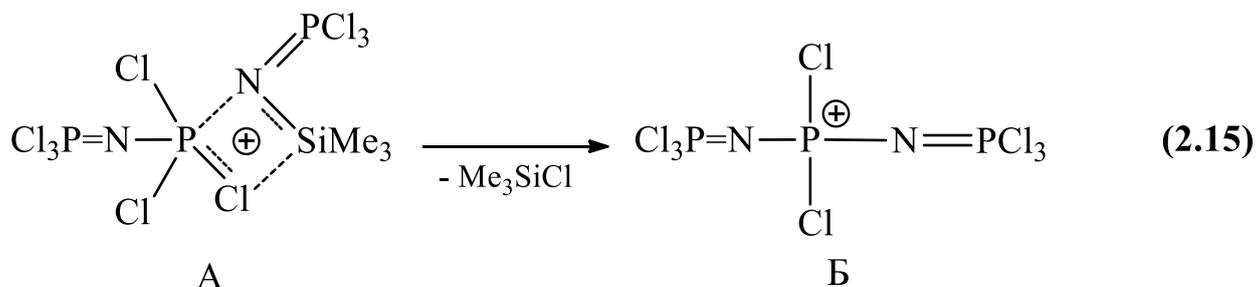
Представляется весьма важным установление механизма роста цепи при полимеризации $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ под влиянием иницирующих количеств PCl_5 (ионной пары $\text{PCl}_4^+\text{PCl}_6^-$) (схема 2.13).



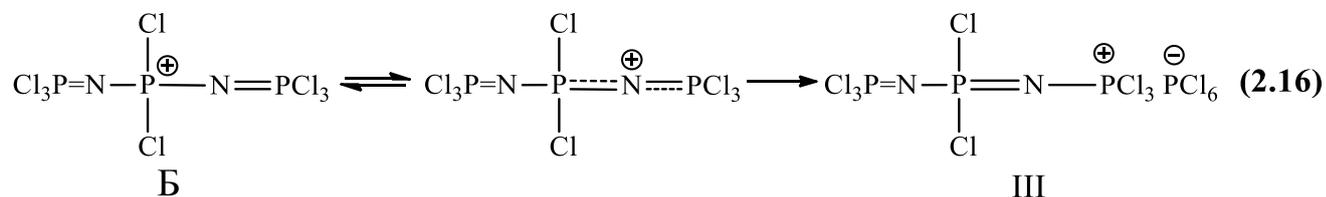
Вероятнее всего это превращение начинается с координации атома азота соединения I с фосфониевым катионом II и образованием лабильного четырехцентрового переходного состояния A (схема 2.14).



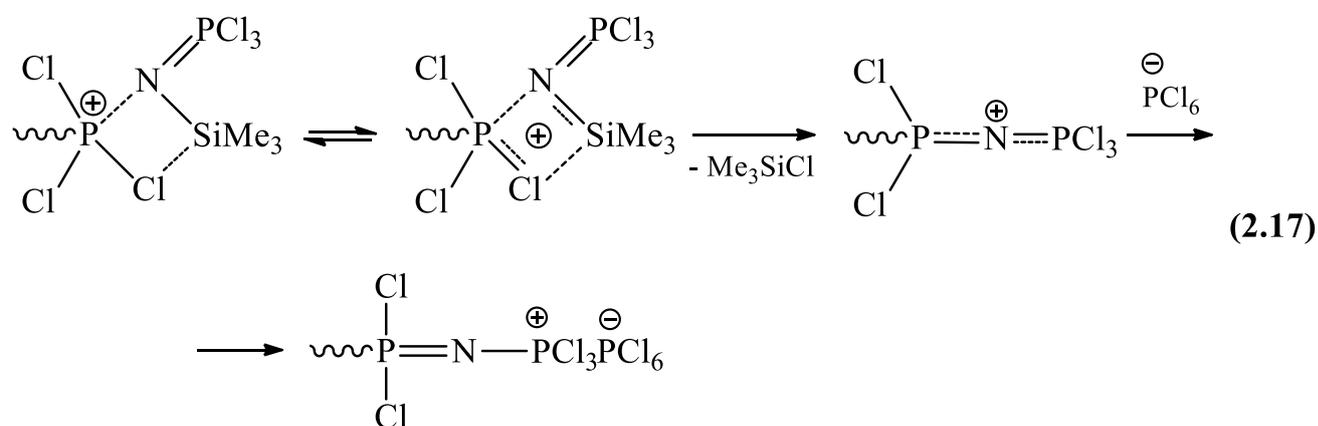
Переходное состояние A стабилизировано вследствие делокализации положительного заряда по всем четырем атомам цикла. При распаде этого цикла выделяется Me_3SiCl и образуется новое высокоактивное переходное состояние Б с положительно заряженным четырехкоординационным атомом фосфора (схема 2.15).



Соединение Б быстро переходит в стабильную форму с концевым азотрихлорфосфониевым катионом, стабилизированным гексахлорфосфатным анионом (схема 2.16).



Удлиненное на одно звено соединение III и его высшие гомологи, взаимодействуя аналогичным образом с I, продолжают дальнейший рост цепи (схема 2.17):



Как следует из данной схемы, активными центрами роста цепи являются концевые трихлорфосфазо-катионы, концентрацию которых и, следовательно, ММ образующегося ПДХФ можно регулировать количеством исходного PCl_5 .

График зависимости молекулярной массы образующегося линейного хлорфосфазена от числа молей исходного пентахлорида фосфора, пошедшего на иницирование процесса полимеризации, ($n = f(m)$) носит гиперболический характер и представлен на рисунке 19.

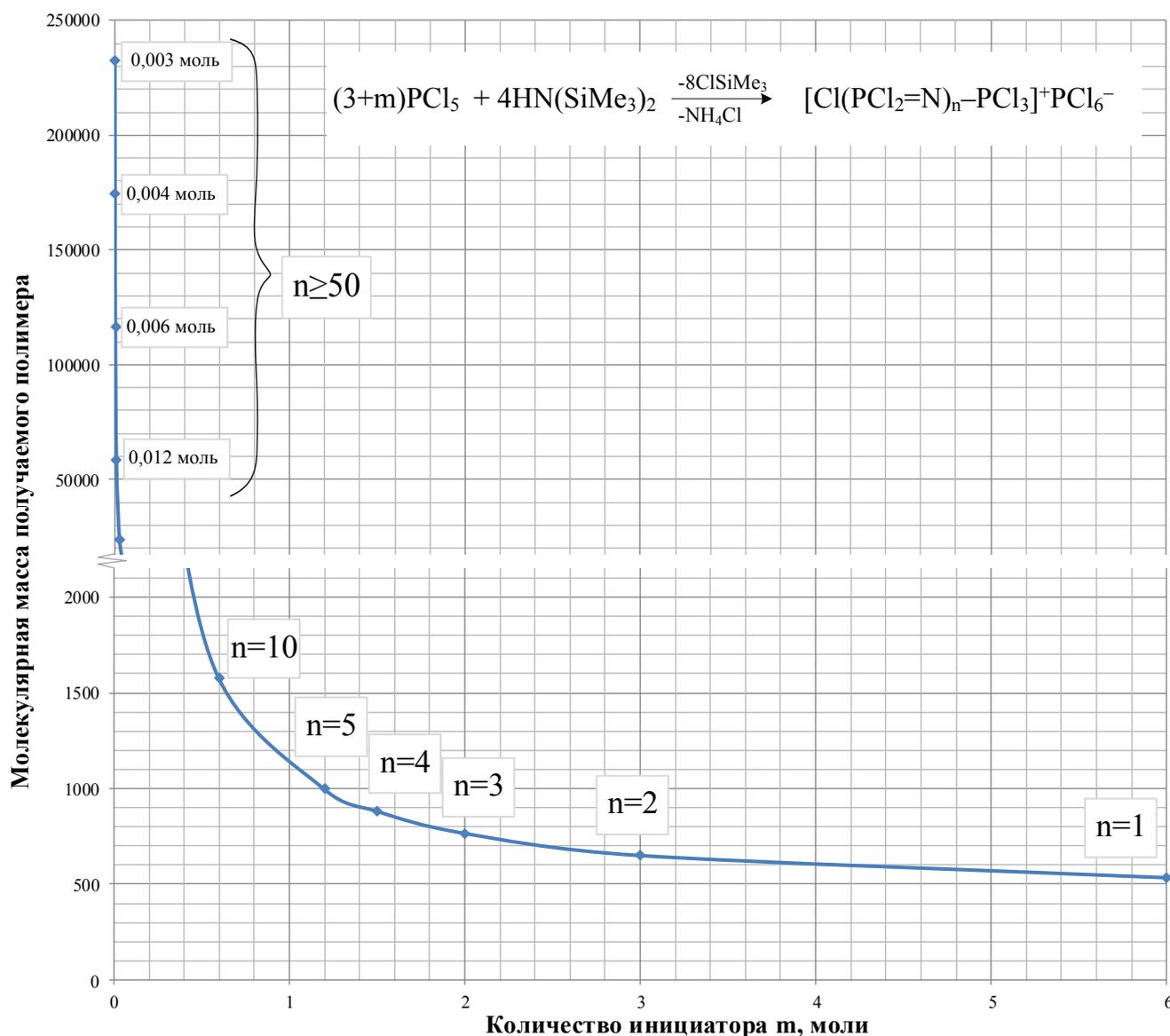


Рисунок 19 – Зависимость молекулярной массы линейного хлорфосфазена общей формулы $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n\text{-PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ от числа молей исходного пентахлорида фосфора, пошедшего на инициирование полимеризации

Зависимость, представленная на рисунке 19, наглядно показывает, что при стремлении количества PCl_5 , идущего на инициирование, к нулю, образуются молекулы со степенью полимеризации более 100. В то же время, синтез олигофосфазенов с числом звеньев не превышающим 20 не предъявляет особых требований к точности при загрузке компонентов реакции и отличается высокой воспроизводимостью.

Наибольшая воспроизводимая молекулярная масса соединений, получаемых по используемой методике, не превышает 230 тысяч [22], что значительно ниже, чем у полидихлорфосфазенов, синтезируемых высокотемпературным раскрытием цикла ГХФ. Данный факт может быть обусловлен вышеописанной проблемой понижения активности растущего макрокатиона, однако данные ^{31}P ЯМР-спектроскопии указывают на полную конверсию мономера независимо от количества иницирующей добавки PCl_5 . В связи с этим, невозможность поддержания требуемой точности в ходе загрузки исходных реагентов при работе с малыми количествами веществ представляется более вероятной причиной ограничения ММ итогового полимера.

Рассмотренные особенности реакции делают предлагаемый в настоящей работе метод *one pot* синтеза линейных хлорфосфазенов с регулируемой длиной цепи взаимодействием PCl_5 и ГМДС наиболее перспективным для получения олигофосфазенов с невысоким средним значением степени полимеризации.

2.2.1 Синтез низкомолекулярных олигодихлорфосфазенов

Синтез фосфазеновых олигомеров с контролируемой степенью полимеризации представляет значительный интерес для изучения химических и физических свойств линейных фосфазенов и особенностей их превращений.

Так, в настоящее время нет единого мнения о строении концевой группы в молекуле полиорганфосфазена, полученного замещением атомов хлора на органические фрагменты в соединениях $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$. Применение подхода, основанного на изучении низкомолекулярных модельных соединений, открывает возможность исследования природы концевой группы, особенностей ее образования и реакционной способности, в том числе с применением методов анализа недоступных для полимеров, таких как MALDI-TOF масс-спектрометрия.

Кроме того, направленный синтез низкомолекулярных олигомеров с заданной длиной цепи может быть использован для дальнейшего получения

циклофосфазенов с контролируемым числом звеньев P=N, что будет рассмотрено в разделе 2.3.

Согласно схеме 2.12, для получения первого представителя ряда фосфазеновых солей – соединения $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$, проводили реакцию при соотношении исходных PCl_5 и ГМДС, равном 9:4. Анализ реакционной смеси после завершения реакции осуществляли с помощью ^{31}P ЯМР спектроскопии (рисунок 20).

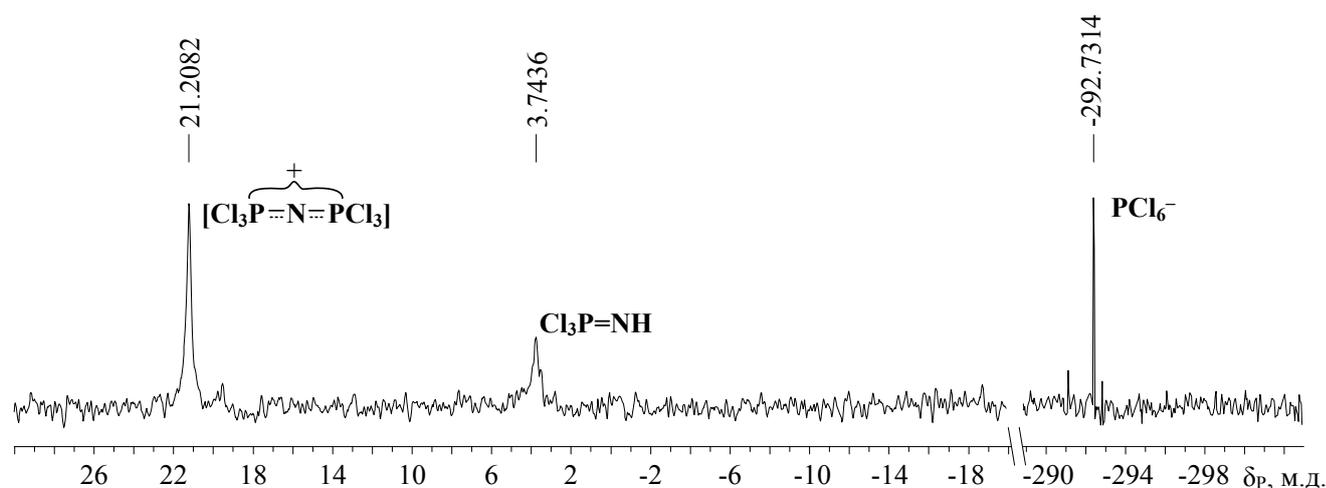


Рисунок 20 – ^{31}P ЯМР спектр реакционной смеси, образующейся при взаимодействии PCl_5 и ГМДС в соотношении 9:4

В представленном спектре синглетный сигнал в области 21 м.д. относится к атомам фосфора катиона в составе целевого соединения. В области $\delta_P = -292$ м.д. обнаруживается характерный сигнал противоиона PCl_6^- . Сигнал в области 3,7 м.д. свидетельствует о наличии в продукте реакции фосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$, который мог образоваться даже при отрицательных температурах в результате большого избытка PCl_5 .

Синтез следующего представителя фосфазенового ряда – ионного комплекса $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_2-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ – проводили при соотношении PCl_5 :ГМДС, равном 3:2.

В ^{31}P ЯМР спектре продукта (рисунок 21) наблюдается синглетный сигнал в области 21 м.д., отвечающий катиону $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+$, а также наборы сигналов в областях $9,5 \div 13,5$ и $\delta_P = -10,5 \div -13,5$, характеризующие, соответственно, концевые

и центральные атомы фосфора в составе катионов $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_2-\text{PCl}_3]^+$ и $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_3-\text{PCl}_3]^+$. Таким образом, в системе присутствуют фосфазеновые цепи $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$, где $n = 1\div 3$, что свидетельствует о статистическом характере реакции роста катиона.

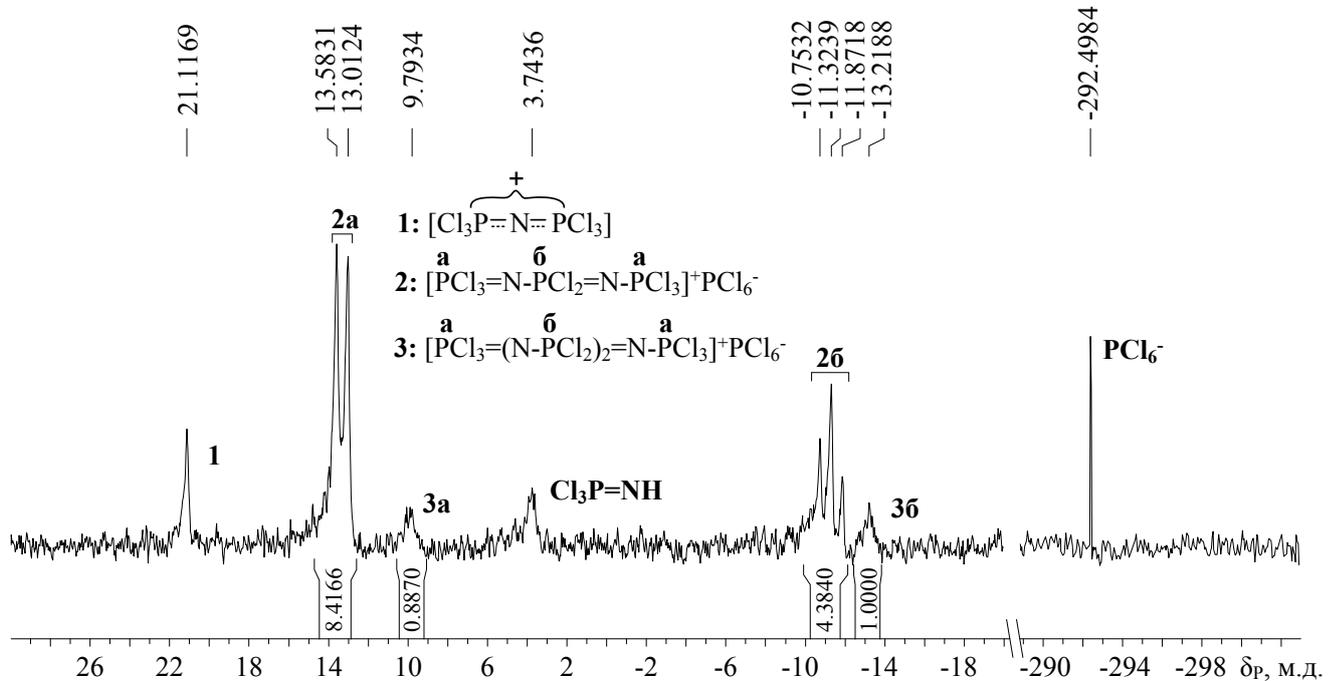


Рисунок 21 – ^{31}P ЯМР спектр продукта взаимодействия PCl_5 и ГМДС по методике I в соотношении 3:2

Наиболее интенсивные сигналы, составляющие систему дублет-триплет, в областях 13 и -11 м.д. относятся к целевому соединению, содержащему 2 $-\text{PCl}_2=\text{N}-$ звена. В спектре также присутствует сигнал фосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$.

^{31}P ЯМР спектры линейных фосфазенов с рассчитанными значениями степени полимеризации $n \geq 5$ (рисунок 22) не выявляют значительных различий. Во всех спектрах присутствуют уширенные мультиплеты в областях $9\div 13$ и $\delta_p = -10,5\div -15$ концевых и центральных атомов фосфора, соответственно, по соотношению интегральных интенсивностей которых можно судить о средней степени полимеризации олигомера.

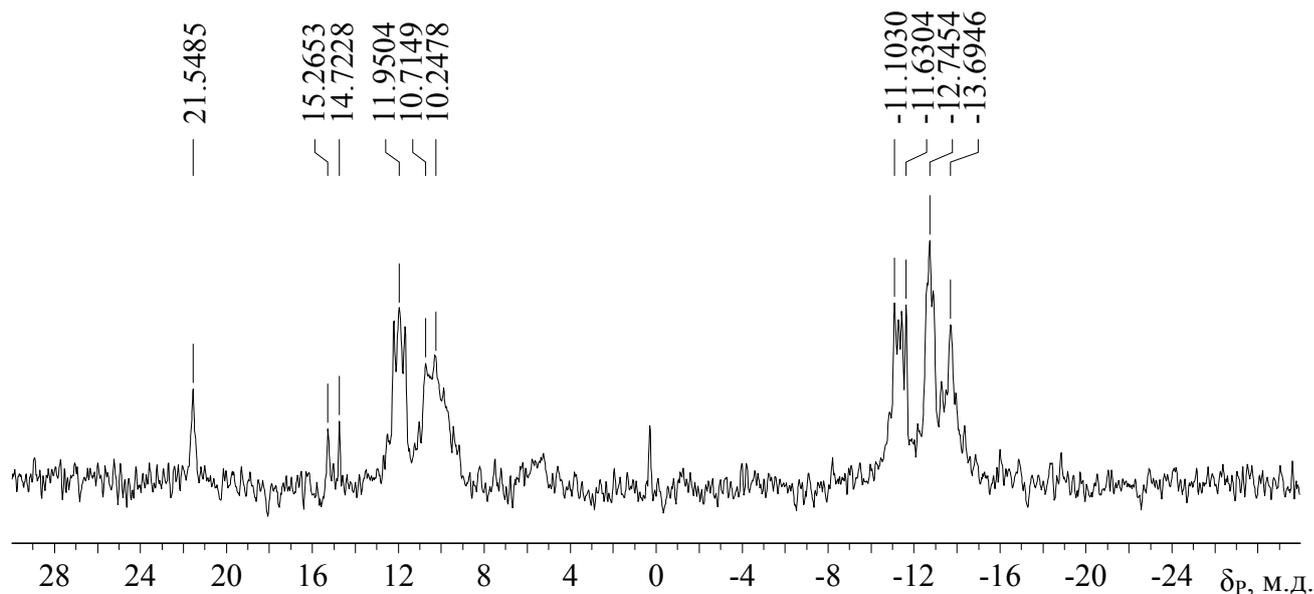


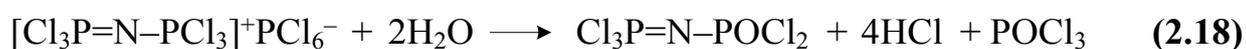
Рисунок 22 – ^{31}P ЯМР спектр олигомера с расчетной степенью полимеризации, равной 7

2.2.2 Частичный гидролиз олигодихлорфосфазенов

Ввиду высокой реакционной способности и гидролитической нестабильности получаемых ионных соединений, представляется весьма интересным исследовать их взаимодействие с водой. Кроме того, частичный гидролиз олигомеров $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ можно рассматривать как способ направленного получения фосфазофосфониллов заданной длины, а также метод дополнительной идентификации полученных ионных комплексов.

Частичный гидролиз соединения $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ проводили в растворе ДХМ при комнатной температуре и мольном соотношении комплекс: H_2O равном 1:2 из расчета на замещение одного атома хлора в составе катиона и нейтрализации противоиона. Полученный продукт анализировали методом ^{31}P ЯМР-спектроскопии (рисунок 23а).

Следует отметить, что в спектре на рисунке 23а отсутствуют сигналы комплекса $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ в области $\delta_p = 21,2$ м.д., что свидетельствует о взаимодействии последнего с водой (схема 2.18):



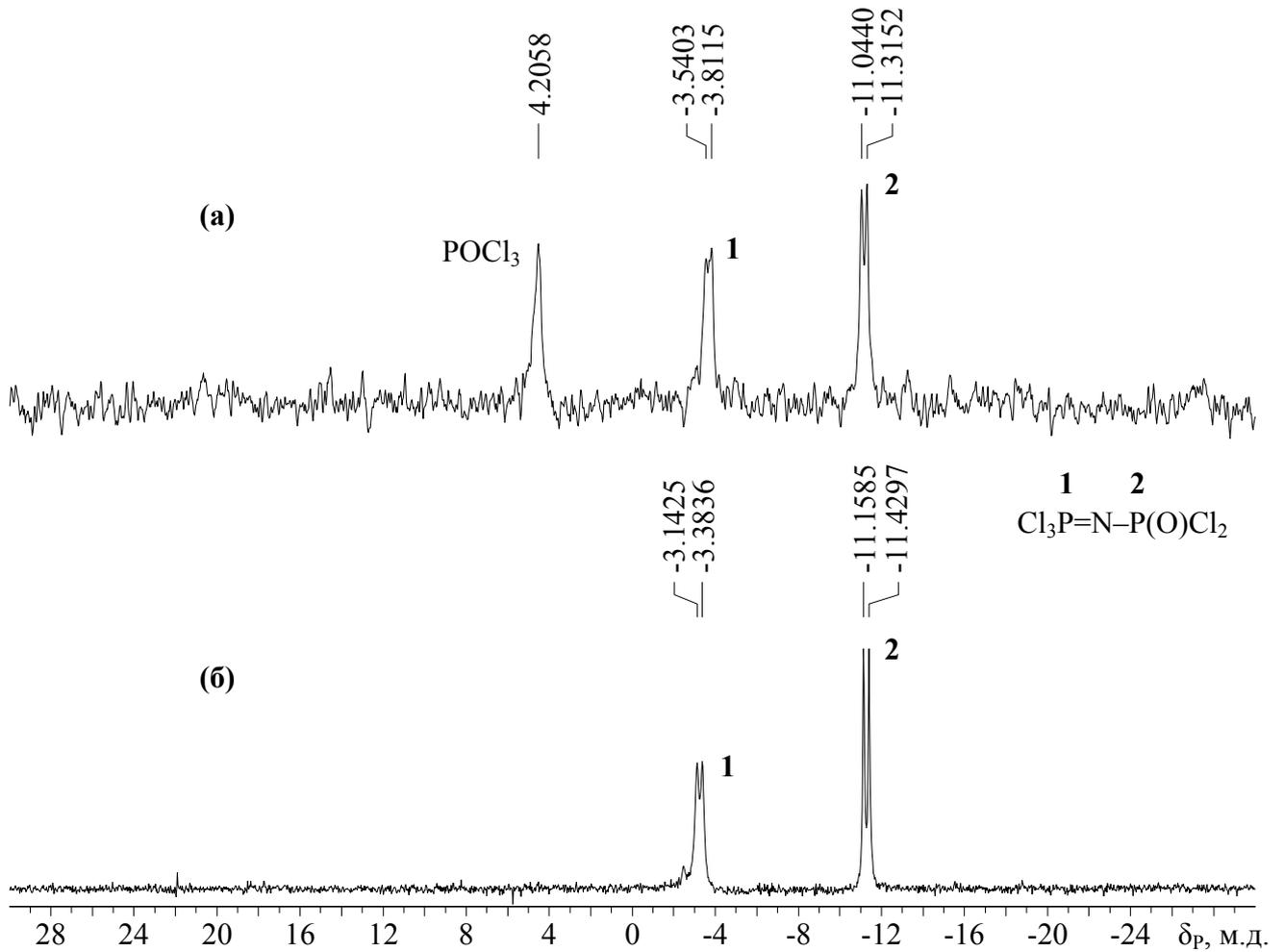
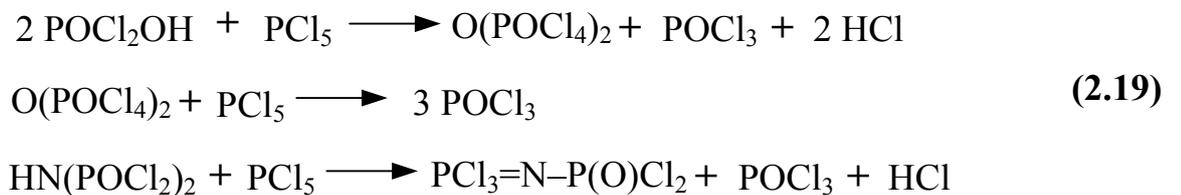


Рисунок 23 – ^{31}P ЯМР-спектры соли $[\text{PCl}_3=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$, полученной взаимодействием PCl_5 и ГМДС в соотношении 9:4 и последующим частичным гидролизом (а) и свежеперегнанного трихлорфосфазодихлорфосфонил (б)

Как видно из представленного уравнения, гидролиз приводит к разрушению ионной пары с образованием молекулы оксихлорида фосфора. Таким образом, сигнал в области 4 м.д., относится к POCl_3 , который наряду с вышеуказанным процессом, является также побочным продуктом гидролиза высоко реакционноспособного $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$. Кроме того, POCl_3 образуется в результате протекания других побочных процессов, представленных ниже (схема 2.19):



Система дублетов в областях $\delta_p = -3$ и -11 м.д. характеризует трихлорфосфазодихлорфосфонил (ТХДФ). Для сравнения, на рисунке 23б представлен спектр ТХДФ, полученного по известной методике [97] взаимодействием PCl_5 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и перегнанного под вакуумом.

Отсутствие в спектре сигналов побочных продуктов гидролиза ТХДФ указывает на меньшую реакционную способность фосфонилла по сравнению с фосфазеновой солью. Кроме того, согласно литературным источникам [39] и как показано выше (схема 2.19), PCl_5 вступает во взаимодействие с возможными продуктами частичного гидролиза ТХДФ – POCl_2OH , $\text{O}(\text{POCl}_4)_2$ и $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$, тем самым сокращая число примесей.

Гидролиз следующего представителя гомологического ряда хлорфосфазеновых солей $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_2-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ проводили в растворе ДХМ также при двукратном мольном избытке воды, полученный продукт анализировали методом ^{31}P ЯМР-спектроскопии (рисунок 24).

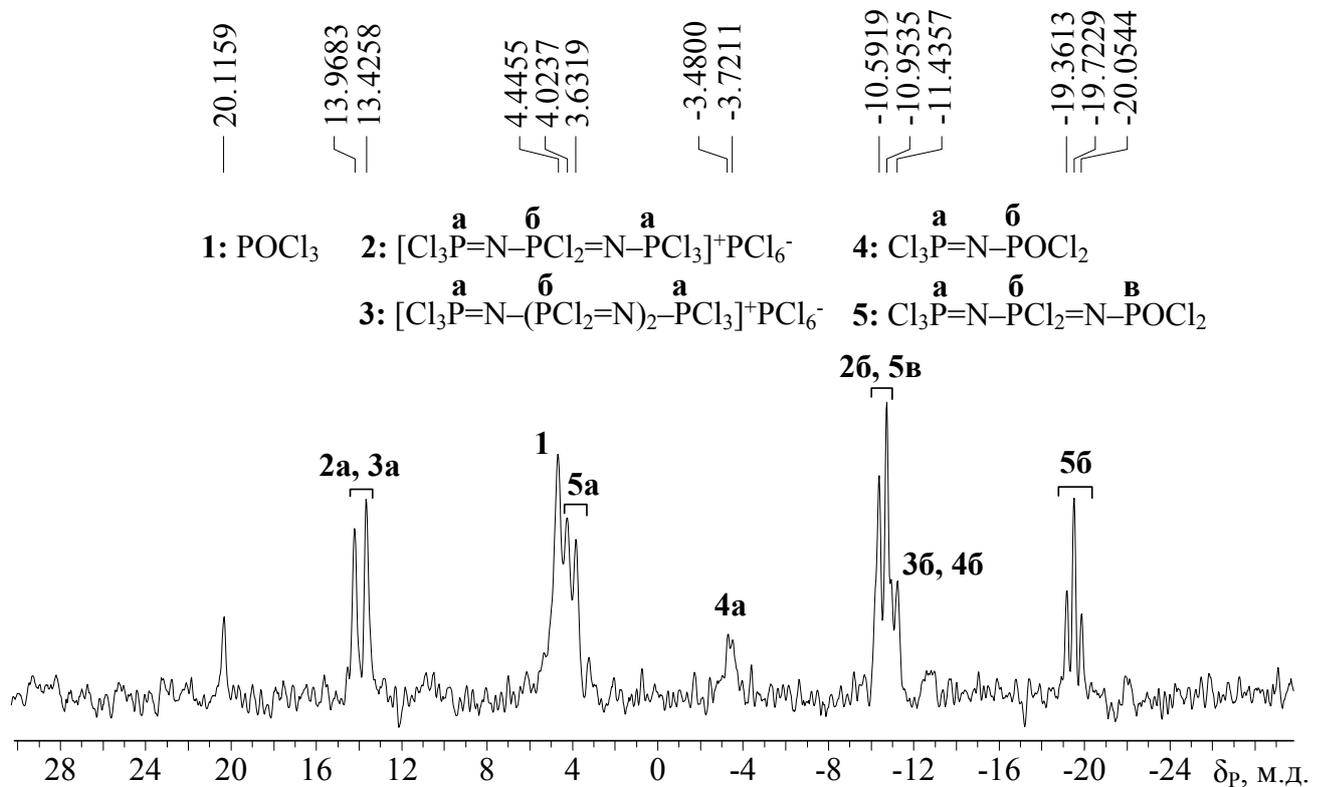


Рисунок 24 – ^{31}P ЯМР-спектр продукта частичного гидролиза фосфазеновой соли $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$, полученной взаимодействием PCl_5 и ГМДС в соотношении 3:2

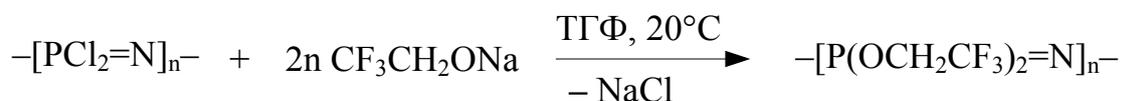
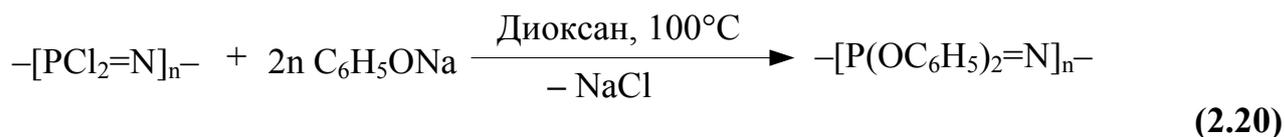
В ^{31}P ЯМР-спектре итоговой смеси наряду с характерными сигналами ТХДФ присутствуют пики в областях $\delta_p = 3,8$, $-19,7$ и $-10,8$ м.д. отвечающие атомам фосфора в составе групп $\text{Cl}_3\text{P=}$, $-\text{PCl}_2=$ и $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, соответственно, удлинённого фосфонилла $\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_2-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$. Аналогично частичному гидролизу низшего гомолога, в результате взаимодействия ионного комплекса $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_2-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ с водой наблюдается образование значительного количества побочного POCl_3 , о чем свидетельствует интенсивный синглетный сигнал в области 4 м.д.

В целом, простота реакции, преимущественное образование целевых фосфазофосфониллов, а также отсутствие побочных продуктов более глубокого гидролиза позволяют рассматривать реакцию частичного гидролиза линейных хлорфосфазеновых комплексов как альтернативный метод синтеза хлорфосфазофосфониллов с регулируемой длиной цепи.

2.2.3 Органозамещенные олигофосфазены

С целью получения стабильных соединений, устойчивых к действию влаги воздуха, а также для получения модельных алкокси- и арилоксипроизводных олигофосфазенов исследовали 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 олигохлорфосфазена было выбрано соединение с расчетной степенью полимеризации $n = 5$.

Синтез органозамещенных продуктов осуществляли взаимодействием олигохлорфосфазена с натриевой солью соответствующего гидроксипроизводного в растворителе (схема 2.20), при этом фенолят и трифторэтилат предварительно получали взаимодействием натрия с фенолом и 2,2,2-трифторэтанолом (ТФЭ).



Для достижения максимального замещения атомов хлора в молекуле олигохлорфосфазена на фенильные радикалы фенолят натрия брали в трехкратном избытке из расчета на 1 атом хлора, в том числе в составе противоиона. Процесс вели в среде диоксана при температуре кипения растворителя. Полученные продукты очищали путем многократной промывки реакционной смеси в делительной воронке последовательно 3%-ным водным раствором NaOH, концентрированным раствором соды и дистиллированной водой до нейтральной реакции среды. Полученные продукты охарактеризованы с помощью ^{31}P , ^1H ЯМР спектроскопии (рисунки 25 и 26 соответственно) и MALDI-TOF масс-спектрометрии.

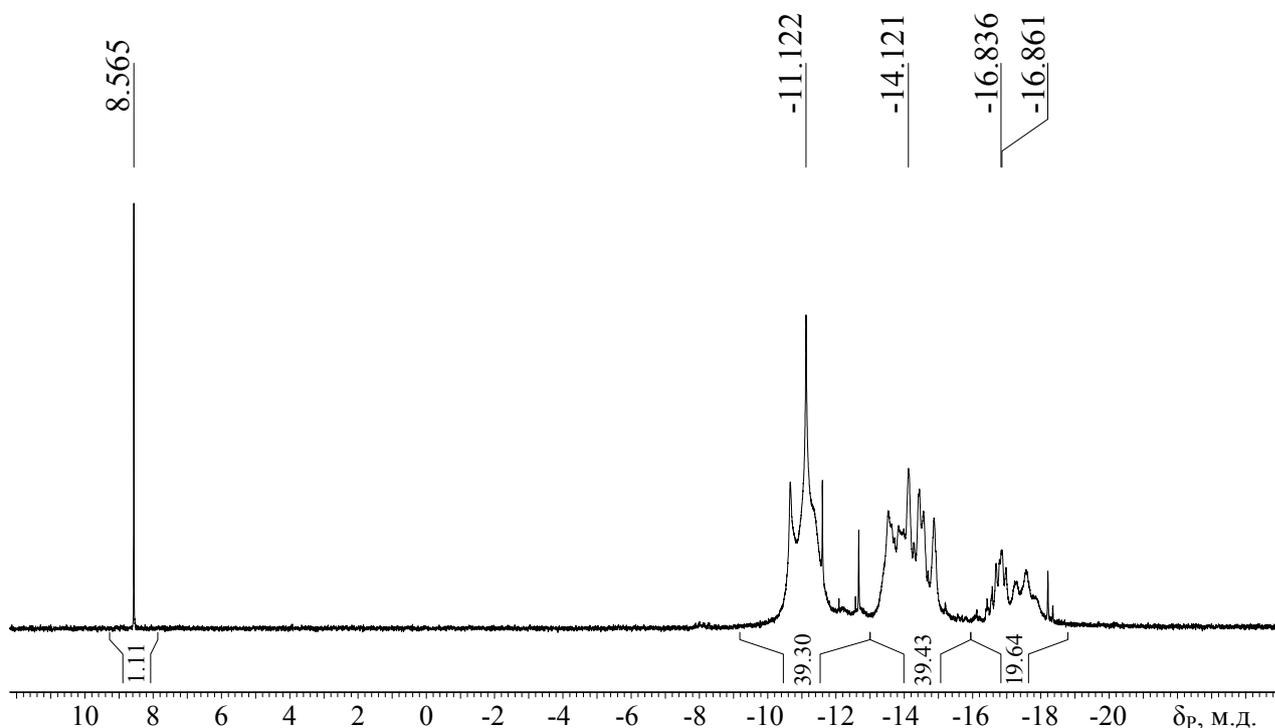


Рисунок 25 – ^{31}P ЯМР-спектр феноксизамещенного олигофосфазена с расчетной степенью полимеризации $n = 5$

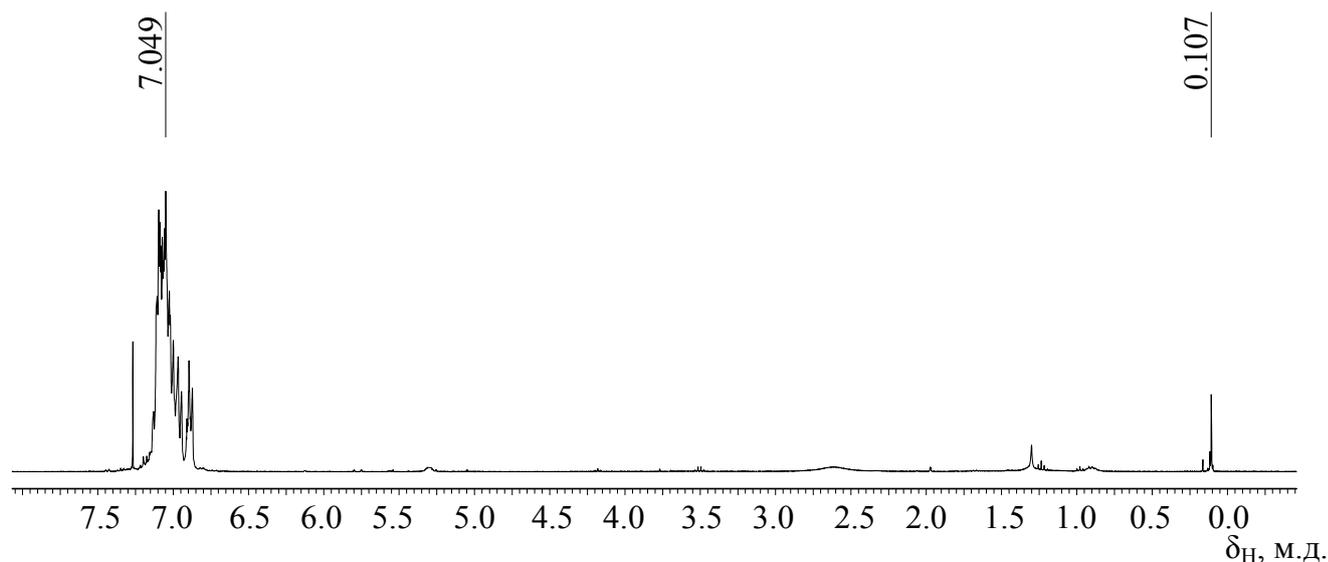


Рисунок 26 – ^1H ЯМР-спектр феноксизамещенного олигофосфазена с расчетной степенью полимеризации $n = 5$

ЯМР-спектры фенольного производного свидетельствуют о полноте протекания реакции замещения. Интегральные интенсивности уширенных сигналов в областях -11, -14 и -17 м.д. в ^{31}P ЯМР-спектре относятся друг к другу как 2:2:1 и характеризуют концевое, предконцевое и центральное звенья фосфазеновой цепи соответственно. Синглет в области 8,5 м.д. характеризует побочный гексафеноксициклотрифосфазен, содержание которого не превышает 1%.

Сигналы в ^1H ЯМР-спектре в областях 0 и 7,2 м.д. относятся соответственно к тетраметилсилану (ТМС) и хлороформу, содержащимся в CDCl_3 . Сигнал в области 7 м.д. характеризует протоны в составе ароматического кольца фенольного радикала.

Уширение сигналов, как в ^{31}P , так и в ^1H спектрах обусловлено присутствием в составе олигомера молекул с различной длиной цепи.

MALDI-TOF масс-спектр (рисунок 27) полученного олигофеноксифосфазена подтвердил наличие в продукте соединений с различными молекулярными массами. Принимая во внимание схожесть химического строения гомологов, по данным масс-спектра можно говорить и о количественном составе итогового

продукта. Таким образом, распределение по количеству образующихся цепей носит нормальный характер.

По данным MALDI-TOF масс-спектрометрии было также установлено, что полученные в результате замещения соединения имеют концевую фосфонильную группу, которая, вероятно, образуется по известному механизму (схема 2.21):

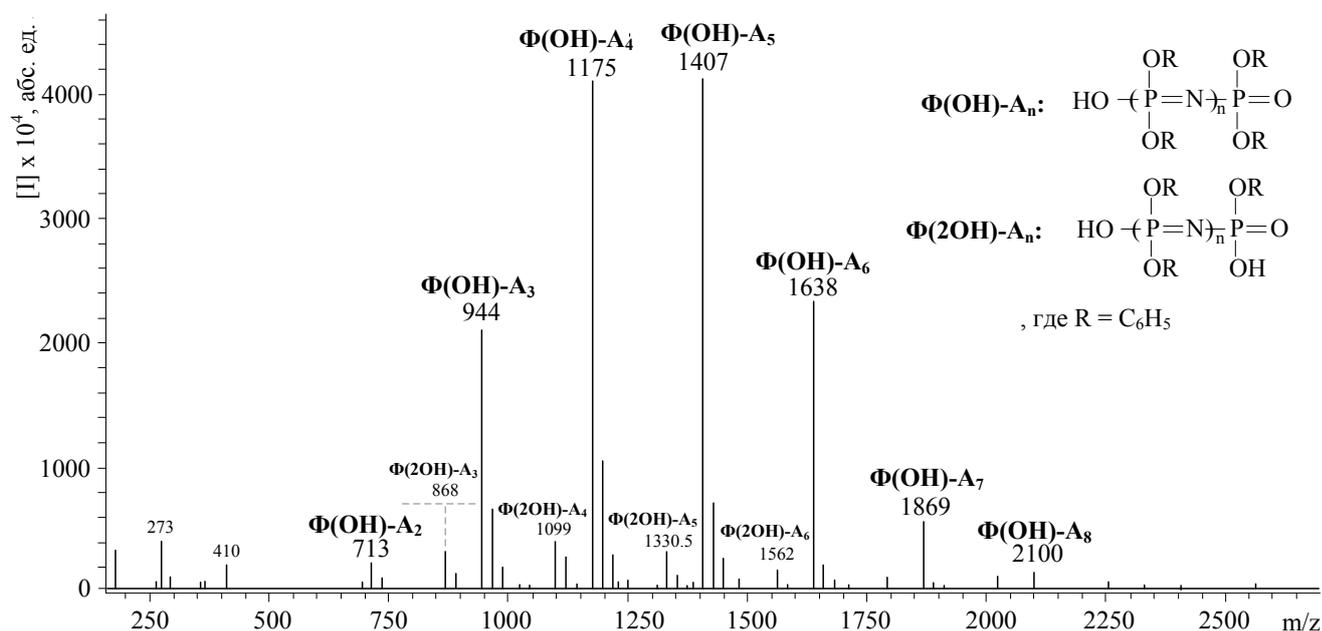
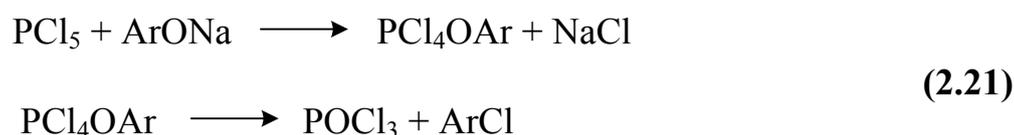
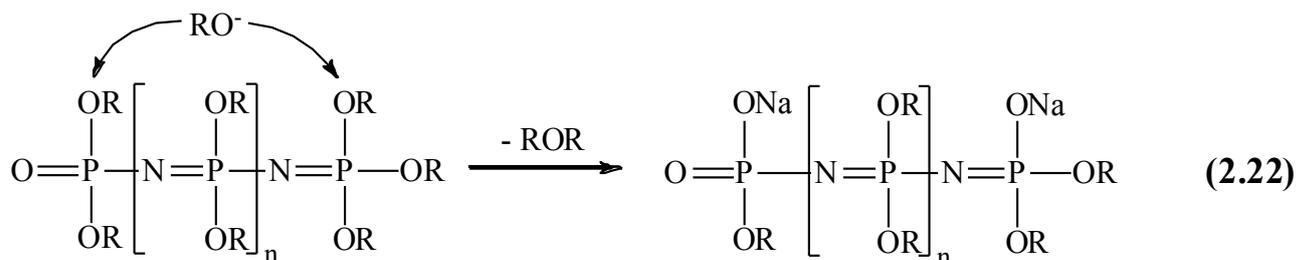


Рисунок 27 – MALDI-TOF масс-спектр феноксизамещенного олигофосфазена с расчетной степенью полимеризации $n = 5$

Было также обнаружено, что полученные продукты, как правило, содержат одну OH группу, реже две. Присутствие гидроксигрупп во всех образцах подтверждает предположение Allcock о протекании побочной реакции атакующего агента с α -углеродными атомами органооксигрупп, преимущественно концевых, с отщеплением побочного эфира ROR и образованием фрагментов $-\text{O}^-\text{Na}^+$ (схема 2.22):



Последующее замещение атома Na на водород на стадии очистки соединения приводит к образованию групп $-\text{N}=\text{P}-\text{OH}$, которые находятся в имид-амидном таутамерном равновесии с фосфориламидной формой $-\text{NH}-\text{P}=\text{O}$.

Таким образом, указанная особенность открывает возможности для синтеза различных органозамещенных линейных фосфазеновых дифосфилов с различной длиной цепи, которые, как известно, способны образовывать комплексы с редкоземельными металлами и представляются перспективными для их применения в качестве эффективных экстрагентов, что будет показано в разделе 2.4.

Замещение атомов хлора на трифторэтоксифрагменты осуществляли в соответствии с методикой, предложенной Тур [132] для синтеза полибис(трифторэтоксифосфазена). С целью достижения 100%-ного замещения и получения дифосфонильной формы соединений, синтез проводили в присутствии 4 молей трифторэтилата натрия и 4 молей 2,2,2-трифторэтанола в расчёте на повторяющееся звено олигомера в среде ТГФ при комнатной температуре. Согласно исследованиям, проведенным Тур, наличие в реакционной смеси ТФЭ способствует уменьшению вероятности гидролиза хлорфосфазена.

Полученный продукт выделяли аналогично феноксипроизводному и анализировали с помощью ^{31}P , ^1H ЯМР спектроскопии (рисунок 28) и MALDI-TOF масс-спектрометрии.

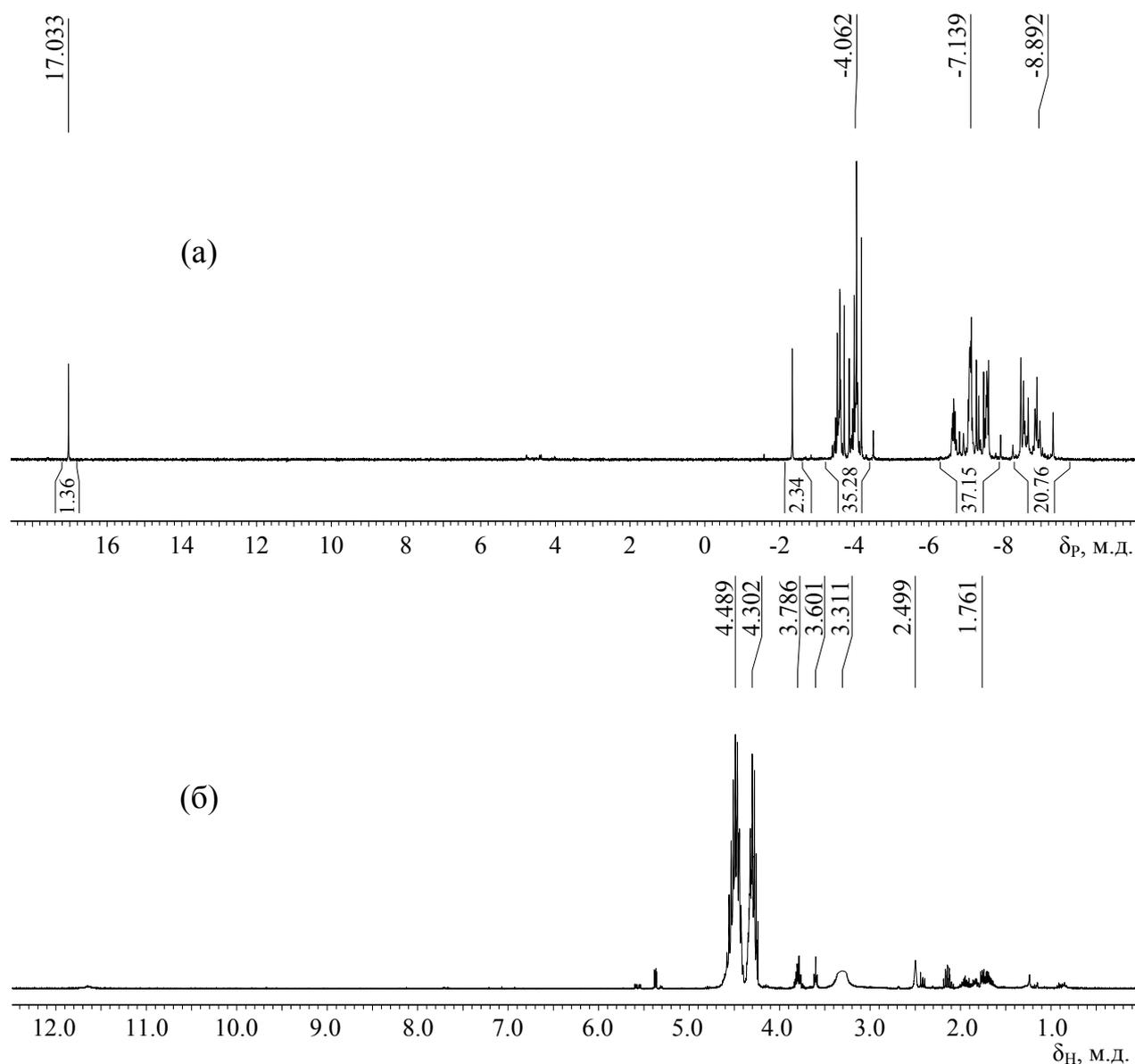


Рисунок 28 – ^{31}P (а) и ^1H (б) ЯМР-спектры трифторэтоксизамещенного олигофосфазена с расчетной степенью полимеризации $n = 5$. Спектры сняты в среде дейтерированного диметилсульфоксида.

Данные ^{31}P ЯМР спектроскопии хорошо соотносятся с результатами, полученными при замещении атомов хлора на фенокси- радикалы. Так, в спектре присутствуют 3 широких набора сигналов в областях -4, -7 и -9 м.д., отношение интегральных интенсивностей которых близко к 2:2:1. Данные сигналы, по аналогии со спектром, представленным на рисунке 25, характеризуют концевую, предконцевую и центральную группы фосфазеновой цепи. Синглет в области 17

м.д. относится к продукту полного замещения ГХФ – гекса(трифторэтокси)циклотрифосфазену.

Данные масс-спектрометрии (рисунок 29) подтверждают сведения о молекулярной массе олигомера, показав наличие в его составе цепей с распределением числа звеньев от 2 до 8 и средним значением степени полимеризации $n = 5$.

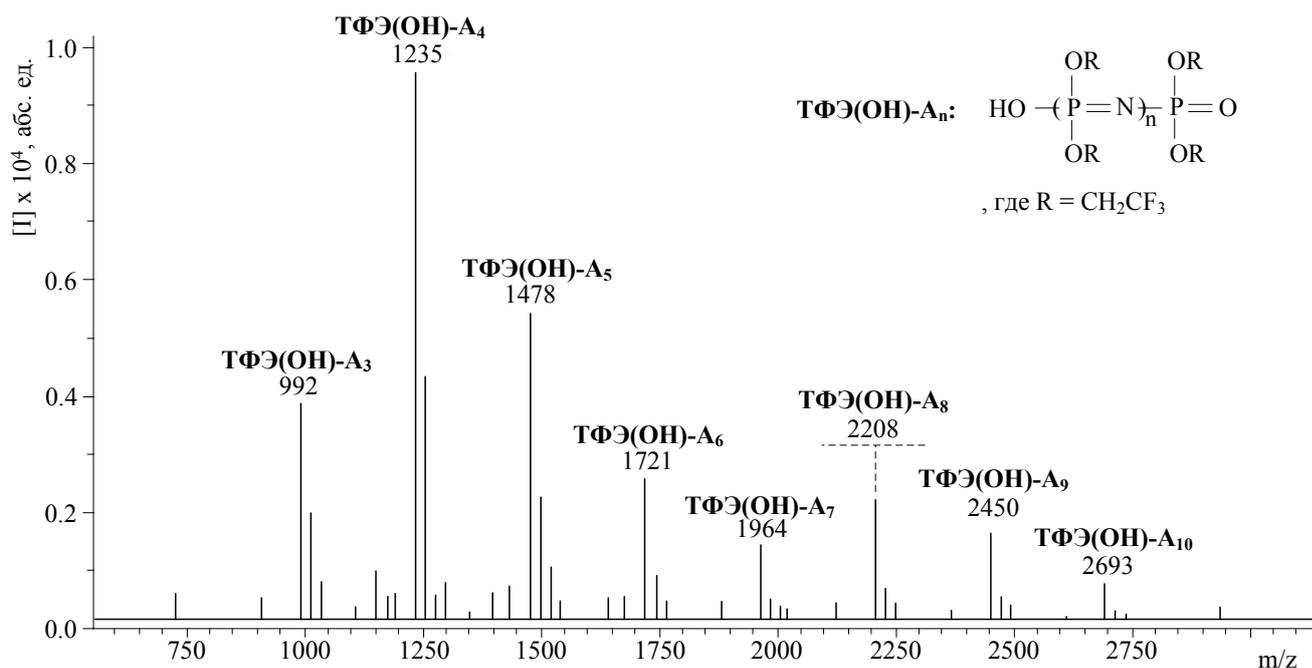


Рисунок 29 – MALDI-TOF масс-спектры трифторэтоксизамещенного олигофосфазена с расчетной степенью полимеризации $n = 5$

Согласуемость результатов для двух синтезированных органических производных свидетельствуют о хорошей воспроизводимости синтеза и о возможности применения данного подхода для получения широкого спектра олигоорганопосфазенов различного строения.

2.2.4 Высокомолекулярные полифосфазены

Взаимодействие PCl_5 с избытком ГМДС в мольных соотношениях близких к 1:1,33... согласно уравнению, представленному на схеме 2.12, приводит к образованию высокомолекулярных линейных хлорфосфазенов.

Синтез полидихлорфосфазенов осуществляли в среде ДХМ при различных соотношениях исходных реагентов (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Влияние соотношения исходных реагентов на ММ получаемых 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, исходя из соотношения интегральных интенсивностей сигналов атомов фосфора в концевых и центральных звеньях цепи в ^{31}P ЯМР-спектрах полимеров

После завершения процесса, продукт отфильтровывали, а растворитель и побочные летучие соединения отгоняли. На рисунке 30 представлены ^{31}P ЯМР-спектры ПДХФ, полученных при мольных соотношениях исходных PCl_5 и $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ равных 1:1,25 (I), 1:1,30 (II) и 1:1,33 (III), соответственно.

Единственным побочным продуктом реакции во всех случаях являлся ГХФ, синглетный сигнал которого наблюдается в области 19,9 м.д. Интенсивность сигнала заметно растет по мере увеличения избытка ГМДС, что обусловлено ростом вероятности протекания побочной реакции циклизации растущей полимерной цепи в условиях большего избытка силазана. Следует отметить, что тример может быть удален путем его возгонки из реакционной смеси под высоким вакуумом.

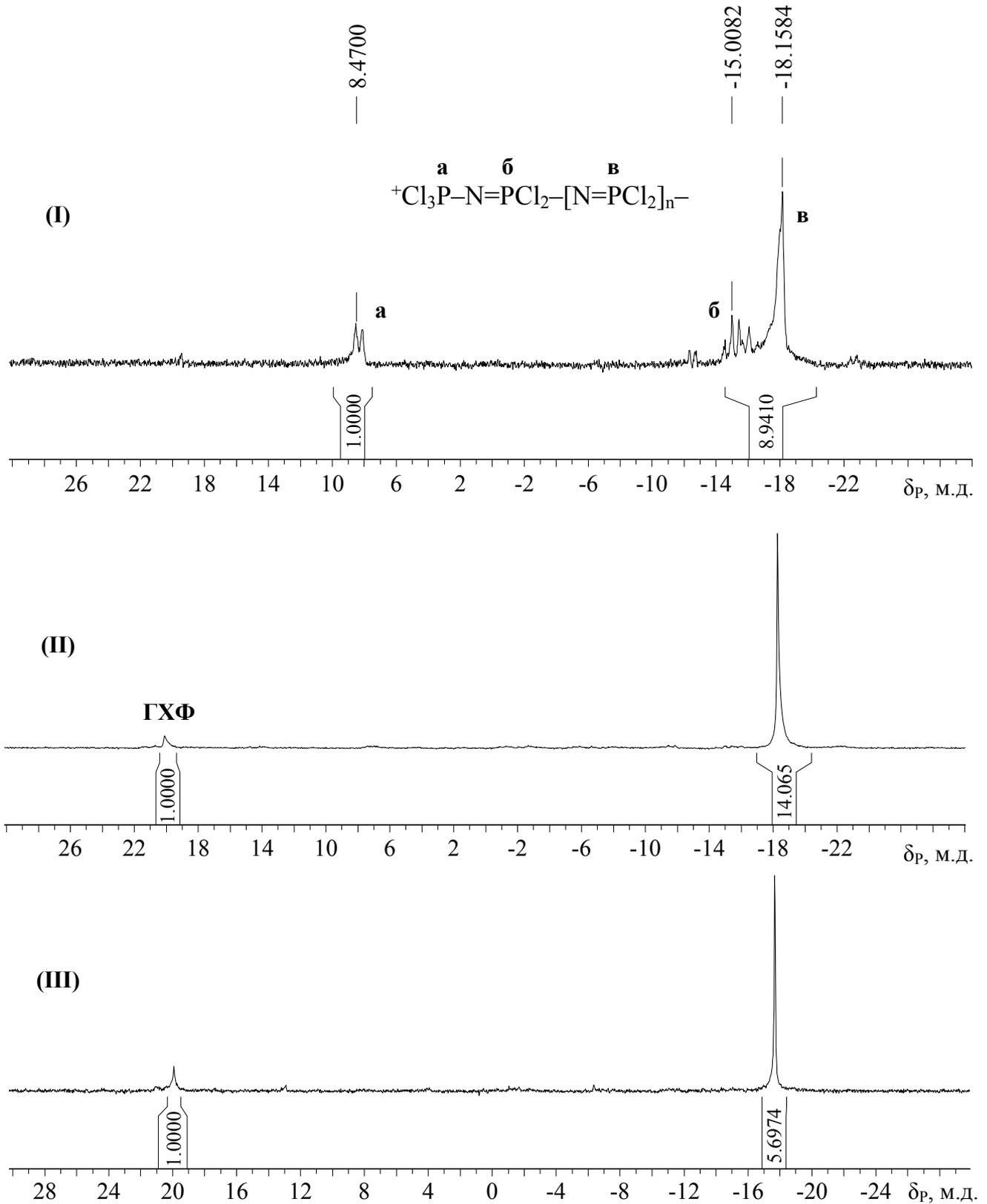


Рисунок 30 – ^{31}P ЯМР-спектры полидихлорфосфазенов, полученных взаимодействием PCl_5 и ГМДС в мольных соотношениях 1:1,25 (I), 1:1,30 (II) и 1:1,33 (III)

Из представленных спектров видно, что для более низкомолекулярных продуктов характерно присутствие сигналов концевых и предконцевых звеньев фосфазеновой цепи, исходя из интегральной интенсивности которых можно провести предварительную оценку ММ ПДХФ.

Замещением атомов хлора в полученных полимерах на трифторэтокси- и фенокси- группы получены соответствующие полиорганофосфазены и проведен их анализ методами ^{31}P и ^1H ЯМР-спектроскопии. Так, в ^{31}P ЯМР-спектре (рисунок 31а) полибис(трифторэтокси)фосфазена (ПТФЭФ) обнаруживается характерный синглет целевого соединения в области $\delta_{\text{P}} = -7,8$ м.д. Сигнал в области 17,3 м.д. отвечает побочному гекса(трифторэтокси)циклотрифосфазену.

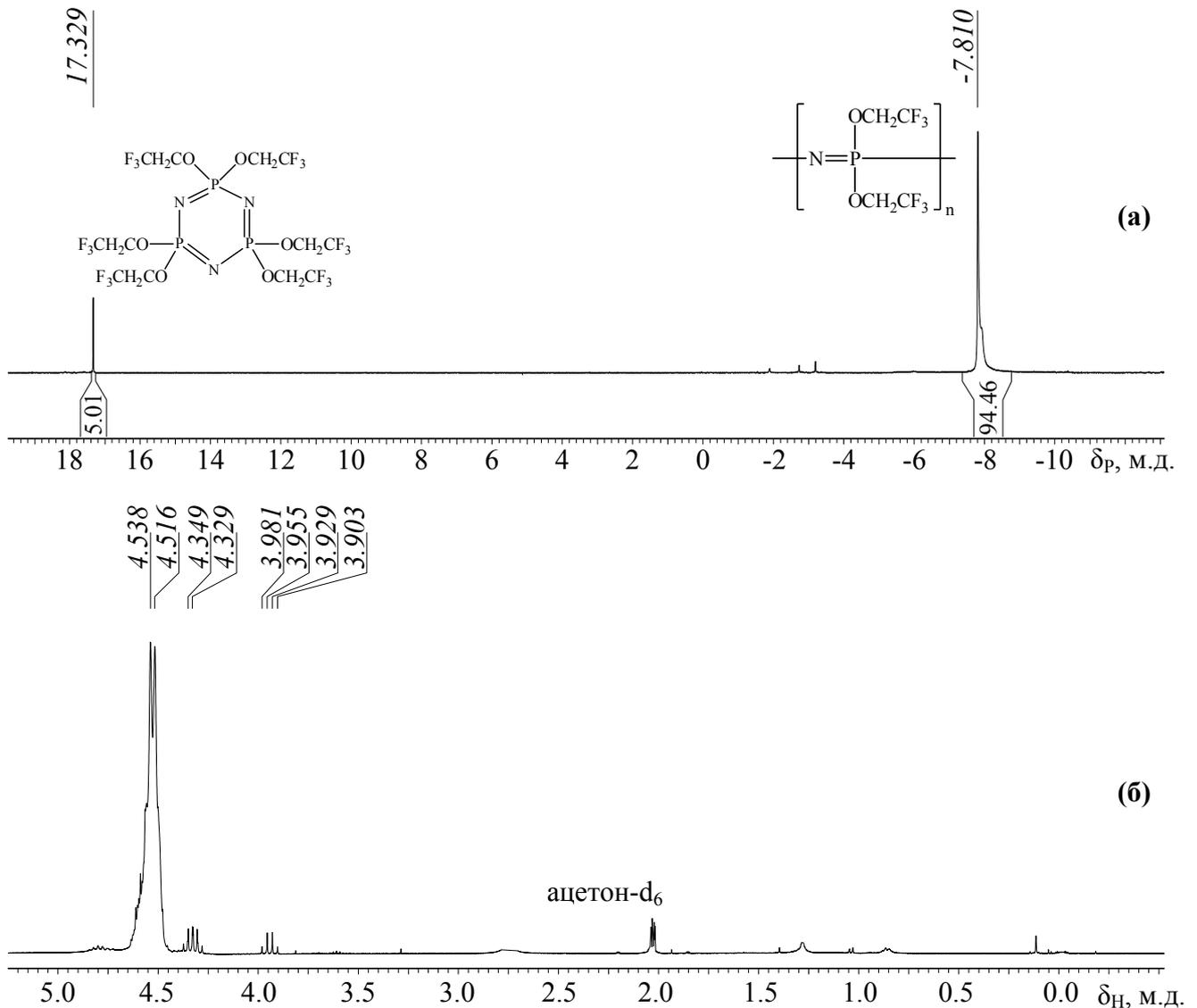


Рисунок 31 – ^{31}P (а) и ^1H (б) ЯМР-спектры полибис(трифторэтокси)фосфазена

Данные ^1H ЯМР-спектроскопии (рисунок 31б) подтверждают строение органического заместителя в составе фосфазенов.

^{31}P и ^1H ЯМР-спектры (рисунок 32) полибис(фенокси)фосфазена (ПФФ) имеют аналогичный вид и указывают на наличие в системе, кроме целевого полимера, примеси продукта полного замещения ГХФ, содержание которого не превышает 5% масс.

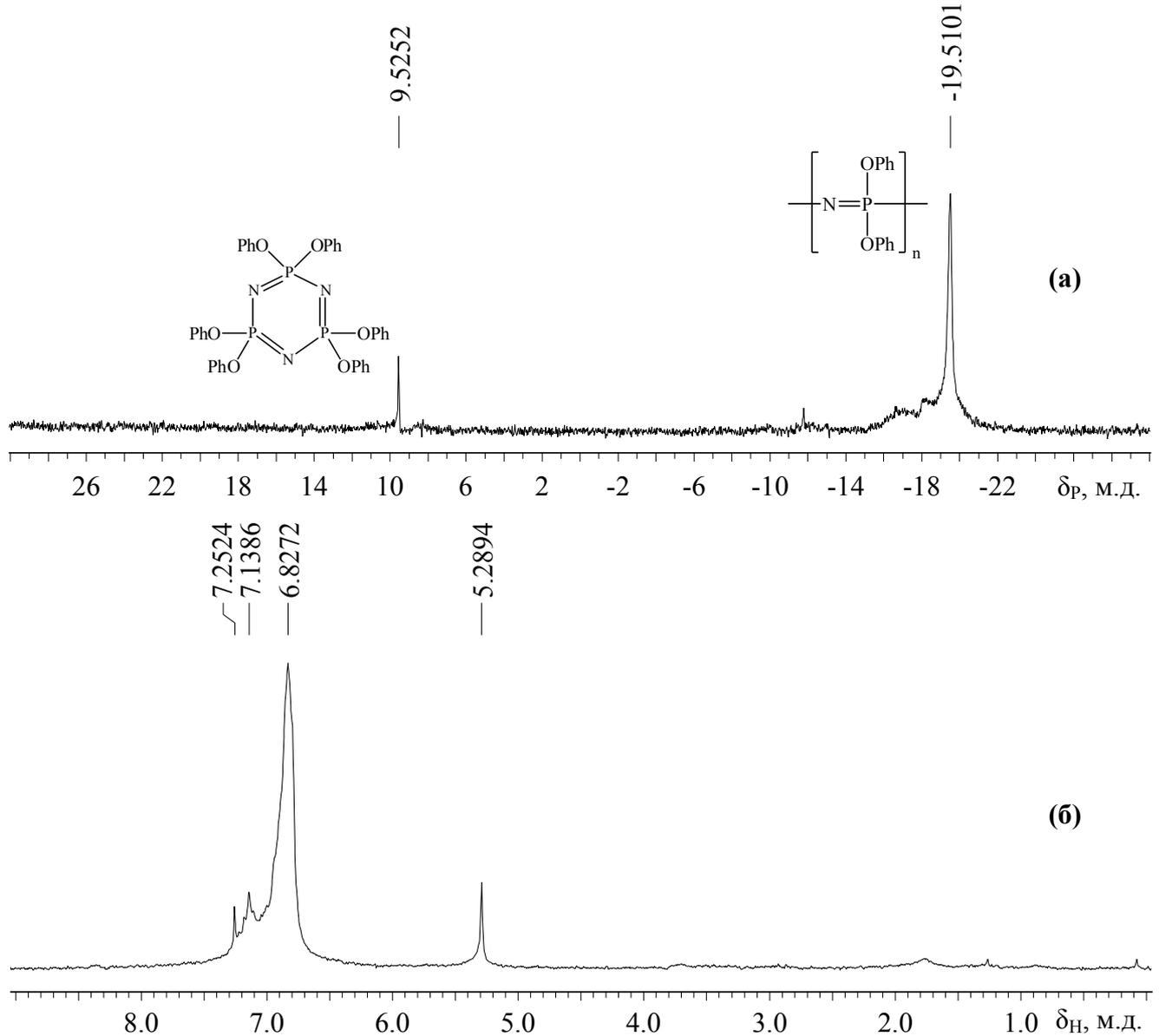


Рисунок 32 – ^{31}P (а) и ^1H (б) ЯМР-спектры полибис(фенокси)фосфазена

Анализ полученных соединений с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ) и детектирования веществ методом статического

светорассеяния позволил установить истинные молекулярно-массовые характеристики полимеров.

На рисунке 33 представлены хроматограммы образцов ПФФ, полученных замещением атомов хлора на феноксильные радикалы в составе полимеров, синтезированных взаимодействием PCl_5 и ГМДС в соотношении 1:1,25 (а) и 1:1,33 (б).

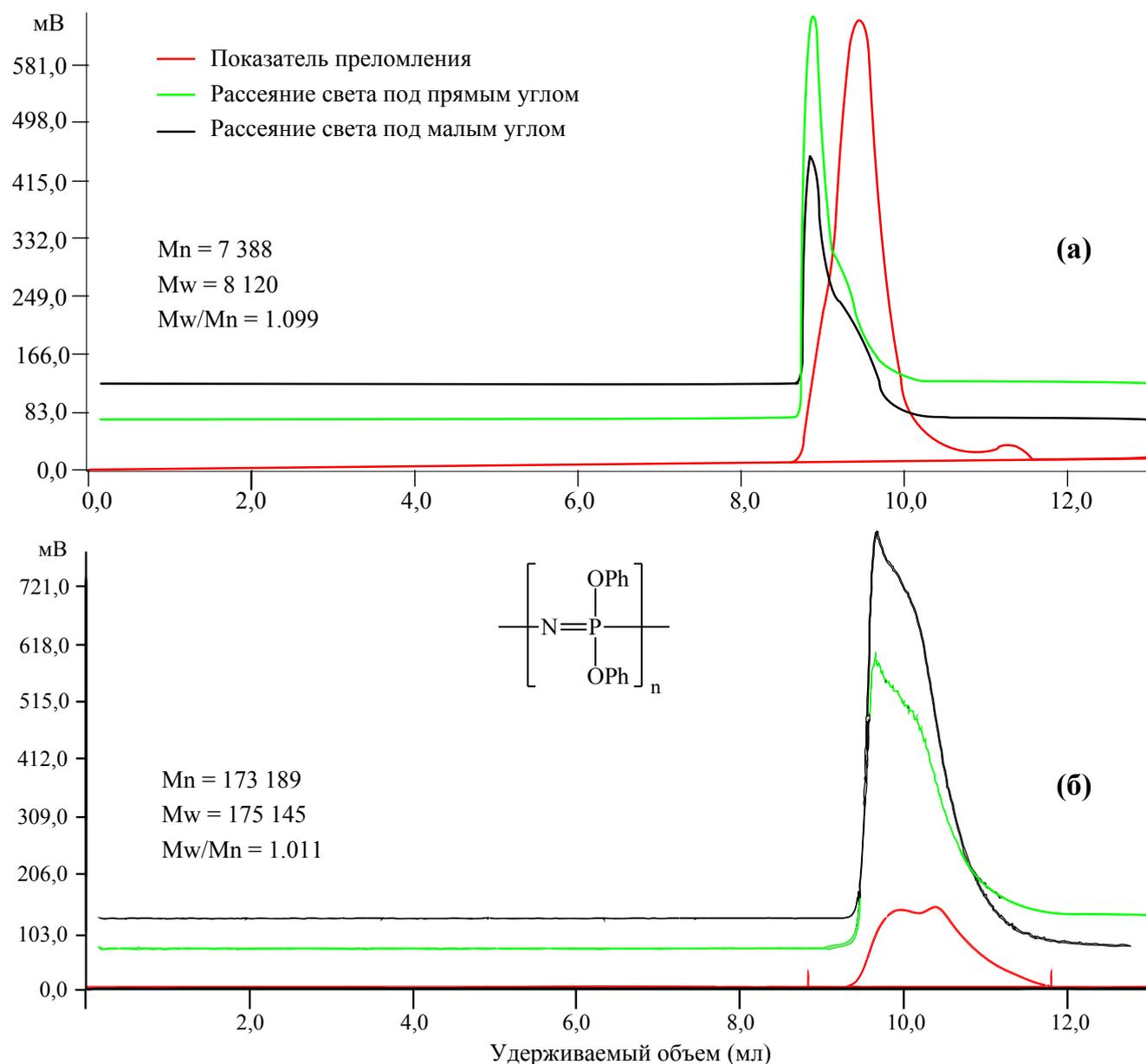


Рисунок 33 – Кривые ГПХ фенокси-замещенных производных полидихлорфосфазенов, полученных взаимодействием PCl_5 и ГМДС в мольном соотношении 1:1,25 (а) и 1:1,33 (б)

Расчетные значения молекулярных масс для указанных образцов составляют 7 256 и 184 664 г/моль, соответственно. Как видно из представленных кривых ГПХ, найденные истинные значения ММ весьма точно совпадают с теоретически рассчитанными, как для полифосфазена с невысокой ММ, так и для высокомолекулярного полимера. ППД для обоих образцов не превышает 1,1.

На примере ПТФЭФ с расчетной ММ равной $194,2 \times 10^3$ г/моль были исследованы термофизические свойства получаемых полифосфазенов. Определение указанных характеристик проводили с использованием методов термогравиметрического анализа (ТГА) (рисунок 34) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рисунок 35).

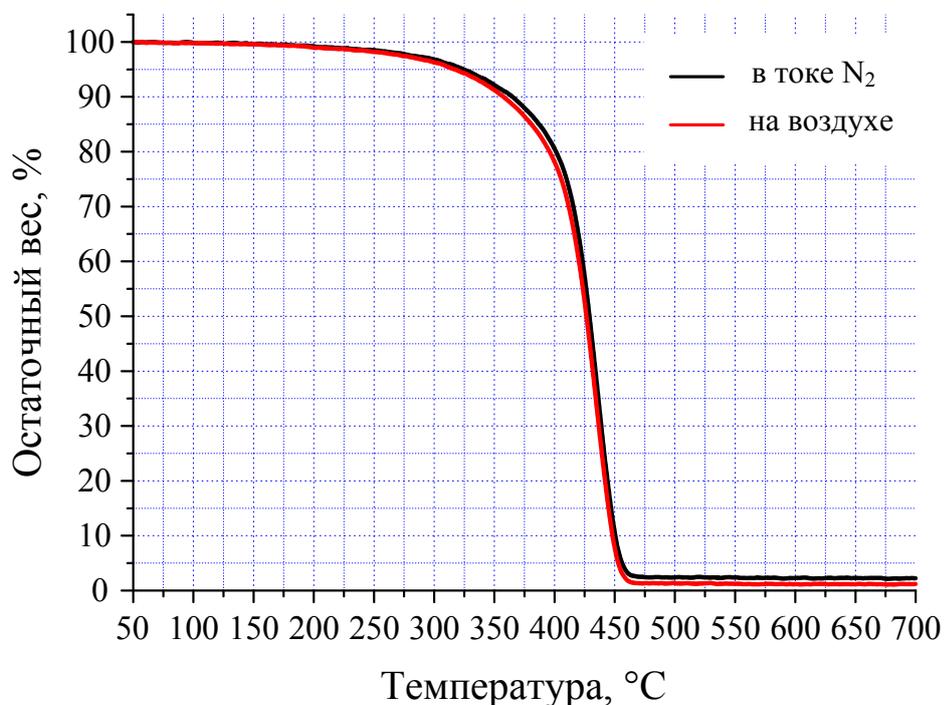


Рисунок 34 – Кривая ТГА трифторэтоксипроизводного полидихлорфосфазена, полученного взаимодействием PCl₅ и ГМДС в мольном соотношении 1:1,33

Данные ТГА указывают на высокую термическую стабильность полученного ПТФЭФ, потеря 5% масс. наблюдается при 325°C. Кривые, полученные в токе азота и на воздухе идентичны.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой чистоте и бездефектности структуры итогового полиорганоксифосфазена.

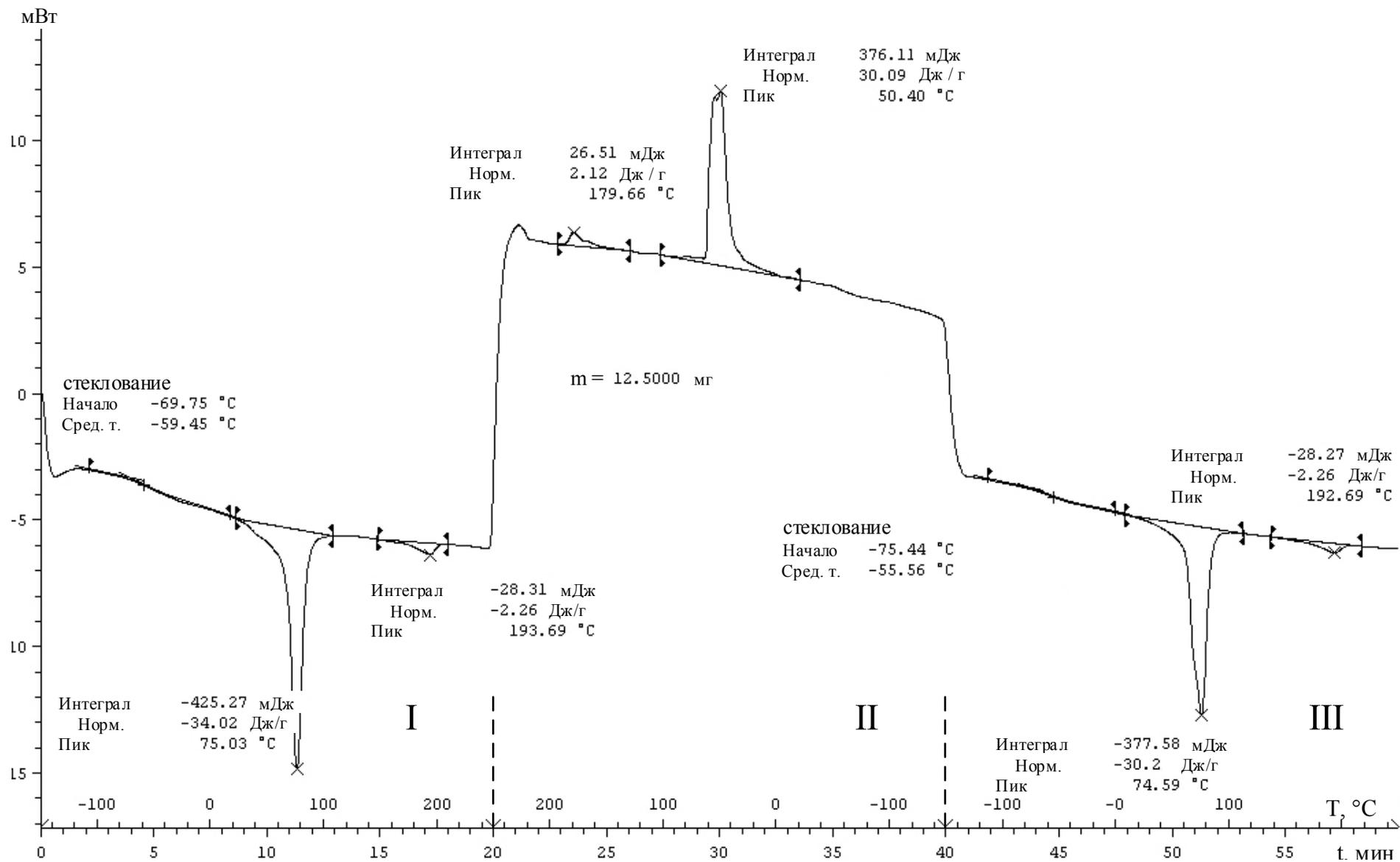


Рисунок 35 – Кривая ДСК для полибис(трифторэтоксифосфазена с расчетной $M_n = 194.2 \times 10^3$ г/моль. I и III - нагревание от -125 до 225°C , II – охлаждение от 225 до -125°C .

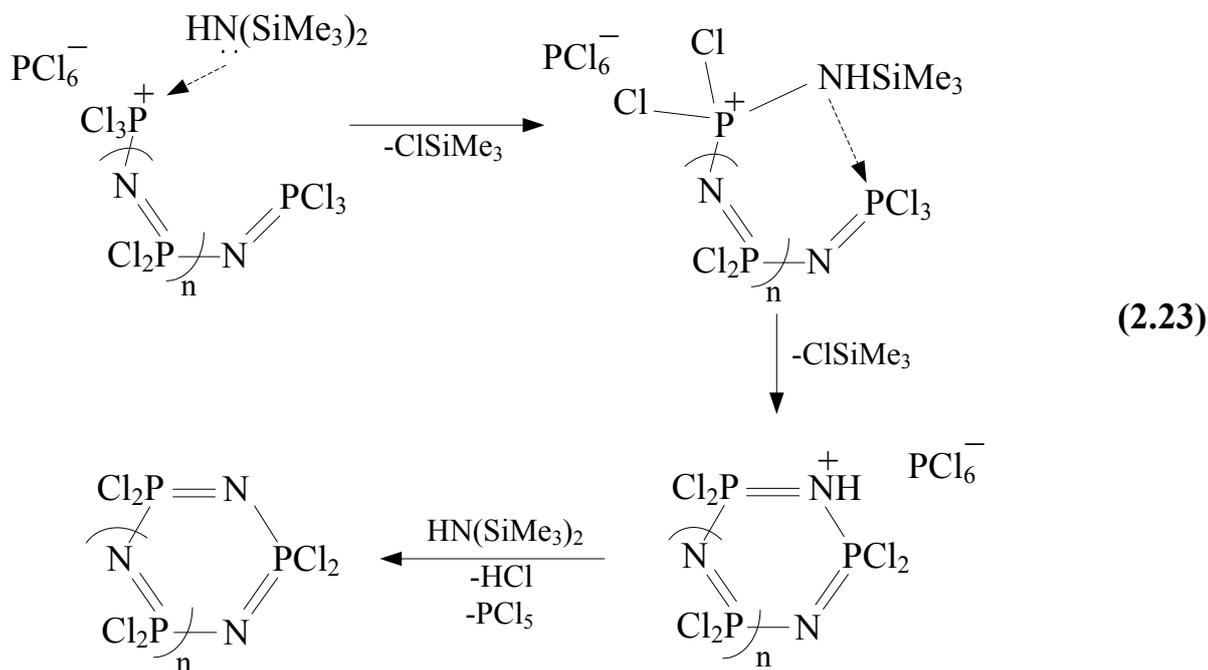
По результатам ДСК установлено, что исследуемый ПТФЭФ имеет температуру стеклования $T_{ст} = -65^{\circ}\text{C}$, температуру перехода в мезоморфное состояние $T_1 = 75^{\circ}\text{C}$ и температуру перехода в изотропный расплав $T_{пл} = 220^{\circ}\text{C}$. Полученные данные хорошо согласуются со сведениями из литературы.

Результаты всех проведенных аналитических исследований позволяют заключить, что разработанный метод одностадийного получения линейных хлорфосфазенов взаимодействием PCl_5 и ГМДС является перспективным для синтеза полимеров с регулируемыми умеренными и монодисперсными ММ. Указанный способ позволяет точно регулировать значения ММ в широком диапазоне, а получаемые полифосфазены характеризуются ППД $\approx 1,1$.

2.3 Циклизация фосфазеновых цепей $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n\text{-PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ как способ синтеза циклических фосфазенов с регулируемым числом звеньев

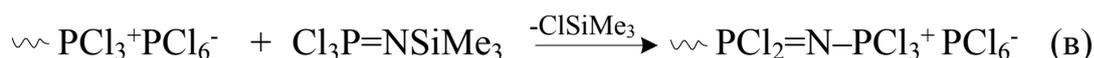
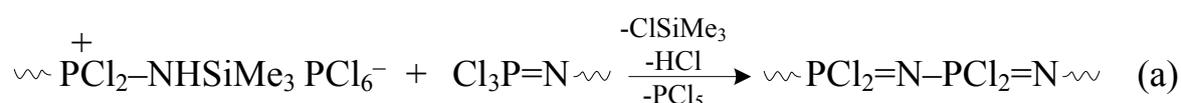
Получение линейных олигомеров с регулируемой длиной цепи открывает возможность синтеза циклофосфазенов с заданным размером кольца.

Циклические продукты получали последовательными синтезом олигохлорфосфазенов с различной степенью полимеризации и их циклизацией под действием дополнительно вводимого количества ГМДС (схема 2.23).



Как видно из представленной схемы, образование фосфазенового цикла сопровождается увеличением длины цепи на один фрагмент $-\text{PCl}_2=\text{N}-$ за счет включения в состав молекулы атома азота при взаимодействии ГМДС с концевой группой $-\text{PCl}_3$.

Процесс циклизации может сопровождаться рядом побочных взаимодействий, в том числе межмолекулярной сшивкой олигофосфазенов (схема 2.24а), образованием фосфоранимина (схема 2.24б) и увеличением длины молекулы за счет присоединения образовавшегося $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ (схема 2.24в).



Олигомер $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ для дальнейшего синтеза ГХФ по представленному методу получали при соотношении PCl_5 и ГМДС, равном 3:2, что соответствует расчетной степени полимеризации n в схеме 2.23, равной 2.

Контроль за продуктами реакции до (рисунок 36а) и после (рисунок 36б) циклизации осуществляли с помощью ^{31}P ЯМР спектроскопии.

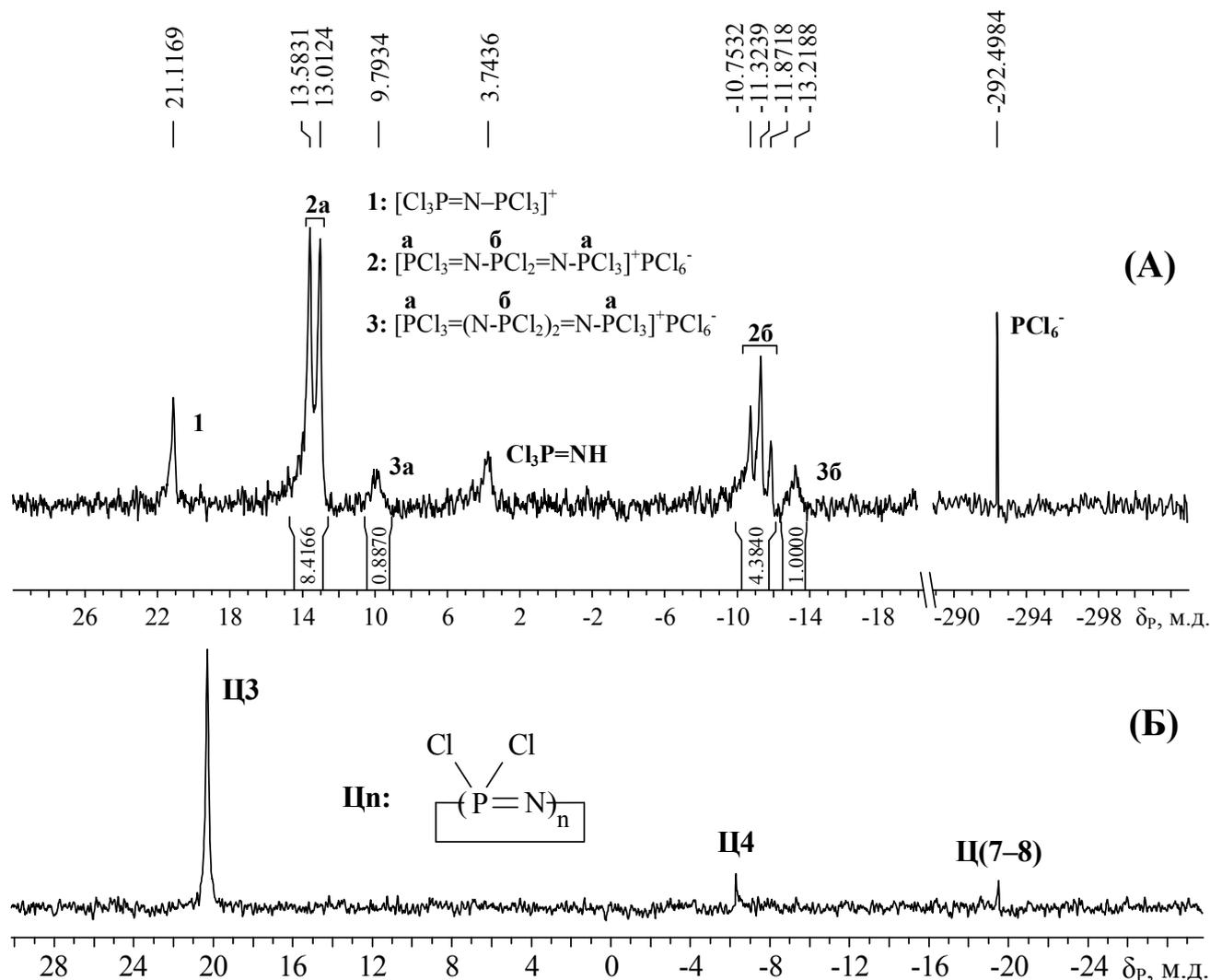


Рисунок 36 – ^{31}P ЯМР спектры олигофосфазенов, полученных одностадийным методом с использованием твердого PCl_5 . Расчетная длина цепи равна 2. (А) – реакционная смесь, полученная реакцией ГМДС с PCl_5 в соотношении 2:3; (Б) – продукт циклизации этой реакционной смеси под действием ГМДС

Как видно из ^{31}P ЯМР спектра циклизация происходит с преимущественным образованием целевого продукта – ГХФ, характерный сигнал которого присутствует в спектре на рисунке 36б в области 20 м.д.

Для получения устойчивого к влаге воздуха соединения, атомы хлора в составе олигохлорфосфазенов заменили на фенокси- группы по фенолятному методу. ^{31}P ЯМР спектр продукта реакции представлен на рисунке 37.

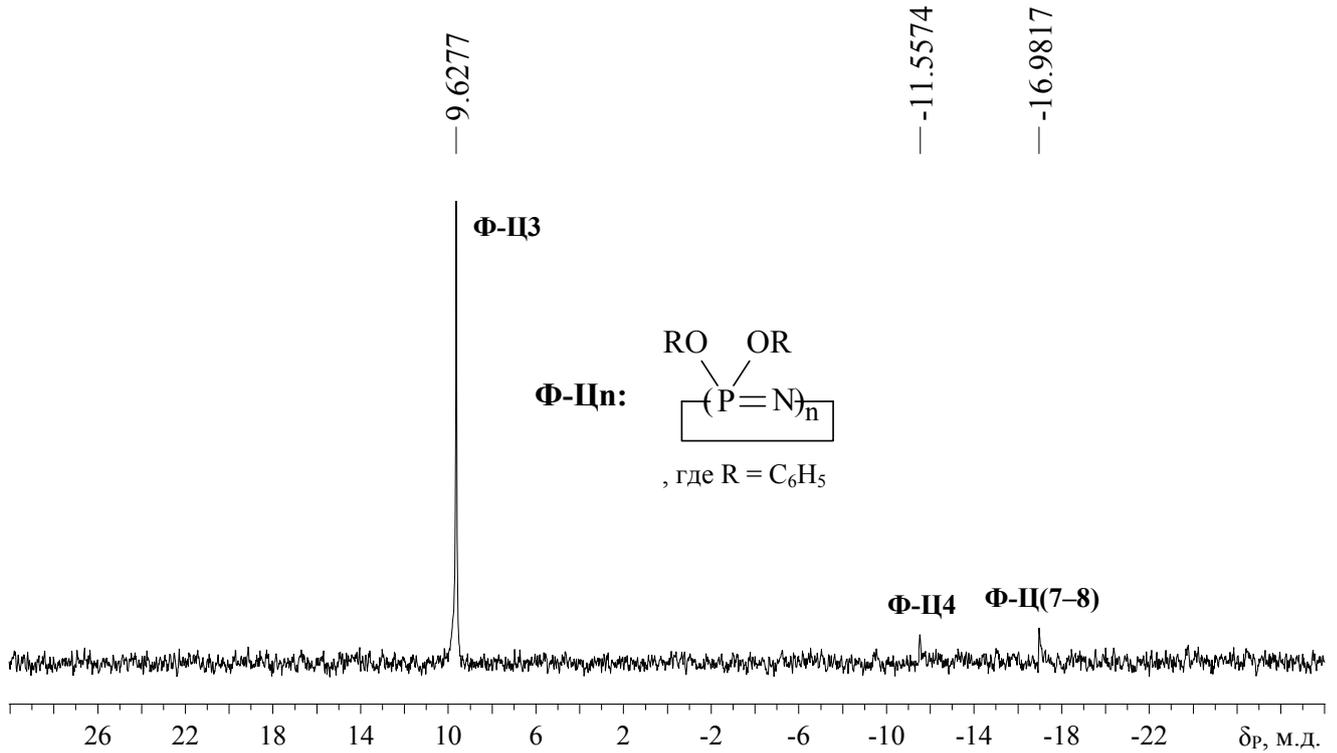


Рисунок 37 – ^{31}P ЯМР спектр продукта замещения атомов хлора на фенокси- группы в составе циклофосфазенов, полученных циклизацией продукта взаимодействия PCl_5 и ГМДС в соотношении 3:2

MALDI-TOF масс-спектр полученного гексафеноксициклотрифосфазена (ГФФ) (рисунок 38) подтверждает почти полное отсутствие побочных продуктов реакции и высокую селективность метода при получении циклического тримера.

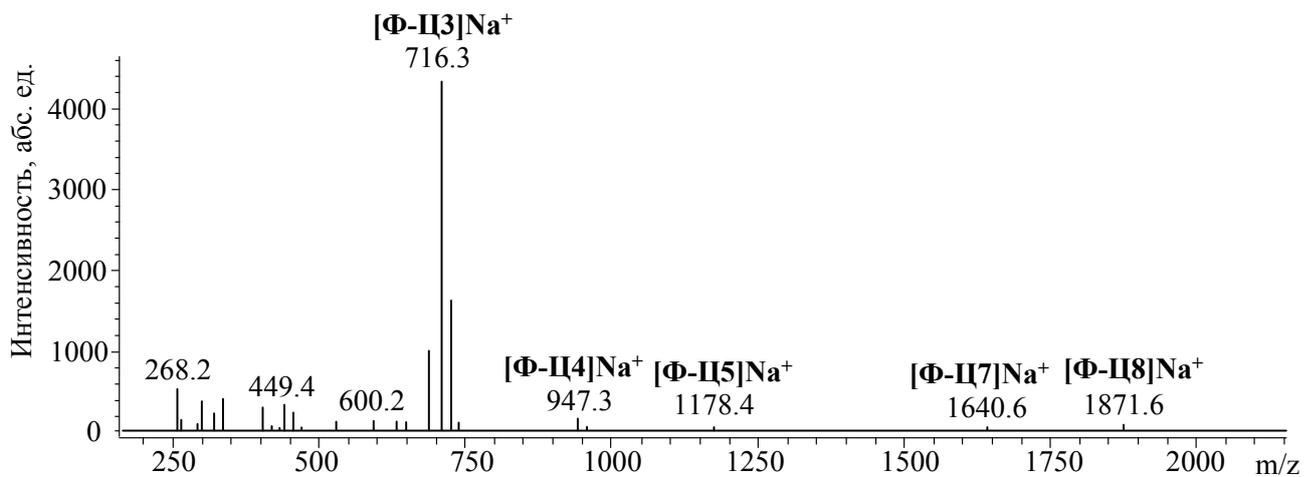


Рисунок 38 – MALDI-TOF масс-спектр феноксипроизводных хлорциклофосфазенов, полученных циклизацией продукта взаимодействия PCl_5 и ГМДС при соотношении 3:2

Интересным представляется тот факт, что в случае проведения реакции циклизации частично гидролизованных олигомеров, в ^{31}P ЯМР спектре которых (рисунок 24) присутствуют сигналы ТХДФ и пентахлордифосфазотрихлорфосфонила, результатом взаимодействия также являются циклические хлорфосфазены, а ^{31}P ЯМР-спектр получаемого продукта практически не отличается от представленного на рисунке 36б.

Для объяснения данного факта приготовили смесь фосфазеновой соли $[\text{PCl}_3=\text{N-PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ и $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N-P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (ТХДФ), при этом гексахлорфосфат трихлорфосфазотрихлорфосфония получали по методике I и соотношении исходных PCl_5 и ГМДС, равном 9:4. ^{31}P ЯМР спектр полученной смеси представлен на рисунке 39.

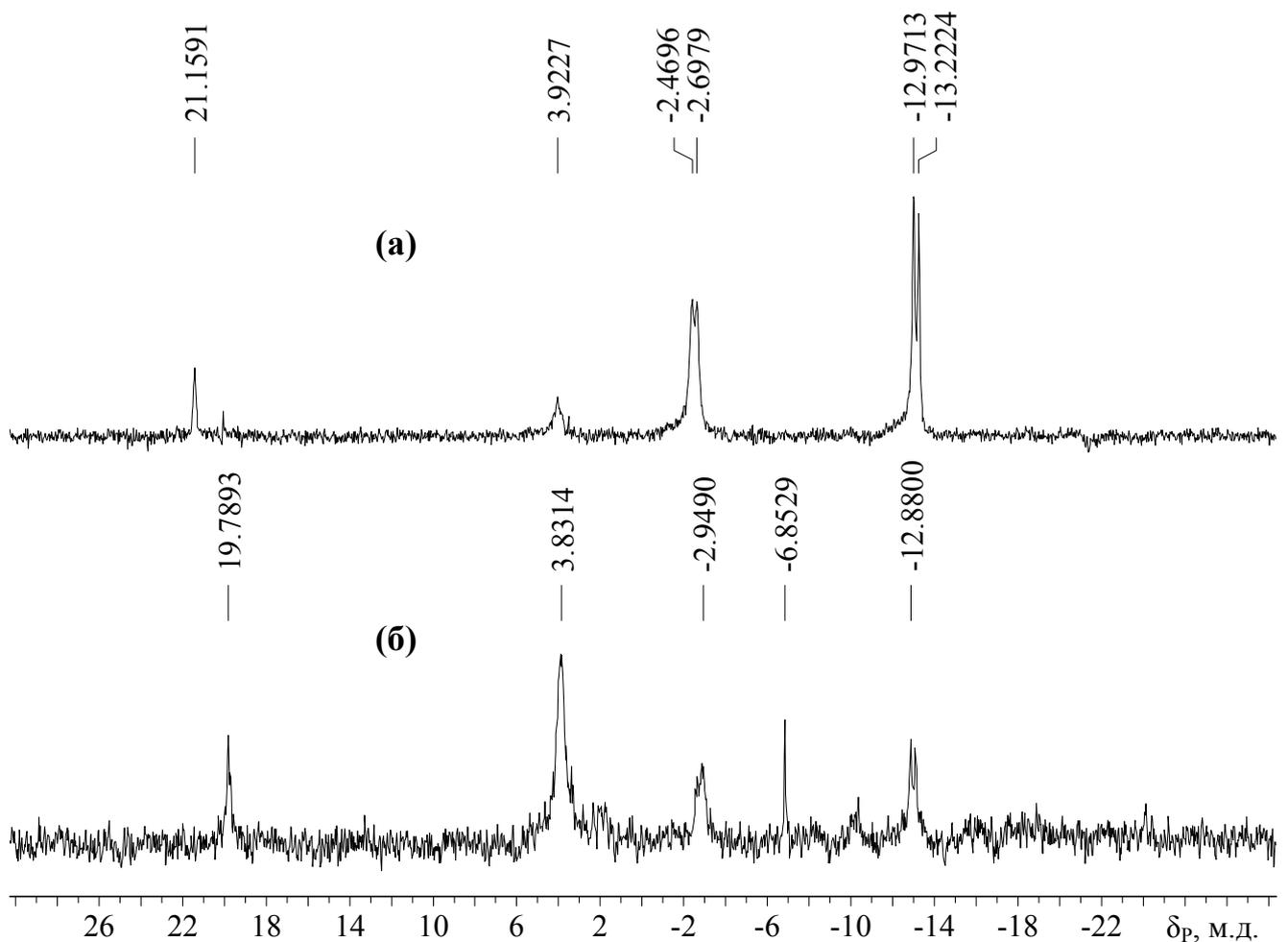


Рисунок 39 – ^{31}P ЯМР спектры смеси $[\text{PCl}_3=\text{N-PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ и ТХДФ в растворе ДХМ до и после добавления ГМДС

Затем в реакционную массу добавляли ГМДС в количестве 4 молей из расчета на 1 моль ионного комплекса $[\text{PCl}_3=\text{N}-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$. После 2-х часового интенсивного перемешивания системы при комнатной температуре, из реакционной массы была отобрана проба на повторный ЯМР анализ. Полученный спектр (рисунок 39б) свидетельствует о полном израсходовании фосфазеновой соли с образованием ГХФ, синглет которого расположен в области 20 м.д. Синглетный сигнал в области 4 м.д. относится к соединению $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$, которое является продуктом взаимодействия PCl_5 , образующегося в результате распада фосфазенового комплекса (схема 2.5), и ГМДС. Данный процесс может сопровождаться конкурентным образованием фосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$, который быстро взаимодействует с растущей фосфазеновой цепью, увеличивая ее длину, что объясняет наличие в спектре сигнала циклического тетрамера в области $-6,9$ м.д.

Наряду с вышеизложенным, интенсивность дублетных сигналов, характеризующих ТХДФ, значительно уменьшается при введении в систему силазана. Причиной этого может являться образование нерастворимых сшитых продуктов в результате взаимодействия фосфазофосфонилла с ГМДС. Так, ^{31}P ЯМР анализ реакционной смеси, полученной в результате взаимодействия ТХДФ с ГМДС в мольном соотношении 1:8 в растворе ДХМ, показал отсутствие каких либо сигналов в спектре.

Таким образом, протекание возможного гидролиза линейных олигофосфазенов, полученных методом живой катионной полимеризации, значимо не влияет на чистоту продукта при направленном получении циклических фосфазенов по предлагаемому методу, а сказывается только на выходе целевых соединений.

Следует отметить, что синтез ГХФ не является технологически трудной задачей, т.к. циклический тример представляет собой одно из наиболее стабильных соединений класса фосфазенов и является основным продуктом большинства реакций их получения.

Тем не менее, синтезируемый другими способами, ГХФ, как правило, загрязнен значительным количеством побочных цикло- и олигофосфазенов и требует многостадийной очистки.

Получение фосфазеновых циклов с числом звеньев более трех в настоящее время осуществляется путем мало контролируемых процессов, что приводит к отсутствию воспроизводимости их результатов. Количественный выход высших циклофосфазенов практически невозможен.

Аналогично тримеру, циклизацией заранее полученных олигомеров с заданной степенью полимеризации, направленно получали фосфазеновый цикл с числом звеньев $P=N$, равном 5. Исходное соединение $[Cl(PCl_2=N)_4-PCl_3]^+PCl_6^-$ получали взаимодействием PCl_5 и ГМДС в соотношении 9:8.

Контроль за протеканием реакции осуществляли с помощью ^{31}P ЯМР-спектроскопии (рисунок 40).

Реакция циклизации протекает количественно, а данные ЯМР спектроскопии указывают на полноту циклизации всех растущих цепей. Наиболее интенсивный пик циклического тетрамера может быть объяснен увеличением склонности линейных фосфазенов с числом звеньев в цепи, превышающем 3, 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.

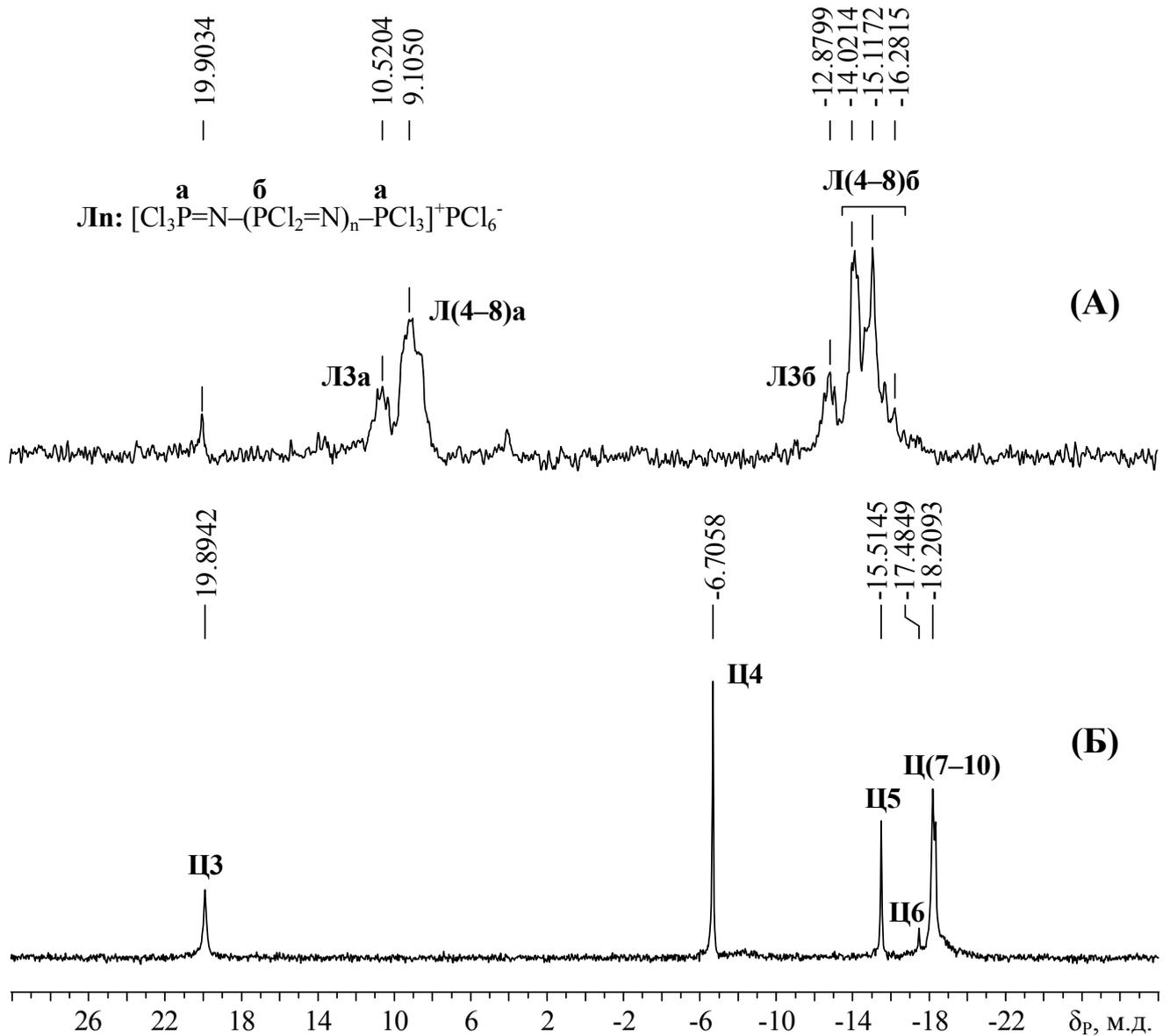


Рисунок 40 – ^{31}P ЯМР спектр продукта взаимодействия PCl_5 и ГМДС по методике I в соотношении 9:8 до (А) и после (Б) циклизации.

Результаты ^{31}P ЯМР спектроскопии (рисунок 41) и MALDI-TOF масс-спектрометрии (рисунок 42) продукта замещения хлора в полученных циклофосфазенах на феноксильные радикалы хорошо согласуются с полученными данными.

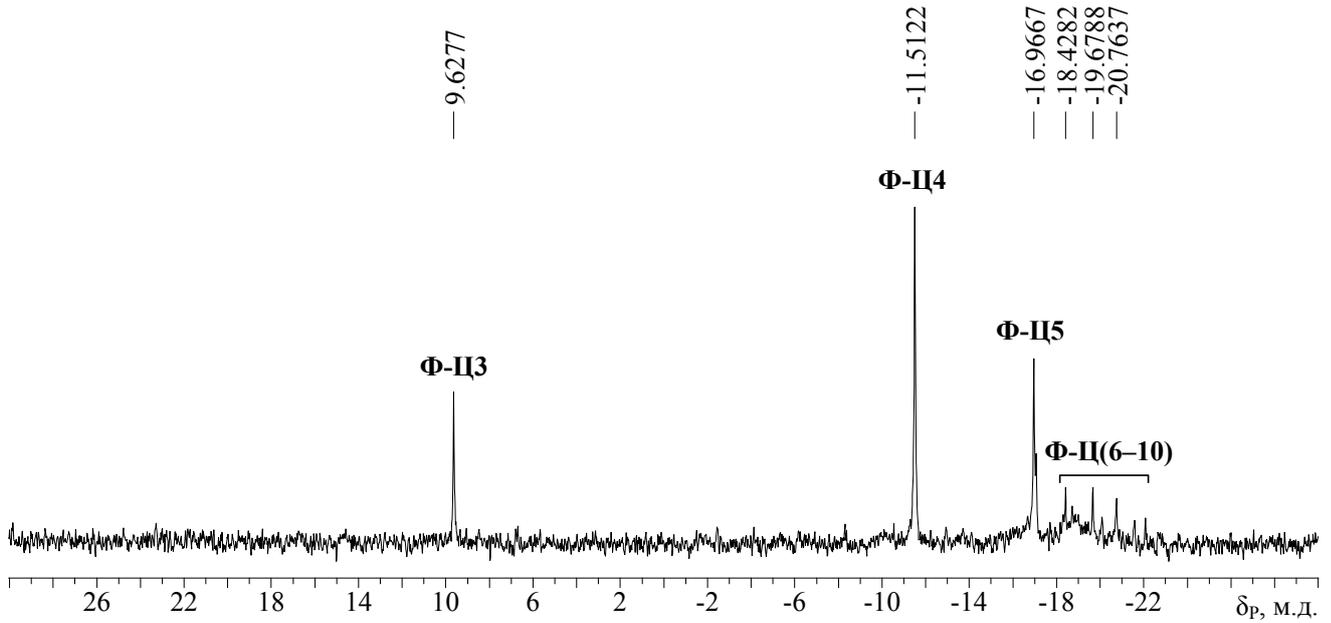


Рисунок 41 – ^{31}P ЯМР спектр феноксипроизводных циклофосфазенов, полученных циклизацией олигомера с расчетной длиной цепи, равной 4.

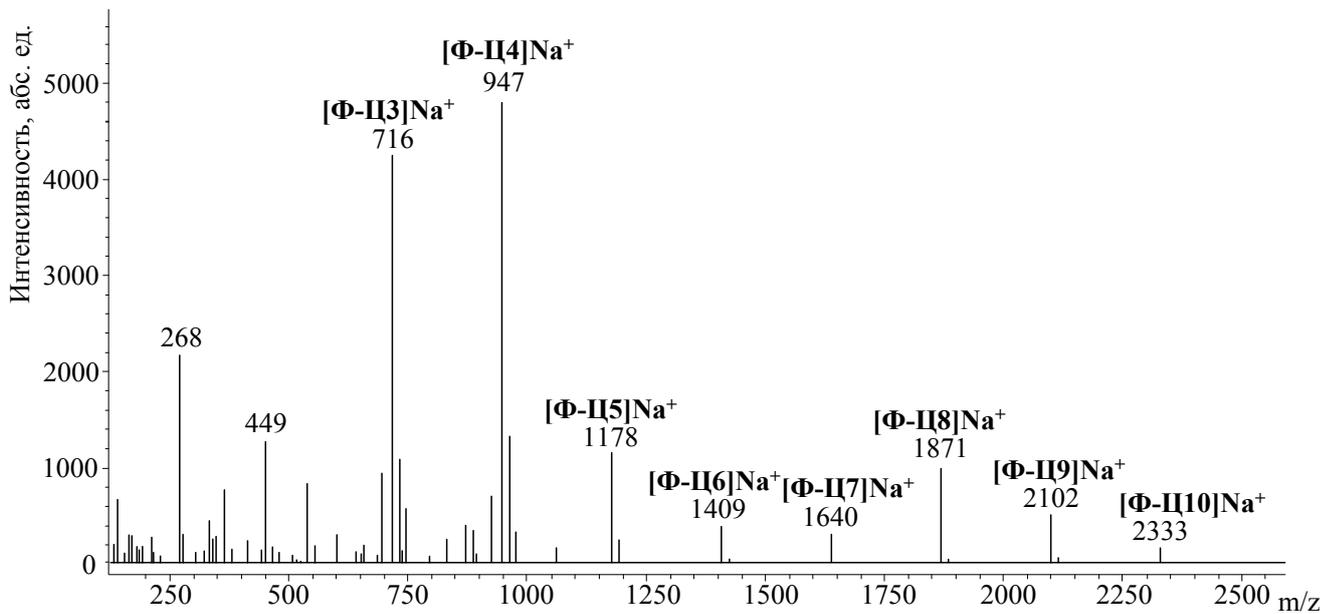


Рисунок 42 – MALDI-TOF масс-спектр феноксипроизводных циклофосфазенов, полученных циклизацией олигомера с расчетной длиной цепи, равной 4.

Получение гексадекахлорциклооктафосфазена (Ц8) осуществляли при соотношении PCl_5 и ГМДС, равном 1:1,04. ^{31}P ЯМР спектры продукта реакции до и после циклизации представлены на рисунке 43.

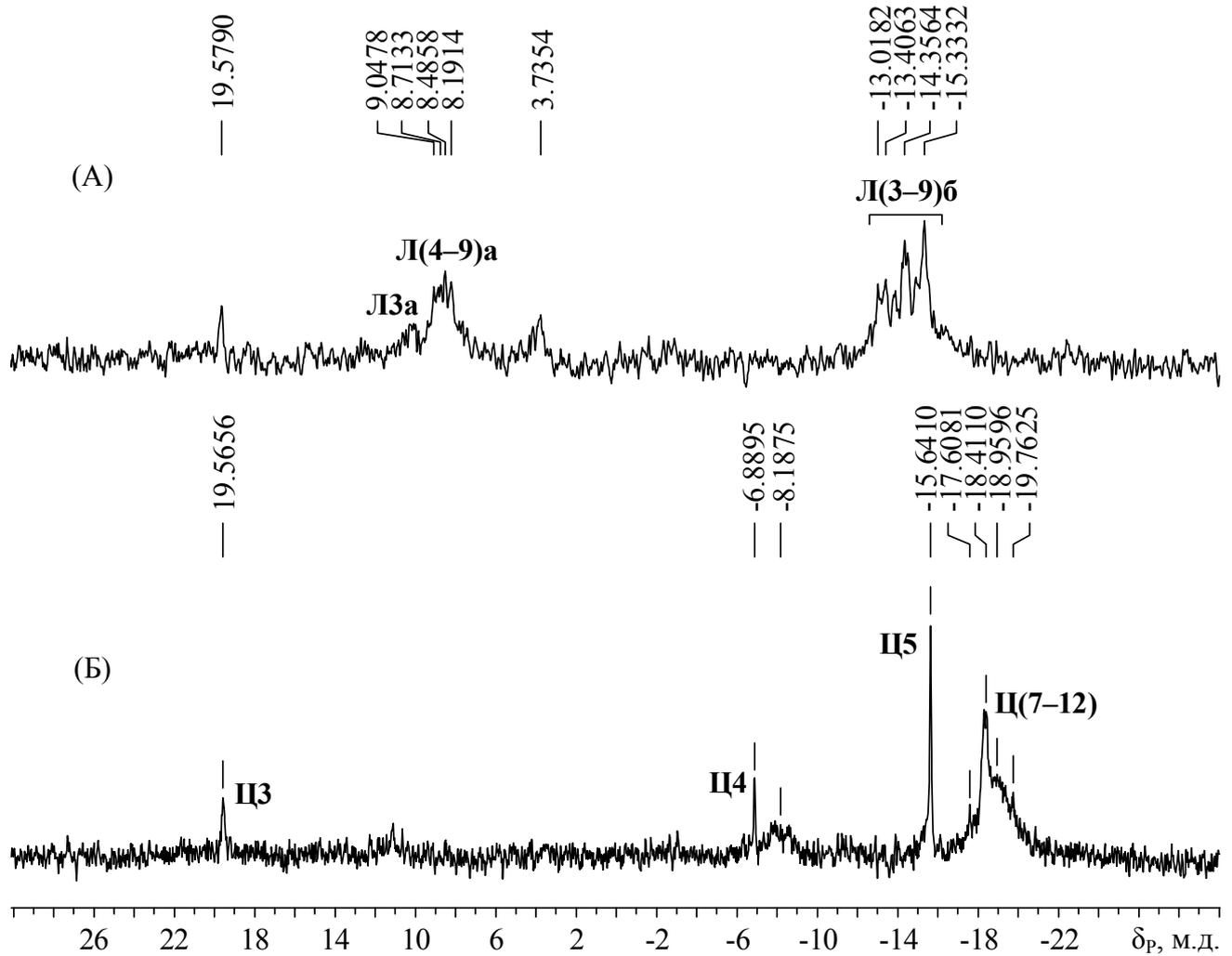
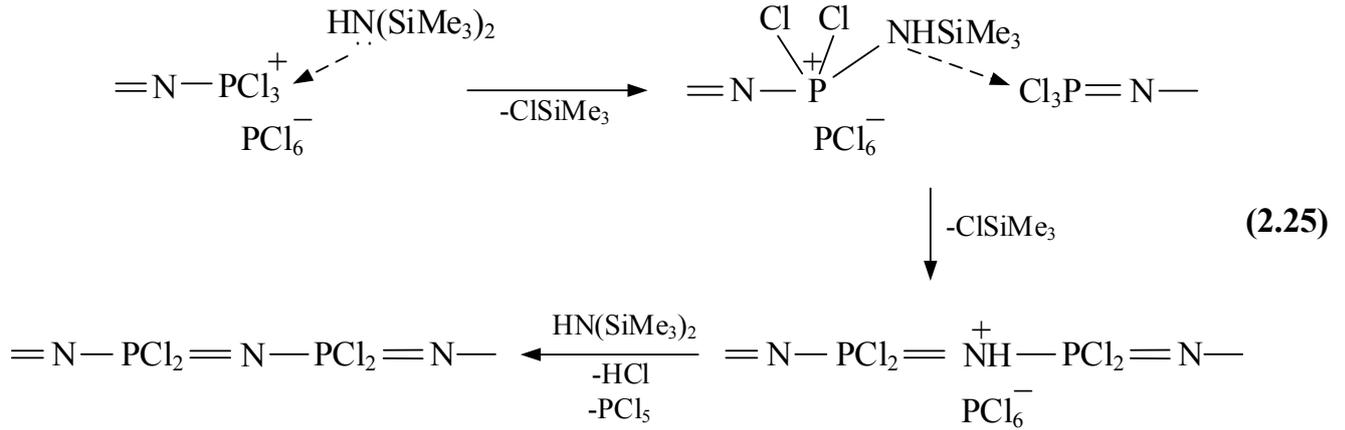


Рисунок 43 – ^{31}P ЯМР спектр продукта взаимодействия PCl_5 и ГМДС по методике I в мольном соотношении 1:1,04 до (А) и после (Б) циклизации.

Наличие уширенного сигнала в области -19 м.д., характерного для центральных звеньев линейных фосфазенов со степенью полимеризации свыше 20 в спектре продукта циклизации подтверждает протекание межмолекулярного взаимодействия олигомеров $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$, где $n \geq 3$ и увеличение ее доли в сравнении с реакцией циклизации по мере роста длины молекулы.



Замещение атомов хлора в полученных хлорфосфазенах на феноксифрагменты и последующий анализ продукта методом MALDI-TOF масс-спектрометрии (рисунок 44) позволил установить наличие в системе гомологического ряда полностью замещенных феноксициклофосфазенов с размером цикла от 3 до 12. Обнаружить линейные феноксифосфазены данным методом не удалось, что свидетельствует об их довольно высокой ММ.

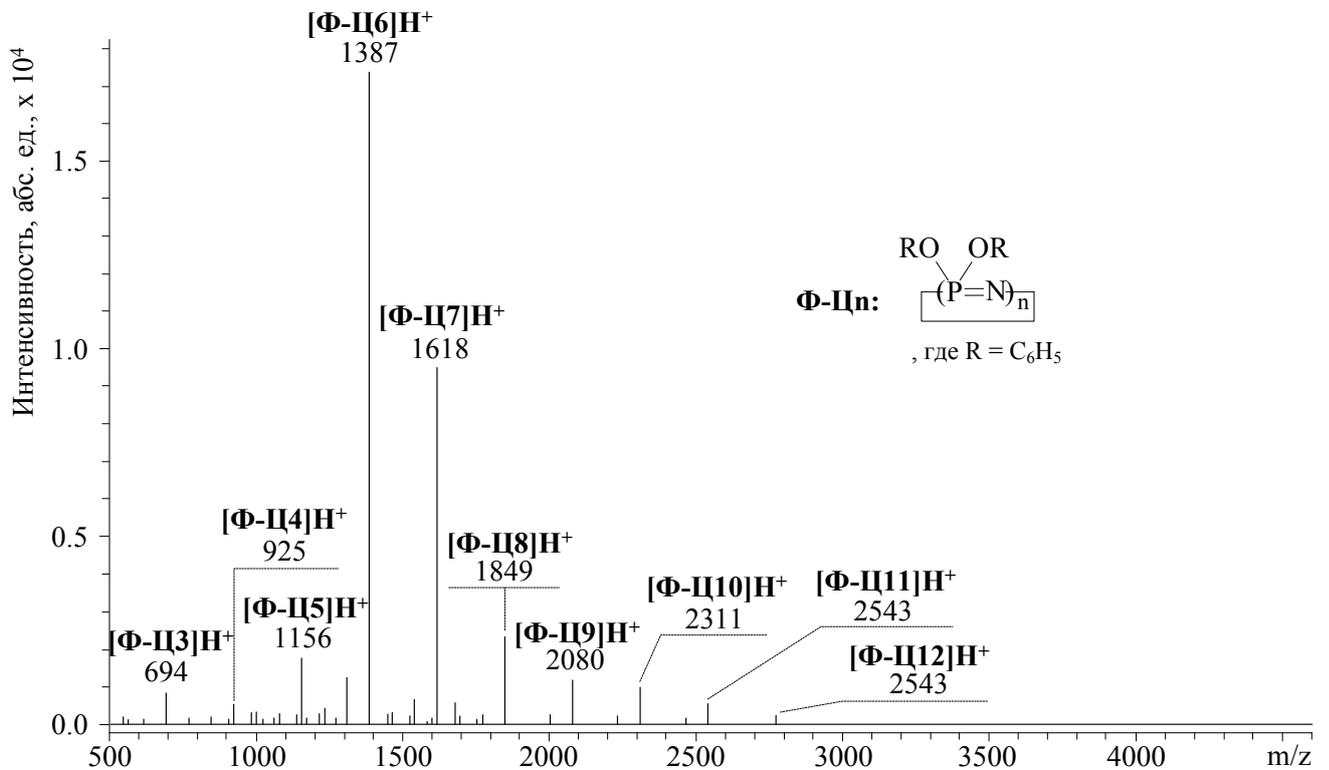
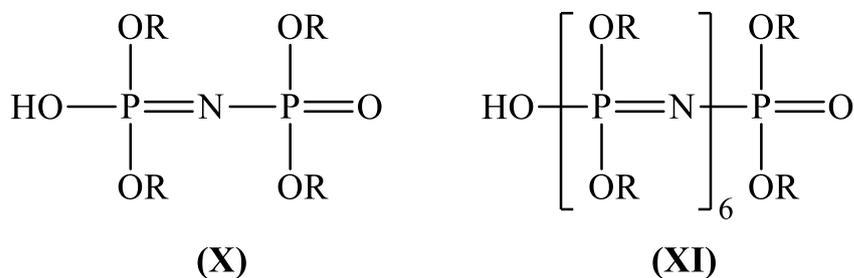


Рисунок 44 – MALDI-TOF масс-спектр феноксипроизводных циклофосфазенов, полученных циклизацией олигомера с расчетной длиной цепи, равной 8.

2.4 Применение олигофосфазенфосфониллов для экстракции редкоземельных элементов²

С целью изучения экстракционной способности линейных фосфазенов, синтез которых был рассмотрен выше, а также определения механизма их поведения в средах с различной кислотностью и сравнения полученных показателей с известным экстрагентом полиалкилфосфорной кислотой (ПАФНК) был проведен синтез модельных короткоцепных линейных олигоорганопосфазенов общей формулы $\text{HO}-[\text{P}(\text{OR})_2=\text{N}]_n-\text{P}(\text{OR})_2=\text{O}$, где $n=1$ (**X**) или $n=6$ (**XI**).



В качестве заместителя R был выбран 2-этилгексильный радикал по причине его положительного влияния на разделение фаз при экстракции.

Исследования проводили со следующими лантаноидами: Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb.

Короткоцепной фосфазофосфонил **X** был получен замещением трихлорфосфазодихлорфосфонилла, синтезированного по методике Emsley. Для получения **XI** предварительно синтезировали олигодихлорфосфазен общей формулы $\text{Cl}-[\text{PCl}_2=\text{N}]_n-\text{PCl}_2^+\text{PCl}_6^-$ со средним значением степени полимеризации $n=6$. Крайне низкая скорость реакции натрия с изооктиловым спиртом, вызванная низкой активностью последнего, не позволяет получить соответствующий алкогольат. По этой причине взаимодействие обоих исходных хлорфосфазенов проводили непосредственно с 2-этилгексанолам в диоксане при 100°C. Контроль за

² Исследование проведено на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе д.х.н., проф. Синегрибовой О.А. и магистрантом Рябоченко М.Д.

протеканием реакции осуществляли по выделению гидрохлорида и методом ^{31}P ЯМР-спектроскопии.

В исследованиях экстракционной способности в качестве разбавителя был использован экстракционный деароматизированный разбавитель (РЭД-3), представляющий собой смесь алканов $\text{C}_9\text{-C}_{13}$. В случае плохого расслаивания фаз добавляли незначительное количество модификатора (н-октанол). 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 ($\text{O}:\text{B}=1:1$).

Из рисунка 45 видно, что олигомеры **X** и **XI** характеризуются более высокой экстракционной способностью и меньшей селективностью, чем ПАФНК. При сравнении с ПАФНК для них наблюдаются более высокие значения коэффициента распределения D , показывающего отношение концентраций элемента в органической и водной фазах, практически для всех лантаноидов с порядковыми номерами 57–70. Кривая для ПАФНК характеризуется плавным ростом коэффициента распределения D в зависимости от порядкового номера элемента, что способствует селективному разделению этих элементов. Выпадение значений коэффициента распределения для **No** из общей картины, возможно, связано с тетрадным эффектом [196].

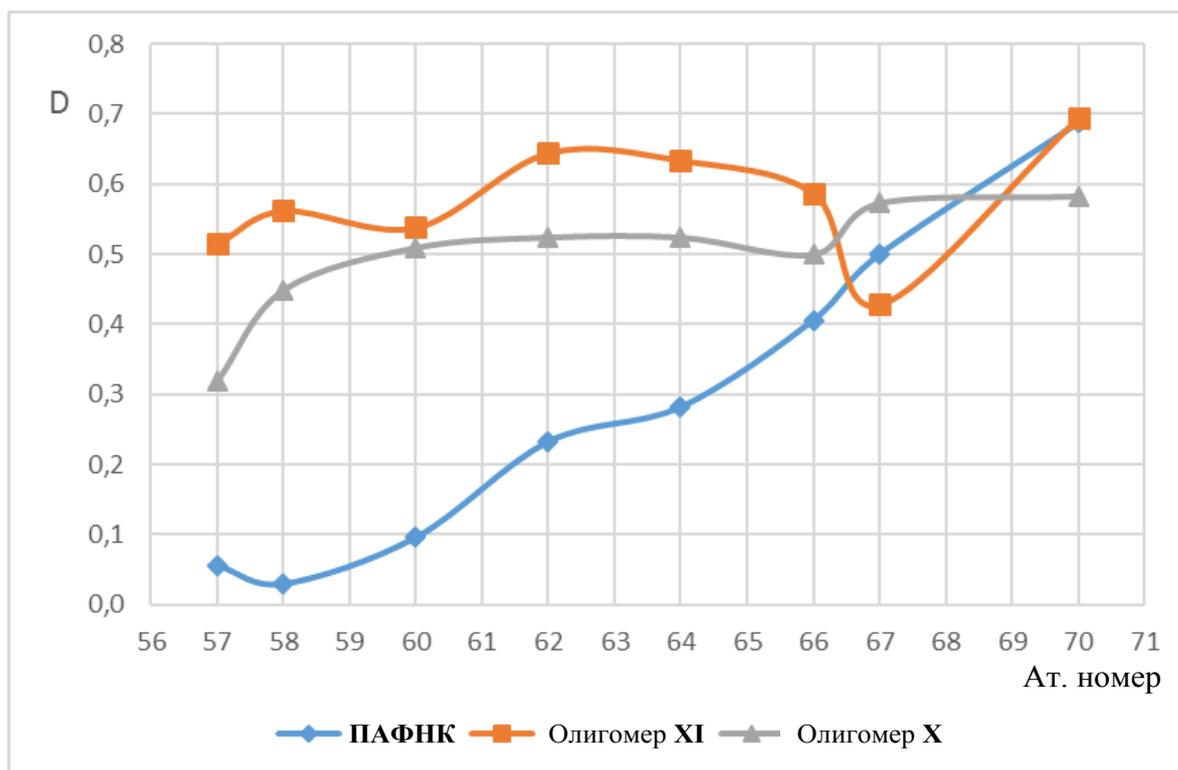


Рисунок 45 – Зависимость коэффициента распределения РЗЭ при экстракции в олигофосфазены X, XI и ПАФНК от атомного номера элемента

Близкие и достаточно высокие значения коэффициентов распределения всех исследованных РЗЭ при экстракции олигофосфазенами (рисунок 45) могут объясняться насыщением 0,3 моль/л экстрагента лантаноидом вследствие его высокой экстракционной способности. Поэтому было рассчитано отношение концентраций экстрагента и металла в органической фазе после экстрагирования (таблица 2.2). Результаты расчета показывают, что при экстракции РЗЭ (за исключением **La** и **No**) из 0,1 моль/л HNO_3 , когда, по-видимому, преобладает катионообменная реакция взаимодействия РЗЭ и фосфазена (НА): $\text{Ln}^{3+} + 3\text{НА} = \text{LnA}_3 + 3\text{H}^+$ фосфазены действительно практически полностью насыщаются редкоземельным элементом.

Таблица 2.2 – Отношение концентраций экстрагента к РЗЭ в экстрактах в зависимости от атомного номера

Me	Экстракция соединением X			Экстракция соединением XI		
	Концентрация металла [Me] после экстракции, моль/л		Отношение [Экстрагент]: [Me] _{орг. фаза}	Концентрация металла [Me] после экстракции, моль/л		Отношение [Экстрагент]: [Me] _{орг. фаза}
	в водной фазе	в органической фазе		в водной фазе	в органической фазе	
Y	0,14	0,11	2,84	0,15	0,10	3,16
La	0,17	0,08	3,97	0,16	0,09	3,53
Ce	0,16	0,09	3,23	0,16	0,09	3,33
Nd	0,14	0,11	2,84	0,16	0,09	3,43
Sm	0,14	0,11	2,79	0,15	0,10	3,06
Gd	0,14	0,11	2,79	0,15	0,10	3,09
Dy	0,15	0,10	3,00	0,16	0,09	3,24
Ho	0,17	0,08	3,66	0,17	0,08	4,00
Yb	0,13	0,12	2,45	0,15	0,10	2,93

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

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Характеристика исходных соединений

2-Этилгексанол (изооктиловый спирт) $C_8H_{17}OH$ – продукт фирмы «Acros Organics», содержание основного вещества не менее 99,5 %, использовали без дополнительной очистки, $t_{кип.} = 184,6$ °С.

Гексаметилдисилазан (ГМДС) $HN(Si(CH_3)_3)_2$ – продукт фирмы ООО «Пента-91», очищали перегонкой при атмосферном давлении с водяным холодильником, $t_{кип.} = 125,6$ °С.

Натрий металлический Na – продукт фирмы ООО «ПраймКемикалсГрупп» марки ХЧ, использовали без дополнительной очистки.

Пентахлорид фосфора (хлорид фосфора(V)) PCl_5 – продукт фирмы «Acros Organics», содержание основного вещества не менее 98%, использовали без дополнительной очистки.

Соляная кислота HCl – продукт марки Ч (36 % раствор в воде).

Сульфат аммония (аммоний сернокислый) $(NH_4)_2SO_4$ – продукт фирмы «Лаверна», использовали без дополнительной очистки.

Трифторэтанол (ТФЭ) CF_3CH_2OH – продукт фирмы ООО «ПиМ-Инвест», содержание основного вещества не менее 95%, $t_{кип.} = 74,0$ °С. Очищали перегонкой при атмосферном давлении, чистоту контролировали с помощью спектроскопии ЯМР 1H и по температуре кипения.

Фенол (гидроксибензол) C_6H_5OH – марки ХЧ, $t_{пл.} = 40,8$ °С, $t_{кип.} = 181,84$ °С. Очищали перегонкой при атмосферном давлении с воздушным холодильником, чистоту контролировали с помощью спектроскопии ЯМР 1H и по температуре кипения.

Растворители, высушенные по стандартным методикам, использовали в свежеперегнанном виде. Константы растворителей отвечали данным, приведенным в литературе [197].

3.2 Методики синтезов

3.2.1 Синтез N-(триметилсилил)фосфоранимина

В реактор с атмосферой инертного газа, снабженный перемешивающим устройством и обратным холодильником, загружают 13,91 г (0,0864 моль) ГМДС и 100 мл хлористого метилена. Полученный раствор термостатируют при -55°C в течение 30 минут, после чего добавляют 15 г (0,072 моль) PCl_5 . При сохранении интенсивного перемешивания реакционную массу выдерживают при -55°C в течение 1 часа, затем за 2 часа нагревают до 0°C , после чего температуру фиксируют и процесс ведут еще 1 час. По окончании перемешивания из раствора выпадает мелкодисперсный белый осадок хлорида аммония, который отфильтровывают в токе инертного газа, не допуская нагревания итоговой смеси. Целевой фосфоранимин получают последовательной отгонкой ClSiMe_3 (25 мм.рт.ст.) и $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ (0,1 мм.рт.ст.) при комнатной температуре. Полученный продукт представляет собой прозрачную жидкость с резким запахом, дымящую на воздухе. Выход фосфоранимина составляет 54%.

3.2.2 Синтез фосфазеновых олигомеров общей формулы $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$ с $n=2, 6, 7$ и 9

В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, в атмосфере аргона загружали расчётное количество ГМДС в соответствии с таблицей 3.1 и приливали 100 мл ДХМ. Исходный раствор перемешивали при температуре -55°C в течение 15 минут, затем в раствор вводили PCl_5 в количестве 5 г (0,024 моль). Реакционную массу термостатировали в течении 15 минут при температуре -55°C , затем температуру повышали до 0°C в течение 2 часов и поддерживали неизменной в течение 1 часа, после чего повышали до комнатной и продолжали перемешивание в течение 2 часов. По окончании перемешивания реакционную массу

отфильтровывали в токе инертного газа от осадка хлорида аммония, а все летучие отгоняли на роторном испарителе. Полученный продукт представлял собой вязкую прозрачную жидкость со светло-зеленоватым оттенком. Воспроизводимый выход продукта составил не менее 75%.

Таблица 3.1 – Расчетные количества исходного гексаметилдисилазана для синтеза линейных олигофосфазенов общей формулы $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$

n	Масса, г	Количество вещества, моль	Выход продукта, %
2	2,58	0,016	75
6	3,88	0,024	82
7	4,03	0,025	84
9	4,23	0,027	88

3.2.3 Синтез полидихлорфосфазена $\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$

Синтез проводили аналогично методике, описанной в подразделе 3.2.2, за исключением загрузок, которые составили 0,0317 моль ГМДС и 0,024 моль PCl_5 . Для получения раствора ГМДС использовали 80 мл ДХМ. Выход продукта составил 92%.

3.2.4 Синтез трихлорфосфазодихлорфосфонила

38,69 г (0,186 моль) пентахлорида фосфора и 4,9 г (0,037 моль) сульфата аммония измельчали до порошкообразного состояния и смешивали в атмосфере аргона, после чего полученную смесь засыпали в реакционную колбу, снабженную обратным холодильником, и приливали 82,4 г (74,22 мл) хлорбензола. Синтез проводили при 132°C в течение 2 ч при интенсивном перемешивании. После завершения реакции раствор охлаждали до комнатной температуры, выпавший осадок отфильтровывали в атмосфере аргона, а из полученного фильтрата отгоняли хлорбензол на роторном испарителе при 80°C. Полученный продукт представлял собой вязкую прозрачную жидкость желтого цвета. Оставшуюся после отгонки

растворителя массу перегоняли в атмосфере аргона при температуре 95°C и вакууме 0,038 мм рт. ст. (5 Па).

3.2.5 Синтез хлорциклофосфазенов циклизацией $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$

В реакционную массу с 2 г олигомера необходимой длины, полученного по методике 3.2.2, при перемешивании и комнатной температуре в атмосфере аргона вводили расчетное количество ГМДС (таблица 3.2). Продолжали перемешивание при комнатной температуре в течение 1,5 часов. По истечении 1,5 часов проводили фильтрование полученной смеси для отделения осадка хлорида аммония. Последующую отгонку летучих соединений осуществляли на ротационном испарителе при температуре 40°C. Полученный продукт представлял собой бело-прозрачные кристаллы. Выход продукта составил не менее 71%.

Таблица 3.2 – Расчетные количества гексаметилдисилазана для циклизации олигофосфазена $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$

n	Масса, г	Количество вещества, моль	Выход продукта, %
2	1,49	0,00923	130*
6	0,87	0,00539	80
7	0,79	0,00488	78
9	0,66	0,00410	71

* – образование гексахлорциклотрифосфазена происходит не только по целевой реакции циклизации катиона $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_2-\text{PCl}_3]^+$ под действием ГМДС, но и в результате побочного взаимодействия последнего с PCl_6^-

3.2.6 Синтез органоциклофосфазенов

В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, в атмосфере инертного газа аргона загружали расчетное количество спирта (таблица 3.3) и приливали 100 мл диоксана. В полученный раствор при перемешивании порционно загружали

расчетное количество металлического натрия (таблица 3.3) в виде тонких пластин, постепенно повышая температуру от комнатной до 100 °С. Реакцию проводили до полного растворения натрия.

2 г линейного олиго- или полидихлорфосфазена или хлорциклофосфазена (таблица 3.3), синтезированных, соответственно, по методикам 3.2.2, 3.2.3 и 3.2.5 растворяли в 30 мл диоксана.

Таблица 3.3 – Расчетные количества спирта и натрия для получения линейных и циклических органооксифосфазенов (P(OR)₂=N)_n

Ц/Л*	OR	n	Спирт		Натрий		Выход продукта, %
			Масса, г	Количество вещества, моль	Масса, г	Количество вещества, моль	
Л	OCH ₂ CF ₃	2	5,17	0,0517	1,19	0,0517	68
		6	4,74	0,0474	1,09	0,0474	75
		7	4,68	0,0468	1,07	0,0468	73
		800	6,9	0,0690	1,59	0,0690	83
	OC ₆ H ₅	2	4,86	0,0517	1,19	0,0517	65
		6	4,46	0,0474	1,09	0,0474	72
		7	4,40	0,0468	1,07	0,0468	76
		800	6,49	0,0690	1,59	0,0690	78
Ц	OCH ₂ CF ₃	3-10	4,14	0,0414	0,95	0,0414	75-87
	OC ₆ H ₅	3-10	3,89	0,0414	0,95	0,0414	74-83

* – Л – линейный фосфазен; Ц – фосфазен циклического строения.

С помощью капельной воронки добавляли в реакционную смесь ранее приготовленный раствор натриевой соли соответствующего спирта в диоксане при перемешивании и комнатной температуре. Далее температуру поднимали до 100 °С и перемешивали 48 часов. После окончания перемешивания реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и высаждали целевой продукт в воду.

Полученные таким образом линейные и циклические олигоорганоксифосфазены растворяли в хлороформе и последовательно

промывали 3%-ным раствором щелочи, 10%-ным раствором соды и дистиллированной водой до нейтральной реакции среды, сушили над сульфатом натрия, отфильтровывали и отгоняли растворитель на роторном испарителе. Выход продукта после сушки в вакуум-сушильном шкафу составил не менее 75%.

Полиорганоксифосфазены после высаждения в воду отфильтровывали на воронке Бюхнера и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Выход полимеров – 85% и более.

3.3 Методы анализа

3.3.1 Ядерная магнитно-резонансная спектроскопия³

Для идентификации синтезированных веществ использовали ЯМР ^1H , ^{31}P и ^{13}C спектроскопию.

Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P снимали на спектрометре «Bruker СХР-200» на частотах 200 и 81 МГц, а также «Bruker АМХ-360» на частотах 360 и 145,7 МГц, соответственно. ЯМР ^{13}C снимали на спектрометре «Bruker СХР-200» на частоте 50,3 МГц. В качестве внутренних стандартов использовали сигналы растворителей CDCl_3 , ацетона- d_6 , химические сдвиги сигналов рассчитывали относительно эталонов – тетраметилсилана (ЯМР ^1H , ^{13}C), 80 %-ной фосфорной кислоты (ЯМР ^{31}P).

³ Анализ методом ЯМР-спектроскопии выполнен к.х.н. Поляковым В.А. на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева и к.ф.-м.н. Сокольской И.Б. в ГНИИХТЭОС

3.3.2 Матричная лазерная десорбционная ионизационная масс-спектрометрия MALDI-TOF⁴

Спектры матричной лазерной десорбционной ионизационной масс-спектрометрии получены на приборе «Bruker Auto Flex II».

3.3.3 Хроматомасс-спектрометрия⁵

Для проведения хроматомасс-спектрометрического изучения полученных соединений использовали масс-спектрометр Finnigan MAT 95 XL с газовым хроматографом Agilent 6890+, оснащенный хроматографической колонкой Varian VF-5MS, 30м×0.25мм×0.25 мкм.

Масс-спектры продуктов реакции регистрировали в режиме ионизации электронами (энергия ионизации 70 эВ), а при идентификации использовали масс-спектральную базу данных NIST 14.

3.3.4 Гель-проникающая хроматография (ГПХ)⁶

Истинные параметры ММР определяли с использованием метода статического светорассеяния на жидкостной хроматографической системе Shimadzu, оснащенной дегазатором DGU14U, насосом LC-10AD, термостатом колонок СТО-10А (температура термостатирования 40 °С), рефрактометрическим детектором RID-10А и двухугловым детектором (рассеяние света под углами 7° и 90°) Viscotek 270 Dual. Колонка 300х7,8 мм, заполненная сорбентом Phenogel (Phenomenex, США), размер частиц – 5 мкм, размер пор – 10⁴ Å (паспортный

⁴ MALDI-TOF масс-спектры сняты к.х.н. Зиганшиным Р.Х. в ИБХ РАН, а также к.ф.-м.н. Борисовым Р.С. в ИНХС РАН

⁵ Хроматомасс-спектрометрический анализ выполнен к.ф.-м.н. Борисовым Р.С. в ИНХС РАН

⁶ ГПХ анализ выполнен к.х.н. Солдатовым М.А. в ИСПИМ РАН

диапазон разделения – до 500 000 Da). Расчет производили с помощью программного обеспечения Omniseс 4.5 software.

3.3.5 Термогравиметрический анализ (ТГА)

Термогравиметрический анализ был проведен в динамическом режиме в интервале температур $30 \div 700^{\circ}\text{C}$ на системе Mettler Toledo TG50, оборудованной микровесами Mettler M3, позволяющими производить измерения весов образцов в диапазоне 0–150 мг с погрешностью 1 мкг. Нагрев и охлаждение осуществляли со скоростью 10 град/мин. Образцы анализировали дважды: на воздухе и в токе азота (200 мл/мин).

3.3.6 Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра Netzsch DSC 204 «Phoenix». Измерения проводили на образцах массой 12.5 мг в интервале температур от -150 до 250°C . В качестве калибровочных стандартов использовали индий и циклогексан. Нагрев и охлаждение осуществляли со скоростью 10 град/мин.

ВЫВОДЫ

1. Определены оптимальные условия получения N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина реакцией гексаметилдисилазана и пентахлорида фосфора, установлены закономерности синтеза на его основе циклических, линейных и полимерных хлорфосфазенов, а также превращения последних в соответствующие органокси-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. Показана возможность синтеза линейных хлорфосфазенов 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 элиминирования триметилхлорсилана.

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. Установлено увеличение вероятности протекания данной реакции с ростом 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.

Автор выражает свою благодарность всему коллективу кафедры химической технологии пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева, а также лично научному руководителю, к.х.н., доценту Бредову Николаю Сергеевичу и д.х.н., профессору Кирееву Вячеславу Васильевичу за их неоценимую помощь, советы и замечания при выполнении и написании настоящей диссертационной работы.

Автор благодарит к.х.н., старшего научного сотрудника ИБХ РАН Зиганшина Рустама Хусмановича и к.ф.-м.н., ведущего научного сотрудника ИНХС РАН Борисова Романа Сергеевича за снятие и интерпретацию спектров MALDI-TOF, а также регистрацию и интерпретацию хроматомасс-спектров.

Автор выражает признательность к.ф.-м.н., старшему научному сотруднику ГНИИХТЭОС Сокольской Ирине Борисовне за снятие ЯМР спектров.

Автор с удовольствием благодарит к.х.н., научного сотрудника ГНИИХТЭОС Солдатова Михаила Александровича за проведение анализа методом гелепроникающей хроматографии.

Автор отдельно выражает слова благодарности к.х.н., главному специалисту ЦКП им. Д.И. Менделеева Полякову Владимиру Анатольевичу за его помощь в снятии и интерпретации ЯМР спектров, ценные советы и рекомендации, нашедшие отражение в диссертационной работе.

Автор благодарит сотрудников кафедры ТРЭН РХТУ им. Д.И. Менделеева д.х.н., профессора Синегрибову Оксану Афанасьевну и Рябоченко Марию Дмитриевну за испытания олигофосфазенов в качестве экстрагентов редкоземельных элементов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ESI-MS – масс-спектрометрия с ионизацией распылением в электрическом поле
- MALDI-TOF спектрометрия – матричная лазерная десорбционная ионизационная масс-спектрометрия
- Me – метил
- Ph – фенил
- ГМДС – гексаметилдисилазан
- ГПХ – гель-проникающая хроматография
- ГФФ – гексафеноксциклотрифосфазен
- ГХФ – гексахлорциклотрифосфазен
- ДМАП – N,N-(диметил)аминопиридин
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
- ДХМ – дихлорметан
- ИДФК – имидодифосфорная кислота
- ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия
- L_n – линейный олигохлорфосфазен с *n* звеньями
- м.д. – миллионные доли
- ММ – молекулярная масса
- ММР – молекулярно-массовое распределение
- ОХФ – октахлорциклотетрафосфазен
- ПАФНК – полиалкилфосфонитрильная кислота
- ПДХФ – полидихлорфосфазен
- ППД – параметр полидисперсности
- ПТФЭФ – полибис(трифторэтокси)фосфазен
- ПФФ – полибис(фенокси)фосфазен
- РЗЭ – редкоземельные элементы
- ТГА – термогравиметрический анализ
- ТГФ – тетрагидрофуран

Тетрамер – октахлорциклотетрафосфазен

ТМС – тетраметилсилан

Тример – гексахлорциклотрифосфазен

ТФЭ – трифторэтанол

ТХДФ – трихлорфосфазодихлорфосфонил

Фосфоранимин – N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимин

ХБ – хлорбензол

ХФ – хлороформ

Ц_n – циклический хлорфосфазен с *n* звеньями

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fei S.-T., Wood R.M., Lee D.K., Stone D.A., Chang H.-L., Allcock H.R. Inorganic–organic hybrid polymers with pendent sulfonated cyclic phosphazene side groups as potential proton conductive materials for direct methanol fuel cells // *Journal of Membrane Science*. 2008. V. 320. № 1. P. 206-214.
2. Gleria M., Bortolus P., Minto F., Flamigni L. Aspects of Polyphosphazene Photochemistry // *Inorganic and Organometallic Polymers with Special Properties* Laine R.M. Dordrecht : Springer Netherlands, 1992. P. 375-393.
3. Golemme G., Drioli E. Polyphosphazene membrane separations—Review // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*. 1996. V. 6. № 4. P. 341-365.
4. Singler R.E., Willingham R.A., Lenz R.W., Furukawa A., Finkelmann H. Liquid crystalline side-chain phosphazenes // *Macromolecules*. 1987. V. 20. № 7. P. 1727-1728.
5. Allcock H.R., Kim C. Liquid crystalline phosphazenes bearing biphenyl mesogenic groups // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 17. P. 3881-3887.
6. Allcock H.R., Cameron C.G., Skloss T.W., Taylor-Meyers S., Haw J.F. Molecular Motion of Phosphazene-Bound Nonlinear Optical Chromophores // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 1. P. 233-238.
7. Kulichikhin V., Semakov A., Tur D. New flexible piezoelectrics and actuators based on polyorganophosphazenes // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2016. V. 252. P. 48-53.
8. Allcock H.R. The expanding field of polyphosphazene high polymers // *Dalton Transactions*. 2016. V. 45. № 5. P. 1856-1862.
9. Modzelewski T., Allcock H.R. An Unusual Polymer Architecture for the Generation of Elastomeric Properties in Fluorinated Polyphosphazenes // *Macromolecules*. 2014. V. 47. № 19. P. 6776-6782.
10. Modzelewski T., Wonderling N.M., Allcock H.R. Polyphosphazene Elastomers Containing Interdigitated Oligo-p-phenyleneoxy Side Groups: Synthesis,

- Mechanical Properties, and X-ray Scattering Studies // *Macromolecules*. 2015. V. 48. № 14. P. 4882-4890.
11. Li Z., Allcock H.R. Polyphosphazenes with Immobilized Dyes as Potential Color Filter Materials // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. V. 7. № 24. P. 13518-13523.
 12. Fushimi T., Allcock H.R. Cyclotriphosphazenes with sulfur-containing side groups: refractive index and optical dispersion // *Dalton Transactions*. 2009. № 14. P. 2477-2481.
 13. Rong W., Liu D., Zuo H., Pan Y., Jian Z., Li S., Cui D. Rare-Earth-Metal Complexes Bearing Phosphazene Ancillary Ligands: Structures and Catalysis toward Highly Trans-1,4-Selective (Co)Polymerizations of Conjugated Dienes // *Organometallics*. 2013. V. 32. № 5. P. 1166-1175.
 14. Becke-Goehring M., Lehr W. Über Phosphor-Stickstoff-Verbindungen. XVI. Die Synthese der Phosphornitrid-dichloride // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1964. V. 327. № 3-4. P. 128-138.
 15. Schmulbach C.D., Derderian C., Zeck O., Sahuri S. Synthesis of optically active 1,1-dichloro-trans-3,5-bis(4-methylphenyl)-3,5-diphenylcyclotriphosphazatriene // *Inorganic Chemistry*. 1971. V. 10. № 1. P. 195-196.
 16. Kratzer R.H., Paciorek K.L. Reactions of Chlorophosphines with Silyl Azides // *Inorganic Chemistry*. 1965. V. 4. № 12. P. 1767-1771.
 17. Herring D.L., Douglas C.M. Synthesis of a Cyclic Hexaphenyldichlorophosphonitrile and Its Reactions with Diols // *Inorganic Chemistry*. 1965. V. 4. № 7. P. 1012-1016.
 18. Tesi G., Douglas C.M. Synthesis of Bis-(perfluoroalkyl)-phosphonitriles // *Journal of the American Chemical Society*. 1962. V. 84. № 4. P. 549-551.
 19. Gilson I.T., Sisler H.H. The Reaction of Diphenylchlorophosphine with Ammonia-Free Chloramine // *Inorganic Chemistry*. 1965. V. 4. № 3. P. 273-275.

20. Sisler H.H., Ahuja H.S., Smith N.L. The Reactions of Diphenylchlorophosphine with Gaseous Ammonia and Chloramine and with Hydrazinium Chloride // *Inorganic Chemistry*. 1962. V. 1. № 1. P. 84-88.
21. Wang B., Rivard E., Manners I. A New High-Yield Synthesis of $\text{Cl}_3\text{PNSiMe}_3$, a Monomeric Precursor for the Controlled Preparation of High Molecular Weight Polyphosphazenes // *Inorganic Chemistry*. 2002. V. 41. № 7. P. 1690-1691.
22. Allcock H.R., Crane C.A., Morrissey C.T., Olshavsky M.A. A New Route to the Phosphazene Polymerization Precursors, $\text{Cl}_3\text{PNSiMe}_3$ and $(\text{NPCl}_2)_3$ // *Inorganic Chemistry*. 1999. V. 38. № 2. P. 280-283.
23. Liebig J.V. Nachtrag der Redaction // *Annalen der Pharmacie*. 1834. V. 11. № 2. P. 139-150.
24. Stokes H.N. On trimetaphosphimic acid and its decomposition-products. // *Amer. Chem. J.* 1896. V. 18. № 8. P. 629-663.
25. Schenck R., Römer G. Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen (I.) // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*. 1924. V. 57. № 8. P. 1343-1355.
26. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения. — М., 1976. — 564 с.
27. Allcock H.R., Stinnett S.J., Tedder J.B., Adams J.R. Pyridine phosphonitrilic halide trimer process. : Google Patents, 1987.
28. Emsley J., Udy P.B. Elucidation of the reaction of phosphorus pentachloride and ammonium chloride by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. 1970. № 0. P. 3025-3029.
29. Lund L.G., Paddock N.L., Proctor J.E., Searle H.T. 514. Phosphonitrilic derivatives. Part I. The preparation of cyclic and linear phosphonitrilic chlorides // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. 1960. № 0. P. 2542-2547.
30. Bowers D.J., Wright B.D., Scionti V., Schultz A., Panzner M.J., Twum E.B., Li L.-L., Katzenmeyer B.C., Thome B.S., Rinaldi P.L., Wesdemiotis C., Youngs W.J., Tessier C.A. Structure and Conformation of the Medium-Sized

- Chlorophosphazene Rings // *Inorganic Chemistry*. 2014. V. 53. № 17. P. 8874-8886.
31. Sirotin I.S., Bilichenko Y.V., Suraeva O.V., Solodukhin A.N., Kireev V.V. Synthesis of oligomeric chlorophosphazenes in the presence of ZnCl₂ // *Polymer Science Series B*. 2013. V. 55. № 1. P. 63-68.
 32. Hammoutou P.Y., Heubel J., De Jaeger R. Differentiation par l'anion de la réaction de deux sels ayant un cation commun: action de l'hexamethyldisilazane sur le chlorure et l'hexachlorophosphate d'hexachlorodiphosphazonium // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 1993. V. 79. № 1-4. P. 97-106.
 33. Gleria M., De Jaeger R. Aspects of Phosphazene Research // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*. 2001. V. 11. № 1. P. 1-45.
 34. Allcock H.R. Hybrid Metallocene–Phosphazene Polymers // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2005. V. 15. № 1. P. 57-65.
 35. Peterson E.S., Luther T.A., Harrup M.K., Klaehn J.R., Stone M.L., Orme C.J., Stewart F.F. On the Contributions to the Materials Science Aspects of Phosphazene Chemistry by Professor Christopher W. Allen: The One-Pot Synthesis of Linear Polyphosphazenes // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2007. V. 17. № 2. P. 361-366.
 36. Allcock H.R. Heteroatom ring systems and polymers. — Academic Press, 1967.
 37. Allcock H. Phosphorus-Nitrogen Compounds: Cyclic, Linear, and High Polymeric Systems. — Elsevier Science, 2012.
 38. Pantel S., Becke-Goehring M. Sechs- und achtegliedrige Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff-Chemie. — Springer, 1969.
 39. Jaeger R.D., Gleria, M. Phosphazenes: A Worldwide Insight. Jaeger R.D., Gleria, M. —, 2004.
 40. Allcock H.R. Chemistry and Applications of Polyphosphazenes. — Wiley, 2002.
 41. Singler R.E., Hagnauer G.L. Polyphosphazenes: structure and applications - Carraher, Charles E // *Organometallic Polymers* Sheats J.E., Pittman C.U. : Academic Press, 1978. P. 257-269.

42. Allcock H.R. Recent advances in phosphazene (phosponitrilic) chemistry // *Chemical Reviews*. 1972. V. 72. № 4. P. 315-356.
43. Allcock H.R. Polyphosphazenes: New Polymers with Inorganic Backbone Atoms // *Science*. 1976. V. 193. № 4259. P. 1214-1219.
44. Allcock H.R. Small-molecule phosphazene rings as models for high polymeric chains // *Accounts of Chemical Research*. 1979. V. 12. № 10. P. 351-358.
45. Evans T.L., Allcock H.R. Poly(difluorophosphazene): A New Intermediate for the Synthesis of Poly(organophosphazenes) // *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*. 1981. V. 16. № 1. P. 409-423.
46. Allcock H.R. Inorganic Macromolecules // *Chemical & Engineering News Archive*. 1985. V. 63. № 11. P. 22-36.
47. Allcock H.R. Poly(organophosphazenes): Synthesis, unique properties, and applications // *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*. 1986. V. 6. № 1. P. 101-108.
48. Allcock H.R. Recent developments in polyphosphazene materials science // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2006. V. 10. № 5. P. 231-240.
49. Allcock H.R. A Perspective of Polyphosphazene Research // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2007. V. 16. № 4. P. 277.
50. Allcock H.R. Chapter 9 - Strained Inorganic Heterocyclic Compounds and Their Conversion to Macrocycles and High Polymers // *Studies in Inorganic Chemistry* V. 14. Steudel R. : Elsevier, 1992. P. 145-169.
51. Allcock H.R. Polymerization of cyclic phosphazenes // *Polymer*. 1980. V. 21. № 6. P. 673-683.
52. Allcock H.R. 26 - Phosphazene High Polymers A2 - Allen, Geoffrey // *Comprehensive Polymer Science and Supplements* Bevington J.C. Amsterdam : Pergamon, 1989. P. 525-532.
53. Allen G., Lewis C.J., Todd S.M. Polyphosphazenes: Part 1 synthesis // *Polymer*. 1970. V. 11. № 1. P. 31-43.

54. Tate D.P. Polyphosphazene elastomers // *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*. 1974. V. 48. № 1. P. 33-45.
55. Singler R.E., Schneider N.S., Hagnauer G.L. Polyphosphazenes: Synthesis—properties—applications // *Polymer Engineering & Science*. 1975. V. 15. № 5. P. 321-338.
56. Hagnauer G.L. Polydichlorophosphazene Polymerization Studies // *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*. 1981. V. 16. № 1. P. 385-408.
57. Vyacheslav V.K., Mitropol'skaya G.I., Zinovich Z.K. Polyphosphazens // *Russian Chemical Reviews*. 1982. V. 51. № 2. P. 149.
58. Тур Д.Р., Виноградова С.В. Некоторые проблемы в области синтеза полифосфазенов и возможные пути их решения // *Высокомолек. соед. А*. 1982. Т. 24. № 11. С. 2247.
59. Svetlana V.V., Dzidra R.T., Minosyants I.I. Polyfluoroalkoxyphosphazenes — a Promising Class of Organoelemental Polymers // *Russian Chemical Reviews*. 1984. V. 53. № 1. P. 49.
60. McWilliams A.R., Dorn H., Manners I. New Inorganic Polymers Containing Phosphorus // *New Aspects in Phosphorus Chemistry I* Majoral J.-P. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2002. P. 141-167.
61. Kumbar S.G., Bhattacharyya S., Nukavarapu S.P., Khan Y.M., Nair L.S., Laurencin C.T. In Vitro and In Vivo Characterization of Biodegradable Poly(organophosphazenes) for Biomedical Applications // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2006. V. 16. № 4. P. 365-385.
62. Allen C.W. Harry R. Allcock – A True Pioneer in the Field of Inorganic and Organometallic Polymers // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2006. V. 16. № 4. P. 273-276.
63. Andrianov A.K. Water-Soluble Polyphosphazenes for Biomedical Applications // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2006. V. 16. № 4. P. 397-406.

64. Stewart F.F., Peterson E.S. Sulfur–Nitrogen–Phosphorus-Containing Polymers // Handbook of Ring-Opening Polymerization : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. P. 97-122.
65. Neilson R.H., Wisian-Neilson P. Poly(alkyl/arylphosphazenes) and their precursors // Chemical Reviews. 1988. V. 88. № 3. P. 541-562.
66. Allcock H.R., Kugel R.L. Synthesis of High Polymeric Alkoxy- and Aryloxyphosphonitriles // Journal of the American Chemical Society. 1965. V. 87. № 18. P. 4216-4217.
67. Allcock H.R., Kugel R.L., Valan K.J. Phosphonitrilic Compounds. VI. High Molecular Weight Poly(alkoxy- and aryloxyphosphazenes) // Inorganic Chemistry. 1966. V. 5. № 10. P. 1709-1715.
68. MacCallum J.R., Tanner J. The effect of sulfur on the polymerization of hexachlorocyclotriphosphazene // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters. 1969. V. 7. № 10. P. 743-747.
69. Korshak V.V., Vinogradova S.V., Tur D.R., Kazarova N.N. Effect of chemical inhomogeneities of polychlorophosphazenes on the synthesis and properties of polyorganophosphazenes // Acta Polymerica. 1980. V. 31. № 11. P. 669-672.
70. Devadoss E., Nair C.P.R. Comparative study of some catalysts in the ring-opening polymerization of chlorocyclophosphazenes // Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. 1984. V. 23. № 2. P. 272-277.
71. Ganapathiappan S., Dhathathreyan K.S., Krishnamurthy S.S. New initiators for the ring-opening thermal polymerization of hexachlorocyclotriphosphazene: synthesis of linear poly(dichlorophosphazene) in high yields // Macromolecules. 1987. V. 20. № 7. P. 1501-1505.
72. Allcock H.R. Poly(organophosphazenes)—Unusual New High Polymers // Angewandte Chemie International Edition in English. 1977. V. 16. № 3. P. 147-156.

73. Allcock H.R., Gardner J.E., Smeltz K.M. Polymerization of Hexachlorocyclotriphosphazene. The Role of Phosphorus Pentachloride, Water, and Hydrogen Chloride // *Macromolecules*. 1975. V. 8. № 1. P. 36-42.
74. Konecny J.O., Douglas C.M. Polymerization of dichlorophosphinic nitriles // *Journal of Polymer Science*. 1959. V. 36. № 130. P. 195-203.
75. Jacques J.K., Mole M.F., Paddock N.L. 377. Phosphonitrilic derivatives. Part XII. The heats of polymerisation of the cyclic phosphonitrilic chlorides // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. 1965. № 0. P. 2112-2115.
76. MacCallum J.R., Werninck A. Kinetics of bulk polymerization of trimeric phosphonitrilic chloride // *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. 1967. V. 5. № 12. P. 3061-3070.
77. Colclough R.O., Gee G. Thermal polymerization of trimeric phosphonitrilic chloride // *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. 1967. V. 16. № 7. P. 3639-3642.
78. Emsley J., Udy P.B. Polymerization of hexachlorotriphosphonitrile, $(\text{NPCl}_2)_3$ // *Polymer*. 1972. V. 13. № 12. P. 593-594.
79. Horn H.-G., Kolkman F. Polymere mit phosphor-stickstoff-bindungen, 5. Zu reaktion und polymerisation von $(\text{NPCl}_2)_3$ in gegenwart von elementhalogeniden und borsäureestern // *Die Makromolekulare Chemie*. 1982. V. 183. № 8. P. 1833-1841.
80. Osada Y., Hashidzume M., Tsuchida E., Bell A.T. Polymerization of phosphazene crystal by plasma-exposure // *Nature*. 1980. V. 286. P. 693.
81. Klein J.A., Bell A.T., Soong D.S. Plasma-initiated polymerization of hexachlorocyclotriphosphazene // *Macromolecules*. 1987. V. 20. № 4. P. 782-789.
82. Vorac Z., Alberti M., Janca J. Polymerization of Halogenophosphazenes in Capacitively Induced Plasma Discharges // *Plasma Processes and Polymers*. 2009. V. 6. № 4. P. 262-268.

83. Sennett M.S., Hagnauer G.L., Singler R.E., Davies G. Kinetics and mechanism of the boron trichloride-catalyzed thermal ring-opening polymerization of hexachlorocyclotriphosphazene in 1,2,4-trichlorobenzene solution // *Macromolecules*. 1986. V. 19. № 4. P. 959-964.
84. Retuert J., Ponce S., Quijada J.R. The solution polymerization of hexachlorocyclotriphosphazene // *Polymer Bulletin*. 1979. V. 1. № 9. P. 653-657.
85. Retuert J., Aguilera C., Martinez F. Solution polymerization of phosphonitrilic chloride trimer in chlorobenzene // *Polymer Bulletin*. 1982. V. 6. № 10. P. 535-539.
86. Scopelianos A.G., Allcock H.R. Polymerization of hexachlorocyclotriphosphazene in the presence of carbon disulfide // *Macromolecules*. 1987. V. 20. № 2. P. 432-433.
87. Mujumdar A.N., Young S.G., Merker R.L., Magill J.H. A study of solution polymerization of polyphosphazenes // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 1. P. 14-21.
88. Zhang Y., Huynh K., Manners I., Reed C.A. Ambient temperature ring-opening polymerisation (ROP) of cyclic chlorophosphazene trimer [N₃P₃Cl₆] catalyzed by silylium ions // *Chemical Communications*. 2008. № 4. P. 494-496.
89. Maccallum J.R., Tanner J. The Thermal Degradation of Some Polyphosphazenes // *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*. 1970. V. 4. № 2. P. 481-491.
90. John K., Moeller T. Phosphonitrilic Bromides // *Journal of the American Chemical Society*. 1960. V. 82. № 10. P. 2647-2648.
91. Otto R.J.A., Audrieth L.F. Triphosphonitrilic Hexa-Isothiocyanate // *Journal of the American Chemical Society*. 1958. V. 80. № 21. P. 5894-5895.
92. Allcock H.R., Patterson D.B., Evans T.L. Synthesis of Open-Chain Poly(difluorophosphazene) and Its Reactions with Alkoxides, Aryloxides, and Amines // *Macromolecules*. 1979. V. 12. № 2. P. 172-177.

93. Becke-Goehring M., Mann T., Euler H.D. Über Phosphorstickstoff-Verbindungen, X: Die Synthese von zwei neuen Phosphornitrid-chloriden // Chemische Berichte. 1961. V. 94. № 1. P. 193-198.
94. Becke-Goehring M., Gehrman W., Goetze W. Über Phosphorstickstoff-Verbindungen. XV. Die Umsetzung zwischen Hydroxylamin und Phosphorpentachlorid // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1963. V. 326. № 3-4. P. 127-138.
95. Becke-Goehring M., Debo A., Fluck E., Goetze W. Über Phosphorstickstoff-Verbindungen, XI. Zur Kenntnis des Trichlor-phosphornitrido-phosphoryldichlorids und der Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Distickstofftetroxyd // Chemische Berichte. 1961. V. 94. № 5. P. 1383-1387.
96. Glemser O., Biermann U., v. Halasz S.P. Über die reaktionen von phosphoroxyhalogeniden mit hexamethyldisilazan // Inorganic and Nuclear Chemistry Letters. 1969. V. 5. № 7. P. 501-508.
97. Emsley J., Moore J., Udy P.B. A new and simple method of preparing dichlorophosphinylphosphorimidic trichloride // Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical. 1971. № 0. P. 2863-2864.
98. Potin P., De Jaeger R. Polyphosphazenes: Synthesis, structures, properties, applications // European Polymer Journal. 1991. V. 27. № 4. P. 341-348.
99. Becke-Goehring M., Lehr W. Über Phosphorstickstoffverbindungen. XIV. Die Verbindungen mit der Zusammensetzung P_2NCl_7 // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1963. V. 325. № 5-6. P. 287-301.
100. Володин А.А., Киреев В.В., Коршак В.В., Филиппов Е.А. // ЖОХ. 1972. Т. 42. № 104. С. 510.
101. Riesel L., Somieski R. Synthese und Eigenschaften linearer Phosphorylchlorphosphazene // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1975. V. 411. № 2. P. 148-152.

102. Roesky H.W., Grimm L.F., Niecke E. Zur Darstellung und Charakterisierung von linearen Diphosphazenen // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1971. V. 385. № 1-2. P. 102-112.
103. Roesky H.W., Grimm L.F. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Typs $R(N=PX_2)_x-N=PCl_3$ // Angewandte Chemie. 1970. V. 82. № 6. P. 255-256.
104. Roesky H.W. Lineare und cyclische Chlorphosphazene // Chemische Berichte. 1972. V. 105. № 4. P. 1439-1445.
105. Becke-Goehring M., Wunsch G. Zur Kenntnis der Chemie der Silazane, II. Über die Synthese von Verbindungen mit Silicium-Stickstoff-Phosphor-Bindungen // Chemische Berichte. 1960. V. 93. № 2. P. 326-332.
106. Fluck E. Untersuchungen der kernmagnetischen Resonanz von Phosphorverbindungen. IV. Die Konstitution von Phosphornitridhalogeniden // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1962. V. 315. № 3-4. P. 181-190.
107. Honeyman C.H., Manners I., Morrissey C.T., Allcock H.R. Ambient Temperature Synthesis of Poly(dichlorophosphazene) with Molecular Weight Control // Journal of the American Chemical Society. 1995. V. 117. № 26. P. 7035-7036.
108. Niecke E., Bitter W. N-trimethylsilyl-trichlorphosphinimin // Inorganic and Nuclear Chemistry Letters. 1973. V. 9. № 2. P. 127-129.
109. Honeyman C.H., Lough A.J., Manners I. Synthesis and Structures of the Halogenated Tungsten(VI) Phosphoraniminate Complexes $WCl_5(N:PCl_3)$ and $WCl_4(N:PCl_2Ph)_2$ and the Weakly Coordinated Ion Pair $[WCl_4(N:PCl_3)][GaCl_4]$ // Inorganic Chemistry. 1994. V. 33. № 13. P. 2988-2993.
110. Allcock H.R., Crane C.A., Morrissey C.T., Nelson J.M., Reeves S.D., Honeyman C.H., Manners I. "Living" Cationic Polymerization of Phosphoranimines as an Ambient Temperature Route to Polyphosphazenes with Controlled Molecular Weights // Macromolecules. 1996. V. 29. № 24. P. 7740-7747.

111. Allcock H.R., Reeves S.D., de Denus C.R., Crane C.A. Influence of Reaction Parameters on the Living Cationic Polymerization of Phosphoranimines to Polyphosphazenes // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 4. P. 748-754.
112. Rivard E., Huynh K., Lough A.J., Manners I. Donor-Stabilized Cations and Imine Transfer from N-Silylphosphoranimines // *Journal of the American Chemical Society*. 2004. V. 126. № 8. P. 2286-2287.
113. Burford N., Losier P., Phillips A.D., Ragogna P.J., Cameron T.S. Nitrogen Ligands on Phosphorus(III) Lewis Acceptors: A Versatile New Synthetic Approach to Unusual N–P Structural Arrangements // *Inorganic Chemistry*. 2003. V. 42. № 4. P. 1087-1091.
114. Weiss R., Engel S. Electrostatic Activation of Nucleofuges: Cationic Leaving Groups // *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1992. V. 31. № 2. P. 216-217.
115. Weiss R., Engel S. Poly-Onio Substituted Phosphorus Compounds // *Synthesis*. 1991. V. 1991. № 12. P. 1077-1079.
116. Blackstone V., Pfirrmann S., Helten H., Staubitz A., Presa Soto A., Whittell G.R., Manners I. A Cooperative Role for the Counteranion in the PCl_5 -Initiated Living, Cationic Chain Growth Polycondensation of the Phosphoranimine $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ // *Journal of the American Chemical Society*. 2012. V. 134. № 37. P. 15293-15296.
117. Manners I., Allcock H.R., Renner G., Nuyken O. Poly(carbophosphazenes): a new class of inorganic-organic macromolecules // *Journal of the American Chemical Society*. 1989. V. 111. № 14. P. 5478-5480.
118. Dodge J.A., Manners I., Allcock H.R., Renner G., Nuyken O. Poly(thiophosphazenes): new inorganic macromolecules with backbones composed of phosphorus, nitrogen, and sulfur atoms // *Journal of the American Chemical Society*. 1990. V. 112. № 3. P. 1268-1269.

119. Fluck E., Schmid E., Haubold W. Notizen: 2.2.4.4.6-Pentachlor-2.4-diphosphazene-1.3.5-triazin / 2,2,4,4,6-Pentachloro-2,4-diphosphazene-1,3,5-triazine // Zeitschrift für Naturforschung B. 1975. V. 30. № 9-10. P. 808.
120. Allcock H.R., Coley S.M., Manners I., Visscher K.B., Parvez M., Nuyken O., Renner G. Reactivity and polymerization behavior of a pentachlorocyclocarbophosphazene, N₃P₂CCl₅ // Inorganic Chemistry. 1993. V. 32. № 23. P. 5088-5094.
121. Rivard E., Lough A.J., Manners I. A New, Convenient Synthesis of the Linear Phosphazene Salt [Cl₃PNPCl₃]Cl: Preparation of Higher Linear Homologues [Cl₃PN-(PCl₂N)_xPCl₃]Cl (x = 1–3) and the 16-Membered Macrocyclic [NCCl(NPCl₂)₃]₂ // Inorganic Chemistry. 2004. V. 43. № 9. P. 2765-2767.
122. Dillon K.B., Reeve R.N., Waddington T.C. Adducts of phosphorus(V) chloride with pyridine bases // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. 1977. № 14. P. 1410-1416.
123. Blackstone V., Lough A.J., Murray M., Manners I. Probing the Mechanism of the PCl₅-Initiated Living Cationic Polymerization of the Phosphoranimine Cl₃P=NSiMe₃ using Model Compound Chemistry // Journal of the American Chemical Society. 2009. V. 131. № 10. P. 3658-3667.
124. Allcock H.R., Patterson D.B. Phosphorus-nitrogen compounds. 27. Ring-ring and ring-chain equilibration of dimethylphosphazenes. Relation to phosphazene polymerization // Inorganic Chemistry. 1977. V. 16. № 1. P. 197-200.
125. Allcock H.R., Schmutz J.L., Kosydar K.M. A New Route for Poly(organophosphazene) Synthesis. Polymerization, Copolymerization, and Ring-Ring Equilibration of Trifluoroethoxy- and Chloro-Substituted Cyclotriphosphazenes 1,2 // Macromolecules. 1978. V. 11. № 1. P. 179-186.
126. Zhang S., Ali S., Ma H., Zhang L., Wu Z., Wu D., Hu T.S. Preparation of Poly(bis(phenoxy)phosphazene) and ³¹P NMR Analysis of Its Structural Defects under Various Synthesis Conditions // The Journal of Physical Chemistry B. 2016. V. 120. № 43. P. 11307-11316.

127. Allcock H.R., Kugel R.L. Phosphonitrilic Compounds. VII. High Molecular Weight Poly(diaminophosphazenes) // *Inorganic Chemistry*. 1966. V. 5. № 10. P. 1716-1718.
128. Allcock H.R., Krause W.E. Polyphosphazenes with Adamantyl Side Groups // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 19. P. 5683-5687.
129. Tian Z., Chen C., Allcock H.R. New Mixed-Substituent Fluorophosphazene High Polymers and Small Molecule Cyclophosphazene Models: Synthesis, Characterization, and Structure Property Correlations // *Macromolecules*. 2015. V. 48. № 5. P. 1483-1492.
130. Korshak V.V., Vinogradova S.V., Tur D.R., Kasarova N.N., Komarova L.I., Gilman L.M. Über den Einfluß von Wasser auf die Polymerisation von Hexachlorcyclotriphosphazen // *Acta Polymerica*. 1979. V. 30. № 5. P. 245-248.
131. Андреева М.А., Булычева Е.Г., Любавская Е.А., Слонимский Г.Л., Коршак В.В., Виноградова С.В. Синтез и исследование полиорганофосфазенов со смешанным обрамлением // *Высокомолек. соед. А*. 1979. Т. 21. № 1. С. 48-53.
132. Vinogradova S.V., Tur D.R., Minos'Janc I.I., Lependina O.L., Larina N.I., Koršak V.V. Some relationships of the reaction of poly(dichlorophosphazens) with 2,2,2-sodium trifluoroethylate (R) // *Acta Polymerica*. 1982. V. 33. № 10. P. 598-604.
133. Korshak V.V., Vinogradova S.V., Tur D.R., Kazarova N.N. Investigation on the formation of polychlorophosphazene branchings at different units of the polymer chain (in Russian) // *Acta Polymerica*. 1980. V. 31. № 9. P. 568-571.
134. Vinogradova S.V., Tur D.R., Minos'janc I.I., Komarova L.I., Koršak V.V. Importance of hydrolysis as a secondary reaction in the synthesis of poly-[bis-(trifluoroethoxy)phosphazenes] // *Acta Polymerica*. 1982. V. 33. № 5. P. 331-334.
135. Fitzsimmons B.W., Shaw R.A. 338. Phosphorus-nitrogen compounds. Part VII. Alkoxy- and aryloxy-cyclophosphazenes // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. 1964. № 0. P. 1735-1741.

136. Dishon B. Trimeric Phosponitrillic Dibutyl and Dimethyl Ester // Journal of the American Chemical Society. 1949. V. 71. № 6. P. 2251-2251.
137. Fitzsimmons B.W., Hewlett C., Hills K., Shaw R.A. Phosphorus-nitrogen compounds. Part XXIV. Studies on the alcoholysis and hydrolysis of geminal phenylchlorocyclotriphosphazatrienes. Some "cyclotriphosphazadienes" and a "cyclotriphosphazene" // Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical. 1967. № 0. P. 679-683.
138. Fitzsimmons B.W., Shaw R.A., Nichols G.M. Alkoxy- and Aryloxycyclophosphazenes // Inorganic Syntheses : John Wiley & Sons, Inc., 2007. P. 77-84.
139. Hamalainen C., Reeves W.A., Guthrie J.D. Cotton Made Flame-Resistant with Bromine-Containing Phosponitrilates in Combination with THPC Resins // Text. Res. J. 1956. V. 26. P. 145-149.
140. Ratz R., Schroeder H., Ulrich H., Kober E., Grundmann C. A New Class of Stable Phosponitrilic Acid Esters. Polyfluoroalkyl Phosponitrilates // Journal of the American Chemical Society. 1962. V. 84. № 4. P. 551-555.
141. Lederle H., Kober E., Ottmann G. Fluoroalkyl Phosponitrilates: A New Class of Potential Fire-Resistant Hydraulic Fluids and Lubricants // Journal of Chemical & Engineering Data. 1966. V. 11. № 2. P. 221-228.
142. Allcock H.R., Kugel R.L. Phosponitrilic Compounds. V. Cyclized Products from the Reactions of Hexachlorocyclotriphosphazene (Phosponitrilic Chloride Trimer) with Aromatic Dihydroxy, Dithiol, and Diamino Compounds // Inorganic Chemistry. 1966. V. 5. № 6. P. 1016-1020.
143. Allcock H.R. New Reactions of Phosponitrilic Chloride Trimer. Substitution and Cleavage Reactions with Catechol and Triethylamine // Journal of the American Chemical Society. 1963. V. 85. № 24. P. 4050-4051.
144. Allcock H.R. Phosponitrilic Compounds. II.1 Reactions of Phosponitrilic Chlorides with Catechol and Triethylamine // Journal of the American Chemical Society. 1964. V. 86. № 13. P. 2591-2595.

145. Allcock H.R., Cook W.J. Thermolysis of Poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene] // *Macromolecules*. 1974. V. 7. № 3. P. 284-290.
146. Liu X., Breon J.P., Chen C., Allcock H.R. Substituent Exchange Reactions of Linear Oligomeric Aryloxyphosphazenes with Sodium 2,2,2-Trifluoroethoxide // *Inorganic Chemistry*. 2012. V. 51. № 21. P. 11910-11916.
147. Киреев В.В., Биттирова Ф.А., Митропольская Г.И., Микитаев А.К., Папков В.С., Ильина М.Н. Синтез и исследование некоторых полиалкоксифосфазенов // *Высокомолекулярные соединения*. 1984. Т. 26. № 1. С. 140-144.
148. Sokolskaya I.B., Kochervinskij V.V., Kireev V.V., Korshak V.V., Zelenov J.V., Bittirova F.A. // *Dokl. AN USSR*. 1981. V. 258. P. 911.
149. Sułkowski W., Sułkowska A., Kireev V. Spectroscopic studies on poly(diorgano)phosphazenes, a new class of medical polymers // *Journal of Molecular Structure*. 1995. V. 349. P. 353-356.
150. Beres J.J., Schneider N.S., Desper C.R., Singler R.E. Crystalline Poly(organophosphazene) Blends and Copolymers // *Macromolecules*. 1979. V. 12. № 4. P. 566-575.
151. Austin P.E., Riding G.H., Allcock H.R. Improved method for the synthesis of poly(organophosphazenes) and hindered cyclophosphazenes // *Macromolecules*. 1983. V. 16. № 5. P. 719-722.
152. Gleria N., Minto F., Lora S., Busulini L., Bortolus P. Photochemical behavior of poly(organophosphazenes). 4. Photosensitization properties of poly[bis(4-benzoylphenoxy)phosphazene] // *Macromolecules*. 1986. V. 19. № 3. P. 574-578.
153. Allcock H.R., Kwon S. Covalent linkage of proteins to surface-modified poly(organophosphazenes): immobilization of glucose-6-phosphate dehydrogenase and trypsin // *Macromolecules*. 1986. V. 19. № 6. P. 1502-1508.
154. Gleria M., Bolognesi A., Porzio W., Catellani M., Destri S., Audisio G. Grafting reactions onto poly(organophosphazenes). I. The case of poly[bis(4-

- isopropylphenoxy) phosphazene-g-polystyrene copolymers // *Macromolecules*. 1987. V. 20. № 3. P. 469-473.
155. Gleria M., Minto F., Flamigni L., Bortolus P. Photochemical behavior of poly(organophosphazenes). 5. Photochemistry of poly[bis(4-benzoylphenoxy)phosphazene], $[NP(OC_6H_4COC_6H_5)_2]_n$, in solution // *Macromolecules*. 1987. V. 20. № 8. P. 1766-1770.
156. Allcock H.R., Kwon S. An ionically crosslinkable polyphosphazene: poly[bis(carboxylatophenoxy)phosphazene] and its hydrogels and membranes // *Macromolecules*. 1989. V. 22. № 1. P. 75-79.
157. Allcock H.R., Coggio W.D., Archibald R.S., Brennan D.J. Organosilylphosphazene oligomers and polymers: synthesis via (lithioaryloxy)phosphazenes // *Macromolecules*. 1989. V. 22. № 9. P. 3571-3578.
158. Allcock H.R., Mang M.N., Dembek A.A., Wynne K.J. Poly[(aryloxy)phosphazenes] with phenylphenoxy and related bulky side groups: synthesis, thermal transition behavior, and optical properties // *Macromolecules*. 1989. V. 22. № 11. P. 4179-4190.
159. Allcock H.R., Dembek A.A., Klingenberg E.H. Synthesis and characterization of polyphosphazene (η^6 -arene)chromium tricarbonyl derivatives // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 18. P. 5208-5214.
160. Medici A., Fantin G., Pedrini P., Gleria M., Minto F. Functionalization of phosphazenes. 1. Synthesis of phosphazene materials containing hydroxyl groups // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 10. P. 2569-2574.
161. Allcock H.R., Nelson C.J., Coggio W.D., Manners I., Koros W.J., Walker D.R.B., Pessan L.A. Gas permeation and selectivity of poly(organophosphazene) membranes // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 7. P. 1493-1502.
162. Allcock H.R., Klingenberg E.H., Welker M.F. Alkanesulfonation of cyclic and high polymeric phosphazenes // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 20. P. 5512-5519.

163. Gleria M., Minto F., Fontana G., Bertani R., Facchin G. Functionalization of Poly(organophosphazenes). 4. Radical-Induced Grafting of Anhydride Groups onto Poly[bis(4-ethylphenoxy)phosphazene] // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 13. P. 4399-4407.
164. Singler R.E., Willingham R.A., Noel C., Friedrich C., Bosio L., Atkins E. Thermotropic liquid crystalline poly(organophosphazene) // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 2. P. 510-516.
165. Taylor T.J., Presa Soto A., Huynh K., Lough A.J., Swain A.C., Norman N.C., Russell C.A., Manners I. Synthesis of Poly(alkyl/arylphosphazenes) via the Ambient Temperature Phosphite-Mediated Chain-Growth Polycondensation of (N-Silyl)bromophosphoranimines // *Macromolecules*. 2010. V. 43. № 18. P. 7446-7452.
166. Sulkowski W.W., Zmudzinski L., Kireev V., Sulkowska A. Synthesis and X-ray Studies of Poydiphenoxyphosphazene // *Phosphorus Research Bulletin*. 1999. V. 10. P. 772-776.
167. Singler R.E., LaLiberte B.L., Matton R.W. *Macromolecular Syntheses* V. 8. : J. Wiley., 1982. P. 83.
168. Allcock H.R., Maher A.E., Ambler C.M. Side Group Exchange in Poly(organophosphazenes) with Fluoroalkoxy Substituents // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 15. P. 5566-5572.
169. Matyjaszewski K., Franz U., Montague R.A., White M.L. Synthesis of polyphosphazenes from phosphoranimines and phosphine azides // *Polymer*. 1994. V. 35. № 23. P. 5005-5011.
170. Matyjaszewski K., Moore M.K., White M.L. Synthesis of polyphosphazene block copolymers bearing alkoxyethoxy and trifluoroethoxy groups // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 25. P. 6741-6748.
171. Allcock H.R., Reeves S.D., Nelson J.M., Crane C.A., Manners I. Polyphosphazene Block Copolymers via the Controlled Cationic, Ambient Temperature

- Polymerization of Phosphoranimines // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 7. P. 2213-2215.
172. Allcock H.R., Nelson J.M., Reeves S.D., Honeyman C.H., Manners I. Ambient-Temperature Direct Synthesis of Poly(organophosphazenes) via the “Living” Cationic Polymerization of Organo-Substituted Phosphoranimines // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 1. P. 50-56.
173. Allcock H.R., Powell E.S., Maher A.E., Prange R.L., de Denuis C.R. Telechelic Polyphosphazenes: Reaction of Living Poly(dichlorophosphazene) Chains with Alkoxy and Aryloxy Phosphoranimines // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 10. P. 3635-3641.
174. Nelson J.M., Primrose A.P., Hartle T.J., Allcock H.R., Manners I. Synthesis of the First Organic Polymer/Polyphosphazene Block Copolymers: Ambient Temperature Synthesis of Triblock Poly(Phosphazene-ethylene oxide) Copolymers // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 3. P. 947-949.
175. Nelson J.M., Allcock H.R. Synthesis of Triarmed-Star Polyphosphazenes via the “Living” Cationic Polymerization of Phosphoranimines at Ambient Temperatures // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 6. P. 1854-1856.
176. Jian Z., Petrov A.R., Hangaly N.K., Li S., Rong W., Mou Z., Rufanov K.A., Harms K., Sundermeyer J., Cui D. Phosphazene-Functionalized Cyclopentadienyl and Its Derivatives Ligated Rare-Earth Metal Alkyl Complexes: Synthesis, Structures, and Catalysis on Ethylene Polymerization // *Organometallics*. 2012. V. 31. № 11. P. 4267-4282.
177. Hangaly N.K., Petrov A.R., Elfferding M., Harms K., Sundermeyer J. Tetrahydropentalenyl-phosphazene constrained geometry complexes of rare-earth metal alkyls // *Dalton Transactions*. 2014. V. 43. № 19. P. 7109-7120.
178. Kirsanov A.V., Zhmurova J.N. // *Zh. Obshch. Khim.* 1958. V. 28. P. 2478.
179. Kabachnik M.J., Giljarov V.A. // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk.* 1961. P. 819.

180. Kireev V.V., Kolesnikov G.S., Titov S.S. // *Zh. Obshch. Khim.* 1970. V. 40. P. 2015.
181. Riesel L., Patzmann H.H., Bartich H.P. Darstellung und Eigenschaften der Imidodiphosphorsäureamide // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* 1974. V. 404. P. 219-224.
182. du Preez J.G.H., U Knabl K., Krüger L., Brecht B.J.A.M.v. Derivatives of Imidopyrophosphoric Acids as Extractants. Part I. The Preparation and Fundamental Constants of Tetraalkylimidopyrophosphoric Acids // *Solvent Extraction and Ion Exchange.* 1992. V. 10. № 5. P. 729-748.
183. du Preez J.G.H., Kruger L., M Sumter N. Derivatives of Imidopyrophosphoric Acids as Extractants. Part 2. The extraction Behaviour of Some Tetraalkyl Derivatives With Selected Lanthanide Ions // *Solvent Extraction and Ion Exchange.* 1992. V. 10. № 5. P. 749-767.
184. Jarvis N.V. Derivatives of Imidopyrophosphoric Acids as Extractants. Part 4. Extraction of Nitric Acid by N,N-N'-Octabutylimidodiphosphotetramide // *Solvent Extraction and Ion Exchange.* 1993. V. 11. № 2. P. 223-237.
185. Jarvis N.V., Kruger L., du Preez J.G.H. Derivatives of Imidopyrophosphoric Acids as Extractants. Part 5. The Determination of the Fundamental Constants of N,N-N',N'-Octaalkylimidodiphosphotetramides by Potentiometry // *Solvent Extraction and Ion Exchange.* 1993. V. 11. № 5. P. 811-830.
186. Jarvis N.V., Krüger L., du Preez J.G.H. Derivatives of Imidopyrophosphoric Acids as Extractants. Part 6. Determination of Metal Ion Extraction Mechanism of N,N-N',N'-Octabutylimidodiphosphotetramide by Potentiometry // *Solvent Extraction and Ion Exchange.* 1994. V. 12. № 2. P. 423-438.
187. Петрова В.А., Палант А.А., Резниченко В.А. // *Журнал неорганической химии.* 1993. Т. 38. С. 1373.
188. Turanov A.N., Karandashev V.K., Rodygina N.I., Fedoseev A.M. Extraction of rare-earth elements from nitric acid solutions with polyalkylphosphonitrilic acid // *Radiochemistry.* 2007. V. 49. № 3. P. 264-267.

189. Розен А.М., Волк В.И., Николотова З.И., Карташева Н.А., Барабаш А., И. // Радиохимия. 1981. Т. 23. С. 805.
190. Allcock H.R., Reeves S.D., Nelson J.M., Manners I. Synthesis and Characterization of Phosphazene Di- and Triblock Copolymers via the Controlled Cationic, Ambient Temperature Polymerization of Phosphoranimines // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 11. P. 3999-4007.
191. Gorlov M.V., Bredov N.S., Esin A.S., Kireev V.V. A direct synthesis of Cl₃PNSiMe₃ from PCl₅ and hexamethyldisilazane // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2016. V. 818. P. 82-84.
192. Fluck E. Untersuchungen der kernmagnetischen Resonanz von Phosphorverbindungen. VI. Die Konstitution von Phosphornitridhalogeniden. II // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1963. V. 320. № 1-4. P. 64-70.
193. Moran E.F. The preparation of linear phosphonitrilic chlorides // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1968. V. 30. № 6. P. 1405-1413.
194. Wang B. Development of a One-Pot in Situ Synthesis of Poly(dichlorophosphazene) from PCl₃ // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 2. P. 643-645.
195. Suárez Suárez S., Presa Soto D., Carriedo G.A., Presa Soto A., Staubitz A. Experimental and Theoretical Study of the Living Polymerization of N-Silylphosphoranimines. Synthesis of New Block Copolyphosphazenes // *Organometallics*. 2012. V. 31. № 7. P. 2571-2581.
196. Chiarizia R., McAlister D.R., Herlinger A.W. Trivalent Actinide and Lanthanide Separations by Dialkyl- Substituted Diphosphonic Acids // *Separation Science and Technology*. 2005. V. 40. № 1-3. P. 69-90.
197. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тупс Э. Органические растворители. — Москва : Издательство иностранной литературы, 1958.