

УСПЕХИ ХИМИИ

Т. XXX

1961 г.

Вып. 1

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФОНИТРИЛА

И. А. Грибова и У Бан-юань

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	3
II. Методы получения	3
1. Фосфонитрилгалоиды	3
2. Алкильные и арильные производные фосфонитрила	7
3. Фосфонитриламиды и N-замещенные фосфонитриламиды	10
4. Эфиры трифосфонитриловой кислоты	13
5. Высокомолекулярные производные фосфонитрила	14
III. Свойства	21

I. ВВЕДЕНИЕ

За последнее время широко исследуются гетероцепные элементоорганические полимеры. Среди них важное место занимают фосфорсодержащие соединения, обладающие рядом ценных свойств: негорючестью, огнестойкостью, термостойкостью.

Среди фосфорсодержащих полимеров интересны полимеры, содержащие $\text{P}=\text{N}$ — связь, отличающиеся большой термостойкостью. Наиболее широко изученным представителем соединений этого типа является фосфонитрилхлорид, а также полимеры на его основе, обладающие высокой эластичностью, и известные в литературе под названием «неорганического каучука»¹⁻⁶.

В настоящее время получена полимерномологическая серия фосфонитрильных соединений,— начиная от тримера, тетрамера и т. д. до высокомолекулярных соединений, которые обладают рядом важных свойств и находят применение в технике: в электропромышленности, как добавки к смазочным маслам, для придания тканям огнестойкости и других целей. Обзор работ по применению фосфонитрилхлорида и его полимеров приведен Ремоном⁴.

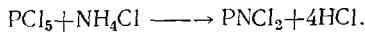
Полифосфонитрилхлорид по своему строению относится к неорганическим гетероцепным двухагрегатным высокомолекулярным соединениям⁷, т. е. к таким линейным высокомолекулярным соединениям, которые существуют как полимеры в твердом и жидким состояниях.

Полимеры, содержащие $\text{P}=\text{N}$ — связь и обрамленные различными органическими группами, относятся к элементоорганическим полимерам. Нами будут рассмотрены производные фосфонитрила и полимеры на их основе.

II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

1. ФОСФОНИТРИЛГАЛОИДЫ

Основным методом синтеза фосфонитрилхлорида является реакция пятихлористого фосфора с хлористым аммонием:



Реакция может проводиться как в среде органических растворителей,

так и без них⁸⁻¹¹. Подробный обзор методов получения фосфонитрилхлорида приведен Одритом, Штейнманом и Тоем¹ и Ремоном⁴.

Впервые реакция пятихлористого фосфора с газообразным аммиаком с целью получения амидов фосфорной кислоты была осуществлена Либихом в 1834 г.¹². Однако вместо ожидаемых амидов фосфорной кислоты было выделено небольшое количество вещества, устойчивого к действию гидролизующих агентов.

Позднее работами ряда ученых¹³⁻¹⁶ было показано, что соединение, полученное Либихом, является фосфонитрилхлоридом и ему соответствует формула тримера — $[PNCI_2]_3$. Стокс⁸⁻¹⁰ для получения фосфонитрилхлорида использовал реакцию пятихлористого фосфора с хлористым аммонием при 150—200°. Реакцию проводили в запаянных трубках. Выделение в процессе реакции хлористого водорода делало этот способ опасным и неудобным. В результате реакции Стоксом⁸⁻¹⁰ были выделены и охарактеризованы циклические тример и тетramer фосфонитрилхлорида.

Этот метод в дальнейшем усовершенствовали Шенк и Ремер¹¹, использовавшие автоклав вместо трубок. Подробное исследование этой реакции показало, что выход циклических тримера и тетрамера зависит от соотношения исходных компонентов, температуры реакции и продолжительности нагревания¹⁷. Оптимальными условиями оказались следующие: 52,1 г пятихлористого фосфора и 50—100 г хлористого аммония. Температура реакции 145—160°, продолжительность 4—6 часов. В этих условиях выход циклического тримера достигал величины ~95%.

Значительно удобнее проводить эту реакцию в среде органических растворителей, что дает, с одной стороны, возможность проводить ее в более мягких гомогенных условиях, с другой,— исключается возможность взрывов. Шенк и Ремер¹¹ использовали S-тетрахлорэтан как растворитель в этой реакции. При большом избытке хлористого аммония при 135° в течение 20 часов образуется смесь полимергомологов фосфонитрилхлорида, состоящая из 75% тримера и 25% тетрамера.

Для получения полимергомологов фосфонитрилхлорида с коэффициентом полимеризации $n=7$ и более Тея и Петерс¹⁸ рекомендуют использовать катализаторы: $AlCl_3$, PCl_5 и хинолин. В этих условиях выход гептамера фосфонитрилхлорида составляет 55—60%.

При проведении реакций в среде органических растворителей соотношение исходных компонентов, температура реакции и продолжительность также оказывают существенное влияние на выход продуктов реакции.

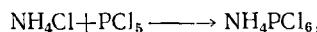
Йокояма и Ямара¹⁹ показали, что с увеличением температуры реакции, ее продолжительности и избытка хлористого аммония выход циклического тримера уменьшается вследствие наличия побочных реакций. Максимальный выход тримера фосфонитрилхлорида (40%) достигается при молярном соотношении $PCl_5 : NH_4Cl$, равном 1 : 1,15 и температуре реакции 132—134°.

При неполном аммонолизе пятихлористого фосфора образуются с высоким выходом линейные полимеры состава $[PNCI_2]_n \cdot PCl_5$, не растворимые в петролейном эфире. Эти же линейные полимеры могут быть получены действием пятихлористого фосфора на циклические полимеры²⁰. Индивидуальные члены этой серии не были получены в чистом виде, так как они термически неустойчивы и легко отщепляют пятихлористый фосфор даже в слегка полярных растворителях.

Эти линейные полимеры отличаются от циклических полимеров высокой полярностью, большей реакционной способностью. При обработке хлористым амmonием они превращаются в смесь циклических полимеров при условии, если n очень мало. Если $n > 2$, рост цепи преобладает над образованием кольца.

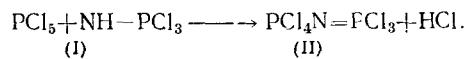
Иокояма и Ямада¹⁹ исследовали влияние природы различных растворителей на синтез фосфонитрилхлорида, таких как хлорбензол, хлороформ и четыреххлористый углерод и показали, что реакция в хлороформе и четыреххлористом углероде не протекает. В этом синтезе хлорбензол может быть использован вместо тетрахлорэтана. Можно предположить, что в синтезе фосфонитрилхлорида существенное влияние оказывает не природа растворителя, а температура реакции.

Механизм реакции пятихлористого фосфора с хлористым аммонием еще недостаточно изучен. Педдок и Сирле²⁰ считают, что реакция проходит ступенчато. На первой стадии происходит образование неустойчивого гексахлораммонийфосфата по схеме:



который далее распадается на NH_2PCl_4 или, более вероятно, на $\text{NH}=\text{PCl}_3^+$.

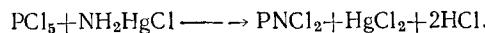
Последнее соединение может реагировать либо с самим собой, либо с PCl_5 с образованием $\text{PCl}_4-\text{N}=\text{PCl}_3$:



Соединения (I) и (II) являются первыми членами двух серий полимеров: $\text{H}(\text{NPCl}_2)_n\text{Cl}$ и $\text{PCl}_4(\text{NPCl}_2)_n\text{Cl}$.

Высшие полимеры могут образоваться как при последовательном взаимодействии образовавшихся соединений с исходными компонентами, так и при взаимодействии с промежуточными соединениями.

Из других методов получения фосфонитрилхлорида следует указать на реакцию пятихлористого фосфора с NH_2HgCl^1 по схеме:



Кроме того, как показали Мюрей и Ветров^{21, 22}, нитриды фосфора при температуре выше 700° медленно подвергаются действию хлора с образованием фосфонитрилхлоридов.



Фосфонитрилбромиды и некоторые фосфонитрилгалоиды, содержащие бром и хлор, могут быть получены, так же как и фосфонитрилхлорид, взаимодействием пятибромистого или пятихлористого фосфора с бромистым аммонием в среде органических растворителей^{23, 24}.

Райс, Дааш, Холден и Кон²³ использовали для синтеза фосфонитрилгалоидов, содержащих хлор и бром, реакцию смеси треххлористого фосфора и брома с хлористым аммонием, или смесь трехбромистого фосфора и пятихлористого фосфора с хлористым аммонием. В результате реакции были получены следующие галоидопроизводные фосфонитрила: $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5\text{Br}$; $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4\text{Br}_2$; $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{Br}_4$. Известны в литературе также фосфонитрилфториды и фосфонитрилфторхлориды^{5, 26–32}.

Получить фосфонитрилхлориды взаимодействием фтористого амmonия с пятихлористым фосфором Одриту с сотрудниками¹ не удалось. В результате реакции образовывался гексафторфосфат аммония.

Реакция трифосфонитрилхлорида с фтористым серебром привела к продуктам неопределенного состава.

При нагревании фтористого свинца с фосфонитрилхлоридом при 130—180° образуется смесь жидких продуктов, из которой удалось выделить продукты $\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_2\text{F}_6$; $\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_4\text{F}_4$ и $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4\text{F}_2^1$ и $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Фосфонитрилфториды образуются также при взаимодействии фосфонитрилхлорида (тримера или тетрамера) с фторсульфинатом калия

при 120—125° по схеме:



При этом степень полимеризации фосфонитрилгалоида не изменяется²⁵.

Из новых методов синтеза фосфонитрилфторидов следует указать на работу Мао, Дрезднера и Янга²⁸, которые получили $[\text{PNF}_2]_3$ и $[\text{PNF}_2]_4$ из P_3N_5 при нагревании до 700° с фтористым азотом или CF_3SF_5 .

Известны также изотиоцианатные производные фосфонитрила. Отто и Одрит³³ получили их взаимодействием тримера фосфонитрилхлорида с изотиоцианатом калия в растворе ацетона.

В табл. I приведены известные в настоящее время галоидопроизводные фосфонитрила.

ТАБЛИЦА I
Галоидопроизводные фосфонитрила

Формула соединения	Темпера- тура плав- ления, °C	Температура кипения, °C		Ссылки на литературу
		при 13 мм пр. ст.	при 760 мм пр. ст.	
$(\text{PNCl}_2)_3$	114,0	127	265	1, 6, 12, 17, 34—38
$(\text{PNCl}_2)_4$	123,0	188	328,5	1, 6, 37, 38
$(\text{PNCl}_2)_5$	40,5	223	полимериз.	6, 37
$(\text{PNCl}_2)_6$	91,0	261	то же	6, 37
$(\text{PNCl}_2)_7$	—18,0	289	» »	6, 37
$(\text{PNF}_2)_3$	26,8	—	50,9	25, 27—29, 34—36
$(\text{PNF}_2)_4$	30,4	—	89,7	25—29, 34—36
$(\text{PNF}_2)_5$	—	—	120,1	37
$(\text{PNF}_2)_6$	—	—	147,2	37
$(\text{PNF}_2)_7$	—	—	170,7	37
$(\text{PNF}_2)_8$	—	—	192,8	37
$(\text{PNF}_2)_9$	—	—	214,4	37
$(\text{PNF}_2)_{10}$	—	—	230,8	37
$(\text{PNF}_2)_{11}$	—	—	246,7	37
$(\text{PNF}_2)_{18}$	—	—	—	6, 35
$(\text{PNBr}_2)_3$	191,0	—	—	24
$(\text{PNBr}_2)_4$	202,0	—	—	24
$\text{P}_3\text{N}_5\text{Cl}_5\text{Br}$	122,5	—	—	23
$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5\text{Br}_2$	134,5	—	—	23
$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4\text{F}_2$	165,5	—	—	23
$\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_2\text{F}_6$	—12,1	—	106	1
$\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_4\text{F}_4$	—24,9	—	130,5	1
$\text{P}_6\text{N}_7\text{Cl}_9$	237,0	—	—	34
$[\text{PN}(\text{CNS})_2]_3$	42,0	—	—	33

Как уже отмечалось выше, при взаимодействии пятихлористого фосфора с хлористым аммонием образуется смесь полимергомологов фосфонитрилгалоидов со степенью полимеризации $n=3$ и более.

Для разделения смесей полимергомологов обычно использовались методы кристаллизации, сублимирования и дестилляции.

Для отделения тримера и тетрамера от высших полимергомологов обычно используется экстракция холодным бензолом^{8—10}, в котором хорошо растворяются высшие полимеры ($n=5, 6, 7$ и выше). Однако этот метод при большом количестве высших полимеров оказывается неудобным, так как вязкость растворов при этом сильно возрастает, что

затрудняет фильтрование. Было предложено также использовать безводную уксусную кислоту для отделения тримера и тетрамера от высших полимеров¹. Для выделения из смеси одного тримера рекомендуется перегонка с водяным паром¹.

Хорошие результаты по разделению фосфонитрилхлоридов были достигнуты применением метода хроматографии. Джимблетт³⁸ для разделения фосфонитрилхлоридов использовал колонку, заполненную 30%-ным силиконом Е 301 на целике 545. В качестве газа-носителя был использован азот, который поступал со скоростью 1,5 л/час.

2. АЛКИЛЬНЫЕ И АРИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФОСФОНИТРИЛА

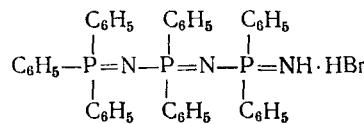
Синтез алкильных и арильных производных фосфонитрила можно производить двумя путями: 1) замещением атомов галоида в фосфонитрилхлориде алкильными или арильными группами по реакции Гриньяра и Фриделя — Крафтса (в случае фенильных производных^{39—42} и²) по реакции диалкил- или диарилфосфортилхлоридов с аммиаком^{43—45}.

До недавнего времени первый путь синтеза наиболее широко использовался.

Впервые гексафенилтрифосфонитрил был получен Россетом в 1929 г.³⁹ из трифосфонитрилхлорида и фенилмагнийбромида, взятых в молярном соотношении 1:4. Реакцию проводили в среде толуола при 110—115°. Выход гексафенилтрифосфонитрила в этих условиях достигал 20—25%.

Боде и Бах⁴⁰ повторили опыты Россета и подробно исследовали эту реакцию (влияние соотношения компонентов, температуры реакции, природы растворителя).

В результате этой реакции во всех случаях ими было получено соединение, которое отвечало формуле $(C_6H_5)_7N_3P_3 \cdot HBr$ и плавилось при 185—187°. Авторы приписали этому соединению следующую формулу:



Выход циклического тримера — гексафенилтрифосфонитрила — независимо от условий проведения реакции был незначительный.

При взаимодействии тетрафосфонитрилхлорида с фенилмагнийбромидом Боде и Тамером⁴¹ были получены два тетрафенилзамещенных продукта с т. пл. 176 и 205° и два октафенилзамещенных продукта с т. пл. 230 и 310°, которые отличались между собой флуоресценцией.

Для синтеза арильных производных фосфонитрила Боде и Бах⁴⁰ использовали также реакцию фосфонитрилхлорида с бензолом в присутствии $AlCl_3$, в результате которой удалось получить продукты неполного замещения атомов хлора в фосфонитрилхлориде. Количество взятого в реакцию катализатора не влияет на скорость реакции. При соотношении хлористого алюминия к трифосфонитрилхлориду, равном 2:1 и 6:1, в результате реакции был получен дифенилтетрахлортрифосфонитрил, который плавится при 92,5°.

Из приведенных нами примеров видно, что метод синтеза арильных производных фосфонитрила по реакции Гриньяра и Фриделя — Крафтса является неудовлетворительным. Поэтому с недавнего времени все внимание исследователей было направлено на разработку второго пути синтеза, т. е. использования реакции арил-, диарил- и диалкилфосфортилхлоридов с аммиаком для получения арильных производных фосфонитрилов и алкильных производных фосфонитрилов.

Боде и Бахом⁴⁰ были получены непарнозамещенные фенильные производные трифосфонитрилхлорида взаимодействием фенилтетрахлорfosфина с хлористым аммонием при 140° в среде тетрахлорэтана.

Хабер, Херринг и Лаутон⁴³ при взаимодействии дифенилфосфортрихлорида с хлористым аммонием в среде тетрахлорэтана при 130—135° получили с незначительным выходом циклические производные фосфонитрила (тример и тетramer).

При взаимодействии с жидким аммиаком образуется белое, кристаллическое вещество, которое будучи нагрето в вакууме при 275° превращается в смесь полимеров с выходом 65%. Из этого продукта фракционной кристаллизацией удается выделить с выходом 48% циклический тетramer и 7% — циклический тример.

Сирле⁴⁴ использовал эту интересную реакцию для синтеза алкильных производных фосфонитрила. Реакцию проводили в среде тетрахлорэтана при 120—200°. Однако и в этом случае циклический тример и тетramer были получены с низким выходом. Главным продуктом реакции, по-видимому, была смесь линейных полимеров. Они были превращены с выходом 70—75% в циклические продукты кипячением с триэтиламином или хлористым аммонием в растворе хлороформа.

Коршак и Грибова с сотрудниками⁴⁵ при взаимодействии дибутил- и диэтилфосфортрихлоридов с хлористым аммонием в среде дихлорбензола выделили линейные продукты, в которых отношение фосфора к азоту равно 3:2 и 3:3 соответственно.

Коршак, Грибова, Артамонова и Бушмарина⁴⁵ исследовали механизм реакции диарил- и диалкилфосфортрихлоридов с хлористым аммонием в среде органических растворителей на примере взаимодействия дифенилфосфортрихлорида с хлористым аммонием.

Реакция дифенилфосфортрихлорида с хлористым аммонием проводилась в среде органических растворителей: хлорбензола и дихлорбензола, при 120—180° и различном молярном соотношении реагирующих компонентов. Продолжительность реакции изменялась от 8 до 20 часов. Реакцию с газообразным аммиаком проводили в среде хлорбензола при 0°.

Взаимодействием дифенилфосфортрихлорида с хлористым аммонием при 120—125° и эквимолекулярном соотношении компонентов в среде хлорбензола в течение 12 часов получают с выходом 60% соединение, которое плавится при 270—272° и отвечает формуле $(C_6H_5)_4P_2O_2NH$ (I). При гидролизе этого соединения образуется дифенилфосфиновая кислота.

При повышении температуры реакции до 160—170° и проведении ее в среде дихлорбензола в течение 12—15 часов образуется с выходом 70% соединение, которое после перекристаллизации из бензола и спирта плавится при 171—171,5°. Данные элементарного анализа и определение молекулярного веса эбулиoscкопическим методом в бензоле показали, что этому соединению соответствует формула: $(C_6H_5)_8P_4N_3O_2H$ (II).

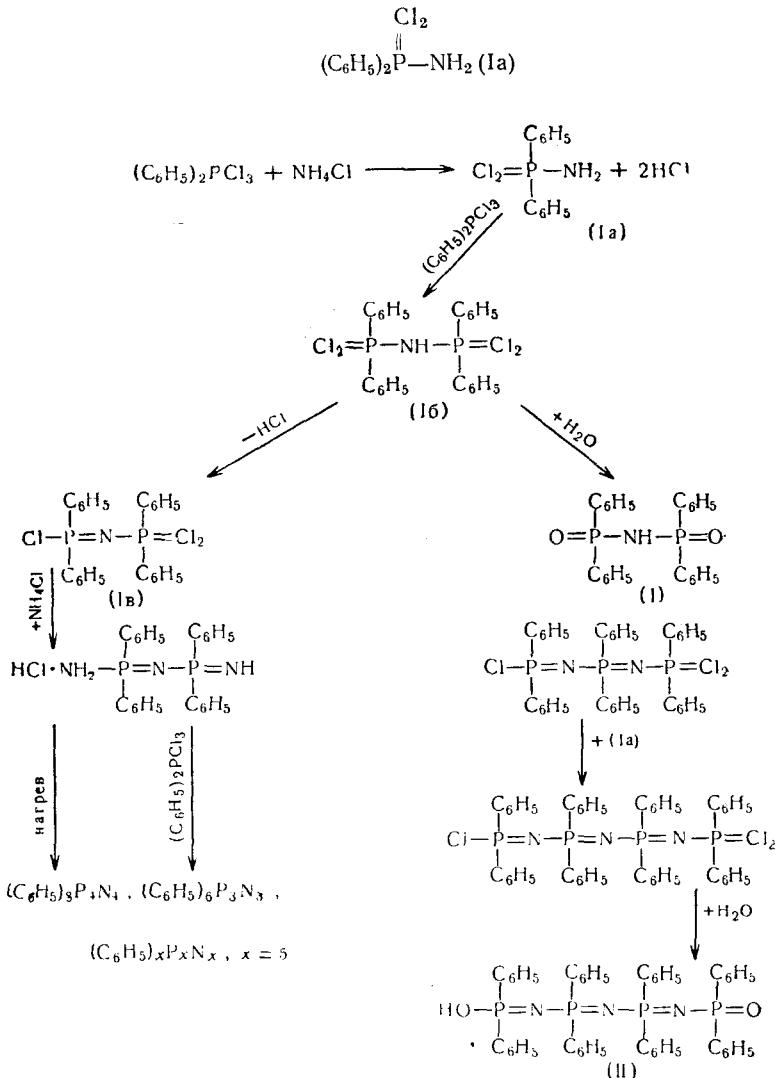
При проведении реакции при 175° и соотношении дифенилфосфортрихлорида: хлористый аммоний, равном 1:5, и продолжительности реакции 20 часов, в результате реакции образуется с выходом 70% октафенилтетрафосфонитрил (III) и одновременно соединение, которое после перекристаллизации из диоксана плавится при 233—235° и соответствует формуле $(C_6H_5)_4P_2N_3H_4Cl$ (IV).

Соединение (IV) образуется с выходом 60% при взаимодействии дифенилфосфортрихлорида с газообразным аммиаком при 0° в среде органических растворителей.

Вещество (IV) термически неустойчиво и при нагревании его в вакууме (остаточное давление 3—5 мм рт. ст.) и температуре 270—400° в течение 14 часов происходит образование октафенилтетрафосфонитри-

ла. На основании полученных результатов авторы считают, что эта реакция протекает по ступенчатому механизму (см. схему реакций) и проходит 3 основных этапа:

1. *Начало роста цепи* происходит в результате взаимодействия NH_2 -группы с атомом хлора в молекуле дифенилфосфортихлорида, что приводит к образованию промежуточного соединения:



2. *Рост цепи* в этом случае представляет собой ступенчатую реакцию, так как каждый акт приводит к образованию самостоятельного соединения. В начале реакции основное ее направление — взаимодействие исходных молекул друг с другом и с молекулами образовавшихся соединений, как это имеет место обычно в реакции поликонденсации. В соответствии с этим продукт реакции представляет собой смесь молекул разнообразной длины. Рост цепи, в принципе, мог бы продолжаться до полного исчерпывания всех реакционноспособных групп. Однако на самом деле происходит образование небольших цепей (пента- и гексамеров) и восьмичлененного циклического продукта.

3. *Обрыв цепи* в этой реакции, очевидно, связан с большой склонностью к образованию очень устойчивых восьмизвездных циклических продуктов. Преимущественное образование в этой реакции циклическо-

го тетрамера по сравнению с циклическим тримером, очевидно, связано с пространственными факторами.

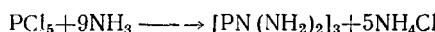
В табл. 2 приведены известные в настоящее время алкильные и арильные производные фосфонитрила.

ТАБЛИЦА 2
Алкильные и арильные производные фосфонитрила

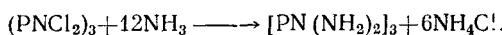
Формула соединения	Температура плавления, °C	Ссылки на литературу	Формула соединения	Температура плавления, °C	Ссылки на литературу
(C ₆ H ₅) ₂ P ₃ N ₃ Cl ₄	92,5	40	(C ₆ H ₅) ₄ P ₂ NO ₂ H	270—272	45
(C ₆ H ₅) ₂ P ₃ N ₃ H·HBr	185,0	40	(C ₆ H ₅) ₄ P ₂ N ₃ HCl	233—235	45
(C ₆ H ₅) ₃ P ₃ N ₃ Cl(OH) ₂	294,0	40	(C ₆ H ₅) ₆ P ₃ N ₃	228—232	40, 43, 44
(C ₆ H ₅) ₈ P ₄ N ₄	310,0	41, 43, 45	(CH ₃) ₆ P ₃ N ₃	195—196	44
(C ₆ H ₅) ₈ P ₄ N ₄	230,0	41	(CH ₃) ₈ P ₄ N ₄	163—164	44
(C ₆ H ₅) ₄ P ₄ N ₄ Cl ₄	176,0	41	(C ₄ H ₉) ₆ P ₃ N ₂ ClO	171—172	45
(C ₆ H ₅) ₄ P ₄ N ₄ Cl ₄	205,0	41	(C ₄ H ₉) ₆ P ₃ N ₂ O ₂ H	86—87	45
(C ₆ H ₅) ₈ P ₄ N ₃ O ₂ H	171—171,5	45	(C ₂ H ₅) ₆ P ₃ N ₃ HCl	132—134	45

3. ФОСФОНИТРИЛАМИДЫ И N-ЗАМЕЩЕННЫЕ ФОСФОНИТРИЛАМИДЫ

Широко известен метод синтеза фосфонитриламидов реакцией пятихлористого фосфора с газообразным или жидким аммиаком в среде органических растворителей^{1, 6, 46—50}:

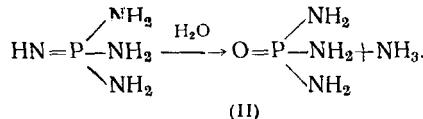
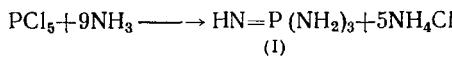


и взаимодействием растворов фосфонитрилхлорида (тримера или тетрамера) с жидким аммиаком⁴⁶:

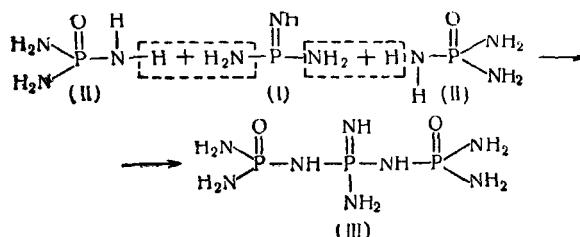


Реакция пятихлористого фосфора с жидким аммиаком в среде различных органических растворителей, обычно, приводит к образованию смеси полигомоголов фосфонитриламидов⁵¹.

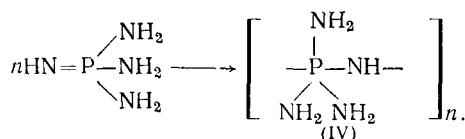
Бекке-Геринг и Ниденцу⁵⁰ исследовали механизм реакции пятихлористого фосфора с аммиаком в присутствии небольшого количества воды и предложили следующую схему реакций:



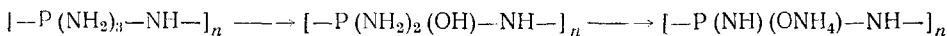
Триамид имидофосфорной кислоты (I), образующийся в начале реакции, может легко гидролизоваться, образуя фосфорокситриамид (II). В присутствии очень малых количеств воды непрогидролизованное соединение (I) может конденсироваться с соединением (II) с образованием амида триимидотрифосфорной кислоты (III):



Соединение (I) может также полимеризоваться:



При гидролизе полимерного соединения (IV) образуется аммонийная соль полидинимидафосфорной кислоты:



При проведении реакции PCl_5 с избытком жидкого аммиака при -50° в растворе хлороформа Одрит и Зовербай⁴⁶ получили с выходом 36% тримерный фосфонитриламид.

Вторым методом синтеза фосфонитриламидов является реакция аммонолиза фосфонитрилхлоридов (тримера и тетрамера). Эта реакция протекает медленно, и как показали Одрит и Зовербай⁴⁶, полное замещение атомов хлора достигается за 48 часов в том случае, если реакция проводится с избытком жидкого аммиака под давлением при комнатной температуре.

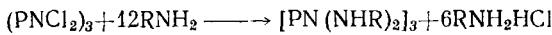
С другой стороны, этот же результат достигается при медленном прибавлении эфирного раствора фосфонитрилхлорида к избытку жидкого аммиака при комнатной температуре и энергичном перемешивании раствора⁴⁶.

Продукты частичного аммонолиза образуются при действии водного или газообразного аммиака на эфирный раствор, или газообразного аммиака на бензольный раствор тримерного фосфонитрилхлорида^{1, 6}. Было выделено также из такой смеси диамидотетрахлорприводное $\text{P}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_4$ ⁶.

При аммонолизе тетрамера фосфонитрилхлорида действием аммиака на раствор $(\text{PNCl}_2)_4$ в эфире образуется смесь продуктов: диамидогексахлорид⁵², тетраамидотетрахлорид⁵² и тетramerный фосфонитриламид⁴⁶. Как и в случае тримерного фосфонитрилхлорида, реакция тетрамера с жидким аммиаком протекает медленно^{1, 46}.

Из приведенных примеров видно, что реакция аммонолиза фосфонитрилхлоридов протекает ступенчато. Для достижения полного аммонолиза требуются более жесткие условия.

N-замещенные фосфонитриламиды синтезируются аммонолизом фосфонитрилхлоридов (тримера или тетрамера) алифатическими или ароматическими аминами^{1, 6, 47, 48, 53, 54, 55}:



Реакция может проводиться как в присутствии органических растворителей, так и без них⁴⁸. Полное замещение атомов хлора в фосфонитрилхлориде достигается в более жестких условиях⁶. Наиболее легко синтезируются дизамещенные аминопроизводные.

Для получения ароматических фосфонитриламидов требуются повышенные температуры⁴⁸. С алифатическими аминами реакция протекает в более мягких условиях в среде органических растворителей. В табл. 3 приведены описанные в литературе N-замещенные фосфонитриламиды. Как видно из табл. 3, в настоящее время синтезировано значительное число N-замещенных фосфонитриламидов.

До недавнего времени считалось, что реакция замещения в фосфонитрилхлориде протекает попарно у каждого атома фосфора. Лишь работами Бекке-Геринга⁴⁷ на примере реакции фосфонитрилхлорида с аминами было показано, что замещение атомов хлора в фосфонитрилхлориде может происходить одновременно у различных атомов фосфора.

ТАБЛИЦА 3
Фосфонитриламиды и N-замещенные фосфонитриламиды

Формула соединения	Температура плавления, °C	Ссылки на литературу	Формула соединения	Температура плавления, °C	Ссылки на литературу
$P_3N_3(NH_2)_6$	161,5	1, 46, 47	$P_3N_3\left(NH-\begin{array}{c} \diagup \\ \text{---} \\ \diagdown \end{array}-CH_3\right)_6$	249	48
$P_3N_3Cl_4(NH_2)_3$	—	10	$P_3N_3\left(NH-\begin{array}{c} \diagup \\ \text{---} \\ \diagdown \end{array}\right)_6$	241	1
$P_3N_3Cl_4[N(CH_3)_2]_2$	98—103	45, 47, 53	CH_3		
$P_3N_3Cl_3[N(CH_3)_2]_3$	107	47	$P_3N_3Cl_{41}(NH_2)C_6H_4CH_3]_2$	211	48
$P_3N_3Cl_2[N(CH_3)_2]_4$	104	53	$P_3N_3\left(N\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \\ CH_2-CH_2 \end{array}\right)_6$	231—266	1, 48
$P_3N_3[N(CH_3)_2]_6$	104	53	$P_3N_3Cl_4[(NH_2)C_6H_4]$	350	52
$P_4N_4[N(CH_3)_2]_8$	237	53	$P_3N_3\left(NHNH-\begin{array}{c} \diagup \\ \text{---} \\ \diagdown \end{array}\right)_6$	200	1
$P_3N_3Cl_3[N(CH_3)_2](NH_2)_2$	87	47	$P_3N_3Cl_2(C_6H_6)_2(NH_2)_2$	162	48
$P_3N_3Cl_2(NHCH_3)_2(NH_2)_2$	140	47	$P_3N_3Cl_2(C_6H_5)_2(NHC_6H_5)_2$	193	48
$P_3N_3[N(CH_3)_2]_2[NHCH_3]Cl_3$	82	47	$P_3N_3(NH_2)_2(C_6H_5)_2(NHC_6H_5)_2$	218	48
$P_3N_3(NH_2)_2(NHCH_3)_4$	204	47	$P_3N_3(NH_2)_2(NHC_6H_5)_4$	256	48
$P_3N_3(NH_2)_2(NHCH_3)_4$	161,5	47	$P_3N_3(NH_2)_2(NHC_6H_5)_2$	160	48
$P_3N_3(C_6H_5)_2(NH_2)_4$	275	47	$\cdot\left(\begin{array}{c} NH \\ \\ NH \end{array}\right)-\begin{array}{c} \diagup \\ \text{---} \\ \diagdown \end{array}\right)_2$		
$P_3N_3(C_6H_5)_2[N(CH_3)_2]_4$	120	47	$P_3N_3(N_3)_6$	масло	56
$P_3N_3(C_6H_5)_2(NHCH_3)_4$	174	47	$P_3N_3(NHNH_2)_6$	360	57
$P_3N_3(C_6H_5)_2(NHCH_3)_2(NH_2)_2$	140	47	$P_3N_3(NSC)_6$	42	33
$P_3N_3(C_6H_5)_2(NH_2)_2[N(CH_3)_2]_2$	137	47	$P_3N_3(NC_6H_5)_3$	—	54, 57
$P_3N_3Cl_4[N(C_2H_5)_2]_2$	134	53	$P_3N_3Cl_4(NHR)_2$	—	1
$P_3N_3Cl_3[N(C_2H_5)_2]_3$	162	6	где R NH_2 -эфир аминокислоты		
$P_3N_3(NHC_2H_5)_6$	119	6	$P_4N_4(NH_2)_2Cl_6$	—	52
$P_3N_3Cl_4(NHCH_2CH_2NH_2)_2$	188	48	$P_4N_4(NH_2)_4Cl_4$	—	52
$P_3N_3Cl[NHCH_2CH(CH_3)_2]_2$	—	1	$P_4N_4(NH_2)_2(NH_2)_2Cl_2$	—	52
$P_3N_3Cl_4(NHC_4H_9)_2$	—	6	$P_4N_4(NH_2)_4(NHC_6H_5)_8$	250	1
$P_3N_3Cl_4[N(C_6H_{11})_2]_2$	200	1, 53	$P_3N_3(NHN=CHC_6H_5)_6$	250 разл.	57
$P_3N_3(NHC_6H_{11})_6$	166	50	$P_3N_3(NHN=CHC_6H_4OH)_6$	255	57
$P_3N_3Cl_2\left(NH-\begin{array}{c} \diagup \\ \text{---} \\ \diagdown \end{array}\right)_4$	191	48			
$P_3N_3\left(NH-\begin{array}{c} \diagup \\ \text{---} \\ \diagdown \end{array}\right)_6$	268	1			
$P_3N_3Cl_2\left(NH-\begin{array}{c} \diagup \\ \text{---} \\ \diagdown \end{array}-CH_3\right)_4$	174	48			

Рой и Шоу⁵³ в реакции со вторичными аминами: диэтиламином и дциклогексиламином получили ди- и тризамещенные фосфонитриламиды. В случае первичных аминов: этиламина и циклогексиламина им удалось синтезировать полностью замещенные продукты. Очевидно, в реакции трифосфонитрилхлорида с диэтиламином и дциклогексиламином замещение происходит у разных атомов фосфора. Скорость реакции замещения у фосфонитрилхлорида и его производных зависит от многих факторов: нуклеофильной активности амина, стерических влияний, полярности заместителя^{48, 53}. Следует указать, что реакции замещения у тетрамерного фосфонитрилхлорида протекают быстрее в одних и тех же условиях по сравнению с тримерным⁵³. Диамины так же, как и моноамины, реагируют с фосфонитрилхлоридом с образованием N-замещенных фосфонитриламидов⁶.

В случае этилендиамина происходит замещение двух атомов хлора N-аминоэтиламидогруппами⁶. Аналогичные реакции протекают и с ароматическими диаминами⁴⁸. При непарном замещении атомов галоида у фосфора возможно наличие стереоизомерных форм у ди- и тризамещенных фосфонитрила.

Одрит⁶ предлагает следующие возможные стереоизомерные структуры для тримера фосфонитрила (см. рис. 1).

Бекке-Геринг⁴⁷ получил два стереоизомерных продукта из тетрахлордиамидофосфонитрила и дихлордиамидодиметиламидофосфонитрила действием

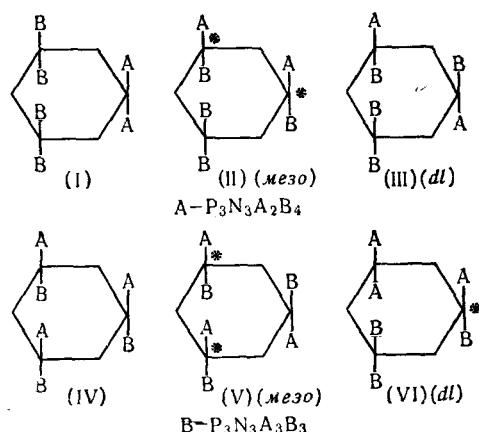
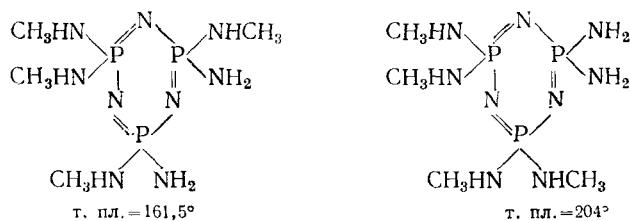


Рис. 1. Структурные и стереоизомерные формы ди- и тризамещенных соединений трифосфонитрила. (Асимметричный атом фосфора показан звездочкой.)

метиламина, которые плавились при 161,5 и 204°.



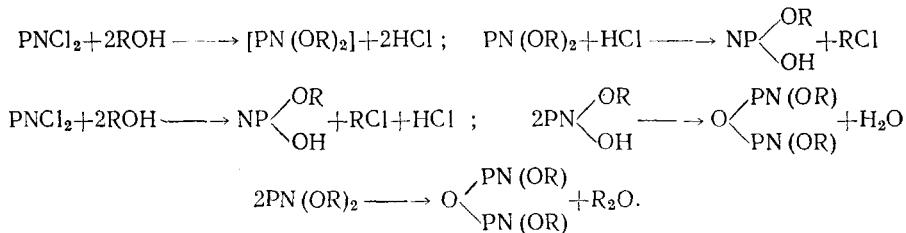
К N-замещенным фосфонитриламидам следует отнести также продукты реакции фосфонитрилхлорида с гидразином⁵⁷ и азидом натрия⁵⁶.

Тример и тетramer фосфонитрила вступают в реакцию с эфирами аминокислот, образуя продукты с частичным замещением атомов галоида на остаток эфира аминокислоты¹. В случае тримера образуются обычно дизамещенные, у тетрамера — тетразамещенные продукты.

4. ЭФИРЫ ТРИФОСФОНITРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Реакция фосфонитрилхлоридов — тримера и тетрамера — со спиртами и фенолами хорошо изучена^{1, 58–62}.

Виссеман (см.¹) исследовал реакцию со спиртами в присутствии связывающего кислоту агента — пиридина и без него, и показал, что реакция может протекать по следующей схеме:



Тример и тетрамер реагируют с абсолютным метиловым спиртом с образованием частично замещенных продуктов — неполных эфиров три- и тетрафосфонитриловых кислот.

Дайшон⁵⁹ разработал метод синтеза эфиров фосфонитриловых кислот в присутствии связывающего кислоту агента при 0°. Этим методом были получены гексаметиловый и гексабутиловый эфиры трифосфонитриловых кислот. Синтез эфиров фосфонитриловых кислот осущест-

вляется также взаимодействием алкоголятов соответствующих спиртов с фосфонитрилхлоридом. Ретц и Гесс⁶¹ получили этим способом гексаэтиловый эфир трифосфонитриловой кислоты.

Ароматические эфиры фосфонитриловых кислот могут синтезироваться взаимодействием соответствующих фенолов с фосфонитрилхлоридом в присутствии пиридина¹ или реакцией соответствующих фенофлатов натрия с фосфонитрилхлоридом⁶².

В табл. 4 приведены известные в настоящее время эфиры фосфонитриловых кислот.

ТАБЛИЦА 4
Эфиры три- и тетрафосфонитриловых кислот

Формула соединения	Температура плавления, °С	Ссылки на литературу
$P_3N_3(OCH_3)_6$	127—128/0,1мм	59
$P_3N_3(OC_2H_5)_6$		61
$P_3N_3Cl_2(OC_2H_5)_4$		61
$P_3N_3(OC_4H_9)_6$	170—171/0,3	59
$P_3N_3(OCH_2—CH=CH_2)_6$	—	63
$P_3N_3[(OH)(OCH_3)]_6$	—	1
$P_4N_4[(OH)(OCH_3)]_8$	—	1
$P_3N_3(OC_6H_5)_6$	—	62
$P_3N_3(OC_6H_4CH_3)_6$	—	62
$P_3N_3(OC_6H_4NO_2)_6$	—	
$P_3N_3(OC_6H_4CH_2C_6H_5)_6$	—	62
$P_3N_3Cl_2(CH_2OCHOHCH_2OH)_2(OCH_3)_2\cdot 4C_6H_5N$	—	62
$P_4N_4Cl_2(CH_2OCHOHCH_2OH)_4(OCH_3)\cdot 4C_6H_5N$	—	1
[$PN(CCH_3)(OC_{10}H_{17})$]	—	1
$P_4N_4(OCH_3)_8$	41	36
$P_3N_3(OCH_2CHBrCH_2Br)_3$	—	63

5. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФОСФОНИРИЛА

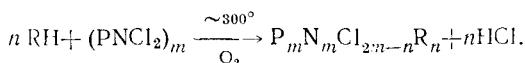
Для получения высокомолекулярных производных фосфонитрила обычно используется реакция полимеризации. Полимеризация галоидопроизводных фосфонитрила за последнее время подвергнута широкому изучению^{1, 5, 6, 18, 25—32, 35, 37, 62, 64—71}.

Среди всех галоидопроизводных фосфонитрила наиболее известен полифосфонитрилхлорид, или, как часто его называют, «неорганический» каучук.

Стокс⁹ впервые еще в 1897 г. показал, что смесь фосфонитрилхлоридов при нагревании до 250—350° превращается в резиноподобный материал. Реакция полимеризации фосфонитрилгалоидов может проводиться как в среде органических растворителей^{66, 67}, так и в отсутствие растворителей^{66, 68}.

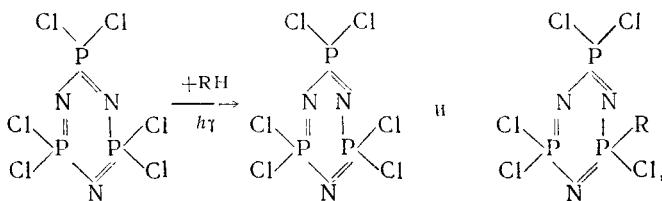
Патат и Колинский⁶⁶ изучили условия полимеризации фосфонитрилхлорида в присутствии растворителей и показали, что скорость полимеризации определяется температурой реакции, концентрацией мономера и природой растворителя. При полимеризации фосфонитрилхлорида в таких растворителях, как бензол, толуол, ксиол, гексан, в интервале температур 280—340° при открывании ампул было обнаружено избыточное давление хлористого водорода, а вязкость раствора при этом малоизменилась, что указывало на возможность реакции между фосфони-

трилхлоридом и растворителем по уравнению⁶⁷:



Более подробное изучение реакции тримера фосфонитрилхлорида с толуолом при нагревании до 300° в течение 36 часов показало, что в результате реакции образуется смесь продуктов, из которой удается выделить следующие вещества: P₃N₃Cl₅C₇H₈; P₃N₃Cl₄(C₇H₈)₂ и др.⁶⁶.

Дайшон и Хиршберг⁷² нашли, что при фотохимической реакции тримера и тетрамера фосфонитрилхлорида с бензолом и декагидронафталином образуются растворимые и нерастворимые продукты реакции. Из растворимой части были выделены фенил- и декагидронафтилфосфонитрилхлориды:



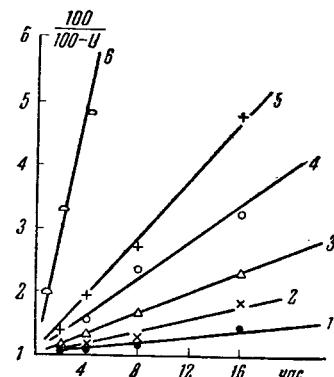
где R — фенил- и декагидронафтил.

В нерастворимой части содержание углерода и водорода больше, чем в растворимой, что указывает на последовательное замещение атомов хлора радикалами R.

На полимеризацию в углеводородах и их производных каталитическое влияние оказывает кислород. Как показали Патат и Колинский⁶⁶, в отсутствие кислорода полимеризация в таких растворителях не происходит.

Была исследована полимеризация фосфонитрилхлорида в таких растворителях как тетрахлорэтилен, гексахлорэтан, тетрабромэтапен, гексахлорбензол, гексабромэтан, треххлористый фосфор, хлорокись фосфора и конц. H₂SO₄. Лучшие результаты были достигнуты при проведении реакции в среде четыреххлористого углерода. При использовании этого растворителя удавалось получить бесцветные высокомолекулярные полимеры.

Рис. 2. Полимеризация трифосфонитрилхлорида в растворе при различных температурах: 1 — 15% тримера при 270°; 2 — 5% тримера при 300°; 3 — 10% тримера при 300°; 4 — 15% тримера при 300°; 5 — 30% тримера при 330°; 6 — 15% тримера при 330°



При проведении реакции в растворителях на скорость полимеризации существенное влияние оказывает температура реакции и концентрация мономера. На рис. 2 приведена зависимость скорости реакции от температуры и концентрации. Выход полимера увеличивается с повышением температуры и концентрации. Как видно из рис. 2, скорость реакции описывается уравнением второго порядка. Энергия активации равняется $E = 40 \pm 3$ ккал. Константа скорости реакции в четыреххлористом углероде равна $K = 4 \cdot 10^{14} \cdot 10^{-4000/RT} \cdot 2 \cdot 3$. Скорость реакции увеличивается при прибавлении кислорода (см. рис. 3). При проведении реакции в атмосфере чистого кислорода наблюдается общее падение скорости реакции. Молекулярный вес растворимой части полимера до-

стигал величины 130 000. Молекулярный вес полимера зависит от концентрации раствора, что можно видеть из табл. 5.

Полимеризацию фосфонитрихлорида можно проводить в «блоке» в отсутствие органических растворителей⁶⁸⁻⁷¹.

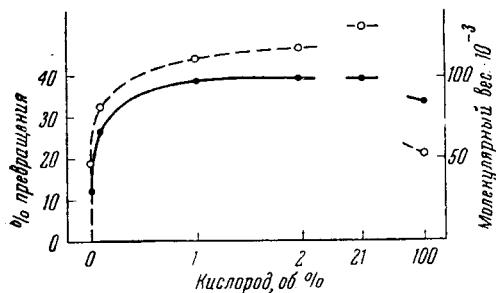


Рис. 3. Влияние кислорода на полимеризацию трифосфонитрилхлорида в растворе

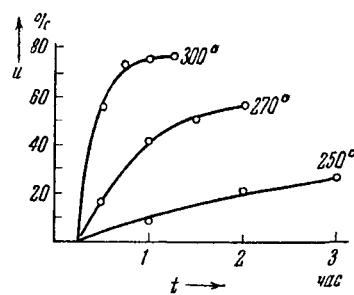


Рис. 4. Полимеризация трифосфонитрилхлорида в блоке при различных температурах

Пататом и Фремблингом⁶⁸ изучена кинетика полимеризации фосфонитрилхлорида при 250—300° в отсутствие воздуха. Скорость реакции в этом случае увеличивается с повышением температуры, что можно видеть из рис. 4.

Реакция протекает и в отсутствие кислорода и подчиняется закономерности реакций второго порядка (см. рис. 5). Энергия активации

ТАБЛИЦА 5

Зависимость степени полимеризации от концентрации раствора⁶⁸

Концентрация, %	Молекулярный вес
5	45600
10	108000
15	123000
30	131000

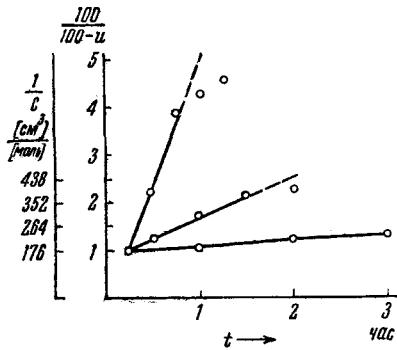


Рис. 5. Кинетика полимеризации трифосфонитрилхлорида в блоке

этой реакции равна $42 \pm 2,5$ ккал. Добавка в систему небольшого количества четыреххлористого углерода резко снижает скорость полимеризации. Полимеризация фосфонитрилхлорида в отсутствие воздуха катализируется спиртами, органическими кислотами и другими соединениями⁶⁹.

Конекни и Дуглас⁶⁹ нашли, что следующие вещества вызывают полимеризацию фосфонитрилхлорида при 210° в течение 48 часов (в скобках указан вес катализатора, используемый на 1 г образца): эфир (2,1 мг), бензойная кислота (10 мг), уксусная кислота (0,96 мг), хлоруксусная (20 мг), нитрометан (1,6 мг), этилацетат (2,4 мг), ди-*n*-бутиловый эфир (40 мг), ацетон (3,0 мг), метилэтилкетон (1,9 мг), этанол (2,6 мг), ди-трет.-бутилперекись (2,3 мг), цинк (130 мг), олово (40 мг), натрий (200 мг).

На рис. 6 показано влияние различных катализаторов: эфира, этилового спирта и олова на скорость полимеризации тримера фосфони-

трилхлорида. Результаты полимеризации тримера, тетрамера и их смеси в присутствии 8,4 мг эфира приведены на рис. 7.

Из рис. 7 видно, что тример полимеризуется быстрее тетрамера.

Однако, как показал Менлей⁷³, полимеризация фосфонитрилхлорида не инициируется электронами высокой энергии.

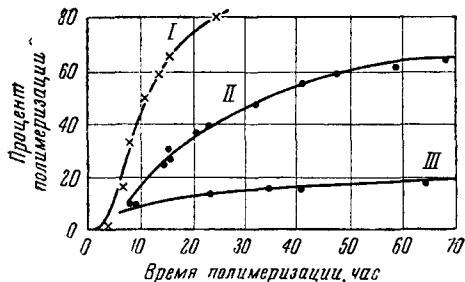


Рис. 6. Полимеризация фосфонитрилхлорида (тримера, тетрамера и их смеси), катализированная 8,4 мг эфира

I — тример, II — смесь тримера и тетрамера (первоначальный состав 53 вес.-% тримера); III — тетрамер.

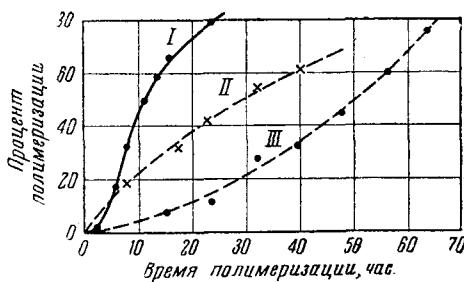
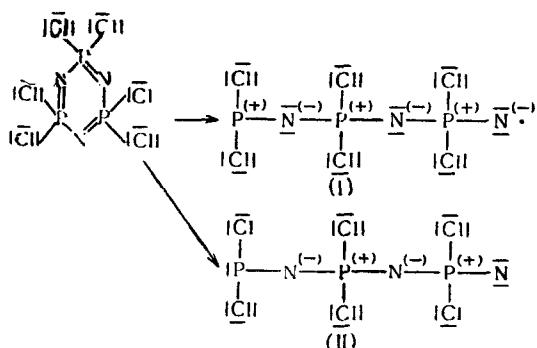


Рис. 7. Катализическая полимеризация фосфонитрилхлорида (тримера) в присутствии: I — 8,4 мг эфира; II — 2,6 мг этилового спирта; III — 20 мг олова

Определение молекулярных весов образцов полимерных фосфонитрилхлоридов, полученных при полимеризации в «блоке» в отсутствие воздуха показало, что они имеют значения порядка $1 \cdot 10^6$; при проведении полимеризации в растворе в присутствии кислорода молекулярный вес достигает величины $1 \cdot 10^4$ — $1 \cdot 10^5$ ⁶⁸. При проведении реакции полимеризации как в «блоке» в отсутствие кислорода, так и в растворе наблюдалось образование нерастворимого полимера, выход которого зависел от температуры реакции и не зависел от концентраций и продолжительности реакции⁶⁸.

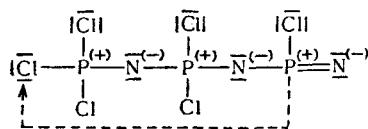
С увеличением температуры полимеризации уменьшается выход высокополимерных продуктов.

Термическая полимеризация фосфонитрилхлорида, как показали Патат и Фремблинг⁶⁸, протекает по радикальному механизму. Инициирование цепи осуществляется в результате разрыва Р—N—связи кольца

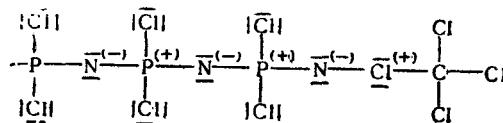


тримера, с образованием радикалоподобной цепи (I) или цепи, у которой атом азота электрононенасыщен, а атом фосфора достигает октета (II). Рост цепи происходит бимолекулярно. Обрыв цепи происходит в результате мономолекулярной перегруппировки, что приводит к

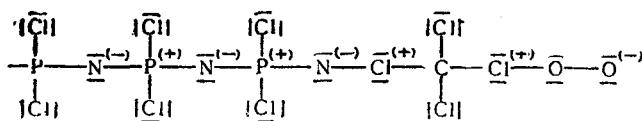
образованию Р=N-связи на конце цепи:



Ингибирующее действие четыреххлористого углерода Патат и Фремблинг⁶⁸ объясняют дезактивацией полимерных радикалов в результате заполнения электронного пробела у азота:



Продукт, образовавшийся в результате присоединения к растущей цепи четыреххлористого углерода, при добавлении кислорода становится неустойчивым, и поэтому полимеризация может снова начаться:



Другие фосфонитрилгалоиды, содержащие бром и фтор, способны также полимеризоваться^{25, 27, 32, 35}.

Тример фосфонитрилфторида, как показали Сил и Ланжер²⁵, полимеризуется при 350° в течение 15 часов в резиноподобное вещество. Мейер²⁷ нашел, что при нагревании фосфонитрилфторида в автоклаве до 260° образуется каучукоподобный полимер. При замещении атомов галоида в фосфонитрилхлориде алкильными и арильными группами способность к полимеризации не теряется. Октафенилтетрафосфонитрил и тетрафенилтетрахлортетрафосфонитрил полимеризуется при нагревании до 300°⁴¹.

Боде и Бах⁴⁰ показали, что при нагревании дифенилтетрахлортрифосфонитрила в ампуле в течение 3 часов при 250° образуется твердая белая масса.

Коршак, Грибова, Артамонова и Бушмарина⁴⁵ исследовали полимеризацию октафенилтетрафосфонитрила при нагревании в ампулах в интервале температур от 320 до 500°. Продолжительность полимеризации изменялась от 6 до 127 часов. Результаты опытов проведены в табл. 6.

Как видно из табл. 6, уже при 320° происходит полимеризация октафенилтетрафосфонитрила с образованием смеси пента- и гексамеров, которые плавятся при 100—140°. Выход этих продуктов увеличивается от 6,0 до 50,5% с повышением температуры от 320 до 400°. Наряду с образованием смеси пента- и гексамеров происходит образование гексафенилтрифосфонитрила.

При 400° и нагревании в течение 41 часа, кроме указанных выше продуктов, образуется также неплавкий до 300—400° продукт, нерастворимый в обычных органических растворителях. Выход этого продукта увеличивается с повышением температуры полимеризации от 400 до 500°. Полимеризация октафенилтетрафосфонитрила происходит за счет

раскрытия восьмизвездного кольца с последующим превращением в шестизвездное.

Метильные производные тримерного фосфонитрила, как показал Сирл⁴⁴, не полимеризуются в каучукоподобный продукт при нагревании до 350—400°. Вместо полимеризации происходит их разложение.

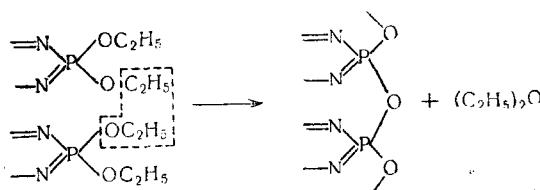
ТАБЛИЦА 6
Полимеризация октафенилтетрафосфонитрила⁴⁵

Темпера- тураreak- ции, °C	Продолжи- тельность, час.	Состав продуктов полимеризации, %			
		тример	тетрамер	смесь пента- и гексамеров	высоко- плотный продукт
320	62,5	10,4	72,5	6,0	—
320	127,0	20,8	56,5	17,5	—
380	92,5	6,2	51,8	35,7	—
380	117,5	4,6	54,4	40,2	—
400	45,0	9,3	29,5	50,5	—
400	41,0	4,4	9,2	9,4	71,0
420	22,5	1,1	12,7	10,9	67,5
460	10,0	—	—	3,8	93,5
500	6,0	—	—	2,3	97,5

Полимеры эфиров трифосфонитриловой кислоты могут быть получены двумя путями: полимеризацией циклических эфиров (тримера и тетрамера) фосфонитриловой кислоты, или алкоголизмом полимерного фосфонитрилхлорида^{1,59–63}.

Полимеризацией гексафенилового эфира трифосфонитриловой кислоты при нагревании до 320° Браун⁶² получил твердую, термопластичную смолу.

Описаны полимеры следующих эфиров трифосфонитриловой кислоты: *p*-крезилового, *o*-нитрофенилового, *m*- и *p*-нитрофениловых эфиров⁶². Более легко полимеризуются, как отмечает Браун⁶², нитрофениловые эфиры фосфонитриловой кислоты. При нагревании до 125° гексаэтилового эфира трифосфонитриловой кислоты Ретц и Гесс⁶¹ наблюдали выделение диэтилового эфира и образование полимерного, аморфного, гигроскопичного вещества, трудно растворимого в воде с образованием сильно кислого раствора. Реакцию в этом случае авторы представляют следующей схемой:



Дайшон⁵⁹ получил полимерные гексаметиловый, гексабутиловый и гексааллиловый эфиры трифосфонитриловой кислоты.

Полимеризацию эфиров фосфонитриловой кислоты можно проводить в присутствии катализаторов AlCl₃, ZnCl₂ и BF₃⁶¹. Полимерные эфиры фосфонитриловой кислоты могут быть получены также, как указывалось выше, алкоголизмом полимерного фосфонитрилхлорида^{63, 74, 76}.

Гольдшмидт и Дайшон^{75, 76} подробно исследовали алкоголиз полимерного фосфонитрилхлорида некоторыми алифатическими спиртами в различных растворителях в присутствии пиридина как кислото-связывающего агента. Результаты опытов приведены в табл. 7.

Как видно из табл. 7, атомы хлора в полифосфонитрилхлориде в этих условиях почти полностью замещаются частью на алcoxильные группы, частью на кислород. При обработке полифосфонитрилхлорида алифатическими спиртами в присутствии пиридина Гольдшмидт и Дайшон⁷⁵ наблюдали некоторое ухудшение механических свойств полимера, что авторы объясняли различными свойствами слоев образованного полиэфира и непрореагировавшего полифосфонитрилхлорида.

ТАБЛИЦА 7
Алкоголиз полимерного фосфонитрилхлорида⁷⁶

Спирт	% замещения хлора	% замещения хлора на алcoxил	Соотношение РО:Р	Соотношение С:Н
Этиловый	99,5	79,5	1,59:1	2:5,1
Изоамиловый	98,0	63,0	1,26:1	5:11,2
2-Этилгексиловый	88,0	68,5	1,37:1	8:17,1

Этот недостаток можно устранить при проведении реакции алкоголиза с предварительно набухшим полифосфонитрилхлоридом в толуоле. Реакция тогда протекает быстрее и полимер не ухудшает своих механических свойств.

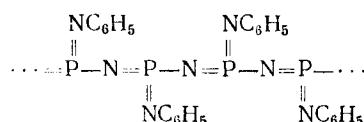
Для получения высокомолекулярных полиэфиров фосфонитриловой кислоты, растворимых в органических растворителях, авторы⁷⁵ recommendуют осторожно нагревать нерастворимые высокомолекулярные полиэфиры с тетрахлорэтаном и другими хлорсодержащими растворителями. В этом случае происходит деструкция между параллельными цепями полимера, и последний растворяется. Растворимые полиэфиры фосфонитриловой кислоты образуются также при алкоголизе предварительно набухшего в растворителе полифосфонитрилхлорида.

Полиэфиры фосфонитриловой кислоты были получены Хамаляйнем⁷⁴ обработкой полифосфонитрилхлорида 2,3-дигалоидоспиртами в присутствии пиридина.

Реакцию этерификации полимерного фосфонитрилхлорида можно проводить и при взаимодействии с алкоголятами натрия в соответствующем спирте⁷⁵, но при этом образуются полиэфиры с большей внутренней вязкостью, а число образовавшихся алcoxи-групп становится меньше, чем при реакции со спиртом в присутствии пиридина.

Фосфонитриламиды и N-замещенные фосфонитриламиды могут полимеризоваться с образованием смелообразных продуктов^{50, 54, 55, 58, 77}.

Твердые, прозрачные материалы, не растворимые в органических растворителях, получил Липкин⁵⁵ при нагревании продуктов реакции фосфонитрилхлорида с бутиламином до 200—400° под вакуумом. При нагревании продукта реакции фосфонитрилхлорида с ацетанилидом выделяется хлористый водород и ацетилхлорид и образуется термопластичное, твердое вещество, которое размягчается при 90—110° и имеет, вероятно, структуру полифенилфосфама^{54, 58}.



Описаны продукты реакции фосфонитрилхлорида (тримера и полимера) с хлоранилином, мочевиной, гуанилмочевиной, гуанидином и др.⁷⁷.

Из других полимерных соединений, содержащих связь $\text{P}=\text{N}-$,

отметим фосфам $[-N=P(=NH)-]_x^{78,79}$ и оксинитрид фосфора $(O=P\equiv N)_x$, твердый продукт, разлагающийся при 750° ⁸⁰.

Полимерный оксинитрид фосфора образуется при нагревании триамида фосфорной кислоты при 600° . Аналогичным образом при нагревании триамида тиофосфорной кислоты при 100° выделяется аммиак и происходит его полимеризация; при 800° образуется загрязненный нитрид фосфора.

При продолжительном нагревании фосфонитриламида (тримера и тетрамера) Одрис и Зоверби⁴⁶ наблюдали интенсивное дезаминирование и образование высокомолекулярного соединения — полифосфама. Известен также полимерный фосфонитрилтиоцианат $[-N=P(NSC)_2]_x^{33}$.

III. СВОЙСТВА

Физические свойства производных фосфонитрила как тримера и тетрамера, так и высших полимергомологов довольно широко изучены^{1, 6, 20, 81–93}.

Структуру тримерного фосфонитрилхлорида исследовали Броквей и Брайт⁸² электронной дифракцией. Они нашли, что тример представляет собой шестизвездное плоское кольцо с попаренным расположением атомов фосфора и азота, все связи которого $P-N$ равны между собой. У каждого атома фосфора имеется два атома хлора, которые перпендикулярны плоскости кольца P_3N_3 .

Для тетрамера фосфонитрилхлорида, как показали Кетеляр и Дефриз⁹⁴, характерно восьмичленное кольцо, но не плоское, с эквивалентной длиной связей $P-N$, как и у тримера.

Инфракрасные спектры тримера и тетрамера фосфонитрилхлорида и их производных изучены Даашем^{89, 95} и Шоу⁹⁰ и другими авторами^{20, 23, 57}, которые показали, что максимальное поглощение в области 1200 — 1350 см^{-1} главным образом связано с валентным колебанием $P-N$ -группы. Дааш и Смит⁹⁵ исследовали инфракрасные спектры поглощения фосфонитриловых эфиров и показали, что частота валентных колебаний $P-N$ -группы лишь незначительно изменяется в ряду эфиров с изменением массы заместителя от CH_3O до $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$. Эта частота характеризует колебание кольца и зависит главным образом от электроотрицательности атомов, связанных с кольцом, причем частота возрастает с увеличением электроотрицательности, что можно видеть из табл. 8.

Структуру высших гомологов фосфонитрилхлорида — пентамера, гексамера, и нитрилогексамера еще мало исследована. По мнению Одрита и Той¹, они имеют линейную структуру. Краузе³⁴, изучив ультрафиолетовые и инфракрасные спектры, дипольные моменты низших гомологов фосфонитрилхлорида, пришел к выводу, что вместо цепной структуры им следует приписать неплоское кольцевое строение. Инфракрасные спектры поглощения у различных полимеров фосфонитрилхлорида мало отличаются друг от друга.

Найдены значения молярной поляризации $P_{2\infty}$ тримера $84,5 \pm 0,5$ и тетрамера $148,5 \pm 4,5$; пентамера $145,5 \pm 4,5$ и гексамера $131,5 \pm 6,5$. Низкое значение $P_{2\infty}$ нитрилогексамера 44 ± 3 объясняется строением его в виде конденсированных колец с малой подвижностью электронов.

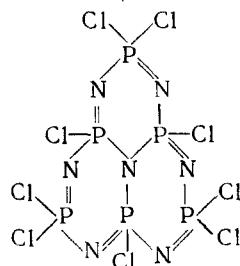


ТАБЛИЦА 8
Частоты валентных колебаний фосфонитрилгалоидов

Соединение	Частота валентного колебания, см ⁻¹	
P ₃ N ₃ Cl ₆	1218 ⁹⁹	1220 ⁹⁰
P ₃ N ₃ Br ₆	1170 ²⁰	1184 ⁹⁰
P ₃ N ₃ (OMe) ₆	1242 ⁹⁵	1275, 1235 ⁹⁰
P ₃ N ₃ (NMe) ₆	1195 ⁹⁰	
P ₃ N ₃ Cl ₂ (NMe) ₄	1220, 1198 ⁹⁰	
P ₃ N ₃ Cl ₄ (NMe ₂) ₂	1210 ⁹⁰	
P ₃ N ₃ Cl ₄ (NHMe) ₂	1255 (cp), 1195 ⁹⁰	
P ₃ N ₃ Cl ₄ (NEt ₂) ₂	1255; 1226(cp.) ⁹⁰	
P ₃ N ₃ Cl ₄ Ph ₂	1220, 1189 ⁹⁰	
P ₃ N ₃ F ₆	1287 ⁹⁰	
P ₃ N ₃ Cl ₅ Br	1205 ²³	
P ₃ N ₃ Cl ₄ Br ₂	1202 ²³	
P ₃ N ₃ Cl ₂ Br ₄	1180 ²³	
P ₃ N ₃ (N ₂ H ₃) ₆	1218 ⁵⁷	
P ₄ N ₄ Cl ₈	1305 ⁸⁹ ; 1315 ⁹⁰	
P ₄ N ₄ Br ₈	1277 ⁹⁰	
P ₄ N ₄ (OMe) ₈	1377 ⁹⁰	
P ₄ N ₄ Cl ₄ Ph ₄ (т. пл. 248°)	1313, 1294, 1282 ⁹⁰	
P ₄ N ₄ Cl ₄ Ph ₄ (т. пл. 148°)	1292 ⁹⁰	
P ₄ N ₄ (NMe ₂) ₈	1265 ⁹⁰	
P ₅ N ₅ C ₁₀	1325 ²⁰	
P ₆ N ₆ C ₁₂	1324 ²⁰	
(PNCl ₂) ₈₋₉	1291 ²⁰	
(PNCl ₂) ₈₋₉ PCl ₅	1240 ²⁰	
(PNCl ₂) _n (каучук)	1365—1380 ²⁰	

Тримерные фосфонитрилгалоиды, содержащие хлор, бром, имеют также строение плоского шестизвездного кольца²⁰.

Теплота образования тримерного фосфонитрилхлорида равна $\Delta H_f = -196,3 + 3$ ккал/моль²⁰. Энергия связи Р—N с достаточным приближением определяется равной 75—80 ккал/моль. Эта величина значительно выше Р—N простой связи²⁰.

Были изучены кривые распределения фосфонитрилхлоридов (тримера, тетрамера, пентамера и гексамира) между растворами серной кислоты и *n*-гексана²⁰. Этот метод был использован для установления кислотно-основного равновесия. Результаты работы представлены на рис. 8.

На рис. 8 видно, что тример является более сильным основанием, чем другие олигомеры. Разница в силе основности, и соответственно разница в коэффициентах распределения между серной кислотой вы-

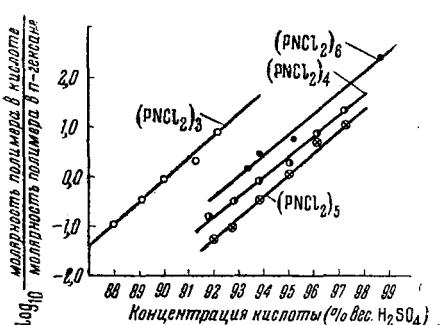


Рис. 8. Коэффициенты распределения фосфонитрилхлоридов между серной кислотой и *n*-гексаном. Первоначальная концентрация каждого полимера в *n*-гексане была $3,5 \cdot 10^{-3} M$

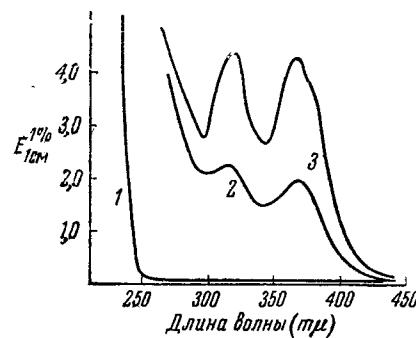
бранный концентрации и инертным растворителем может служить основанием для разделения фосфонитрилхлорида.

Иокояма и Ямада⁹⁶ определили растворимость трифосфонитрилхлорида в бензоле, толуоле, ксилоле, гексане, трихлорэтилене, тетра-

хлорэтане, хлороформе, четыреххлористом углероде, метиловом и этиловом спиртах, ацетоне, диэтиловом эфире, уксусной кислоте и диоксане. Наилучшими растворителями являются: бензол, толуол, тетрахлорэтан и хлороформ. Растворимость трифосфонитрилхлорида в них увеличивается с повышением температуры от 20 до 80°.

Исключительная термическая стойкость, химическая инертность — вот характерные черты циклических производных фосфонитрила. Подобно бензолу тримерный фосфонитрилхлорид представляет собой шестизвездное кольцо, в котором длина всех связей Р—N одинаковая. Энергия этой связи, измеренная термохимически и спектроскопически, больше, чем для простой Р—N связи^{5, 97, 98}.

Рис. 9. Ультрафиолетовые спектры двух образцов нерастворимого масла, состава $\text{PCl}_4(\text{NPCl}_2)_n\text{Cl}$ (различного молекулярного веса) и фосфонитрилхлорида (тримера)
1 — циклический тример; 2 — нерастворимое в петролейном эфире масло (образец A); 3 — нерастворимое масло (образец B)



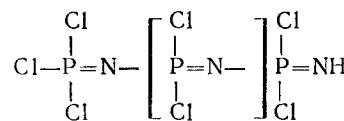
По-видимому, кольца циклических фосфонитрилов очень гибки, что подтверждается существованием колец с 17-звеньями. Циклические производные фосфонитрила можно отнести к ароматическим соединениям. В фосфонитрильном ряду ароматические кольца могут быть, по-видимому, любых размеров, так как ароматические связи в них образуются за счет перекрывания *p*-орбит атомов азота и *d*-орбит атомов фосфора, тогда как в бензоле они образуются за счет перекрывания *p*-орбит атомов углерода^{35, 97, 98}.

Маслообразный полимерный фосфонитрилхлорид, полученный при неполном аммонолизе пятихлористого фосфора, имеющий эмпирическую формулу $\text{PCl}_4(\text{PNCI}_2)_n\text{Cl}$, имеет линейное строение, что хорошо иллюстрируется сравнением ультрафиолетовых спектров фосфонитрилхлорида (тримера) и этого полимера (см. рис. 9)²⁰.

Как видно из рис. 9, в ультрафиолетовом спектре имеются два пика, характерные для линейного полимера, у тримера они отсутствуют. Интенсивность этих пиков зависит от молекулярного веса полимера (см. образцы A и B), а положение их в спектре остается постоянным. Линейная структура таких полимеров подтверждается способом получения их из циклических производных обработкой пятихлористым фосфором.

Бекке-Геринг и Кох⁸⁸ исследовали строение полимеров фосфонитрилхлорида $(\text{PNCI}_2)^n$ (когда степень полимеризации — *n* была в среднем равна от 10 до 15) методом ядерного магнитного резонанса.

Как видно из рис. 10, имеется два резонансных максимума, что указывает на присутствие в молекуле двух различных атомов фосфора. На основании этих результатов Бекке-Гоеринг и Кох⁸⁸ считают, что этот маслообразный полимер имеет линейное строение, соответствующее формуле:



Слабый резонансный максимум приписывается левостоящему фос-

фору в формуле, в то время как сильный максимум соответствует остальным атомам фосфора.

Майер, Лотмар и Панков⁹¹ подробно исследовали рентгеновским методом строение высокомолекулярного полифосфонитрилхлорида. Они показали, что цепь «неорганического каучука» имеет спиралевидное строение, представленное на рис. 11.

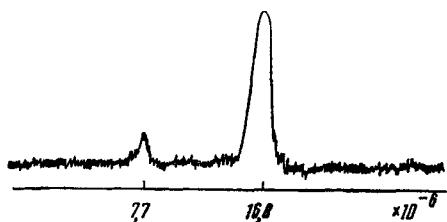


Рис. 10. Спектр ядерно-магнитного резонанса для маслобразного фосфонитрилхлорида

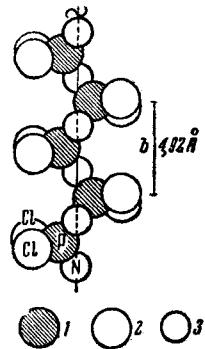


Рис. 11. Структура цепи полифосфонитрилхлорида: 1 — атомы фосфора; 2 — атомы хлора; 3 — атомы азота

Используя соотношение между модулем эластичности и молекулярным весом ($M \approx 3RTd/e$) для идеальных каучуков Спикер^{92, 93} определил молекулярный вес высокомолекулярного полифосфонитрилхлорида равным 37—78000.

Патат и Колинский⁶⁶ установили зависимость между числом вязкости $Z\eta$ и осмотическим молекулярным весом для полимеров фосфонитрилхлорида, полученных при полимеризации в растворителях, которая выражается следующим уравнением:

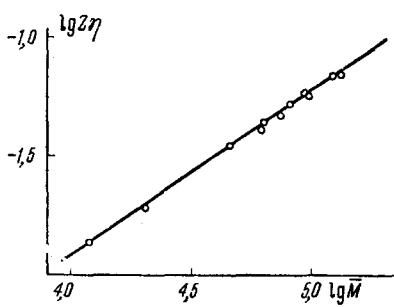


Рис. 12. Молекулярный вес и вязкость полимеров фосфонитрилхлорида

$$Z\eta = 0,165 \cdot 10^{-4} M^{-0,69}$$

Полученные результаты хорошо совпали с вычисленными, что можно видеть из рис. 12. На основании этих результатов авторы считают, что полимеры фосфонитрилхлорида в растворе бензола и толуола находятся в виде спутанных клубков⁶⁶.

Патат и Дерст⁹⁹ считают на основании результатов, полученных по полимеризации и деполимеризации поли-

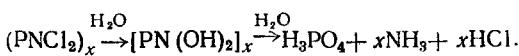
фосфонитрилхлорида, что последний построен из подвешенных один к другому колец. Такое строение полифосфонитрилхлорида объясняет его ограниченную растворимость. Нерастворимые части набухают только до известной степени, так как подвешенные друг к другу кольца не могут переходить в раствор не разрываясь. Таким образом, очень высокий молекулярный вес полифосфонитрилхлорида обманчив. Если бы большие кольца получались при низких температурах, а небольшие — при повышенных, то должна была бы существовать зависимость константы общей скорости от температуры полимеризации. В действительности константа скорости реакции зависит только от концентрации полимера.

Патат и Дерст⁹⁹ определили растворимость в бензоле полифосфонитрилхлоридов, полученных при различных температурах (см. табл. 9).

Химические свойства. Циклические производные фосфонитрила отличаются исключительной химической стойкостью, что объясняется их

строением^{1, 6, 20}. Характерными реакциями циклических производных фосфонитрила являются: полимеризация, этерификация, аммонолиз, реакция замещения, гидролиз и другие. Большинство указанных реакций для циклических производных фосфонитрил-галогенидов протекает без раскрытия кольца. Реакции полимеризации, аммонолиза и этерификации были рассмотрены нами более подробно выше. Здесь мы остановимся лишь вкратце на ряде химических превращений, еще не упомянутых нами.

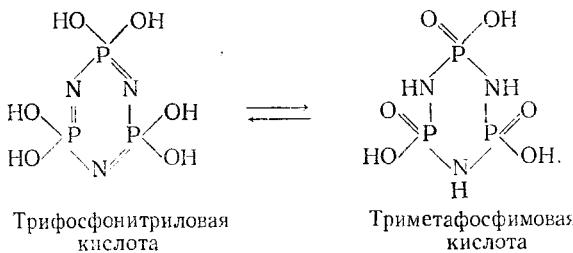
В первую очередь следует указать на реакцию гидролиза фосфонитрилхлоридов 1, 8, 10, 20, 100, 101:



фосфонитриловая кислота
(метаfosфимовая кислота)

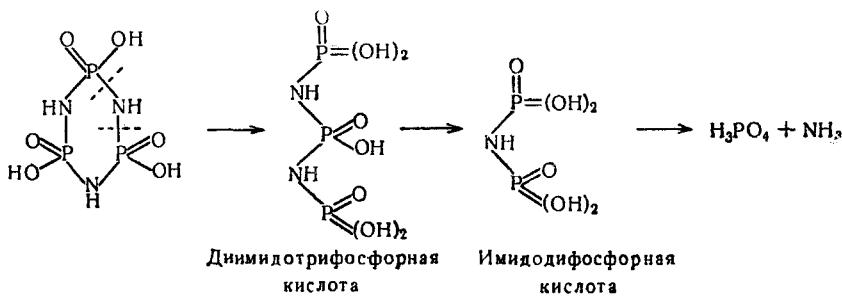
Температура полимеризации, °C	% гастро- тимой час- ти (в бен- золе)	Продукт реак- ции
Ниже 250	100	не полимер
250—260	20—30	
300	20—30	
400	30—40	
500	40—50	
600	100	только низко- молекуляр- ные гомо- леки

При гидролизе тримерного фосфонит-рилхлорида в эфирном растворе Стоксом^{8,10} был выделен дигидрокситетрахлоридтрифосфонитрил $P_3N_3Cl_4(OH)_2$, а также трифосфонитриловая кислота. Большинство исследователей называют эту кислоту метаfosфимовой и предполагают, что она существует в таутомерных формах^{1,6}:



Работы Штегера¹⁰² по изучению инфракрасных спектров этих кислот показали, что такое предположение справедливо.

Трифосфонитриловая кислота $P_3N_3(OH)_6$ трехосновная кислота, она является неустойчивым соединением, но существует в форме солей (известна гексасеребряная соль). При встряхивании эфирного раствора тримера фосфонитрилхлорида с водным раствором ацетата натрия легко образуется тринатриевая соль фосфонитриловой кислоты. Известна также тетранатриевая соль фосфонитриловой кислоты, которая, очевидно, является производной линейной кислоты — $HO[PO(OH)NH_3]_3H$. При более глубоком гидролизе фосфонитриловой кислоты образуются имидофосфорные кислоты, которые затем превращаются в фосфорную кислоту и аммиак^{8, 10}.



Используя ионообменный метод, метод хроматографии на бумаге и другие методы Нарас, Ломан и Куимби¹⁰¹ показали, что при гидролизе триметафосфимата натрия происходит вначале последовательная замена связи Р—N—Р на Р—O—Р с выделением аммиака и образованием циклических соединений: димиidotриметафосфата и имидотриметафосфата.

Тетрамерный циклический фосфонитрилхлорид более легко гидролизуется, чем тример с образованием очень устойчивой кислоты [NH·P(O)OH]₄^{8, 10, 100}. Циклическая кислота четырехосновна.

Корбридж¹⁰⁰ получил рентгенографические константы дикалиевой, дирубидиевой и диаммонийной соли тетраметафосфимовой кислоты. Известны также октасеребряные соли тетраметафосфимовой кислоты^{8, 10}.

Исследование инфракрасных спектров тетрафосфонитрилатов показало наличие водородных связей (отсутствует максимум при 3620 cm^{-1} , обычно соответствующий свободной группе OH, но имеется сильное поглощение при 2600—3000 cm^{-1} , указывающее на водородные связи между группами Р—OH). На основании этого Педдок²⁰ считает, что разница между тautомерными формами NH·PO(OH)—и—N=P(OH)₂ не так велика, как это можно предположить на основании формул. Однако соли идентичных металлов три- и тетрафосфонитриловых кислот реагируют с гипохлоритом натрия с образованием N-хлорпроизводных⁶¹.

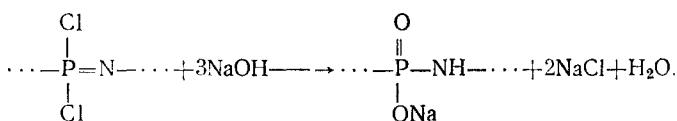
Циклические фосфонитрилфториды как тример, так и тетramer, как показали Сиил и Ланжер²⁵, легче гидролизуются в соответствующие кислоты, чем хлориды; тример фосфонитрилфторида более устойчив к гидролизу, чем соответствующий тетрамер. Из продуктов гидролиза легко выделяется тетрафосфонитриловая кислота.

Из других реакций, характерных для циклических производных фосфонитрила, следует упомянуть реакцию фосфонитрилгалогенидов с двуокисью азота, в результате которой образуется неустойчивый комплекс¹⁰³. Серный ангидрид SO₃ реагирует с тримерным хлоридом при 40°, образуя продукт присоединения состава (PNCl₂·SO₃)₃ — гигроскопичное вещество¹⁰⁴. Боде, Бютов и Лино⁴⁸ при действии хлорной кислоты на раствор фосфонитрилхлорида в уксусной кислоте выделили (PNCl₂)₃HClO₄ и (PNCl₂)₄·2HClO₄.

При взаимодействии фосфонитрилхлоридов с раствором натрия в жидким аммиаке происходит разрыв кольца⁶. Эта реакция может быть использована для количественного определения галоида в фосфонитрилхлоридах.

Реакции замещения, полимеризации и т. д. гораздо легче протекают с линейными производными фосфонитрила, чем с циклическими, что, очевидно, связано с потерей ароматичности этими соединениями⁸⁸. Так, маслянистые олигомеры легко гидролизуются водой, поэтому при их приготовлении всегда следует избегать доступа влаги воздуха.

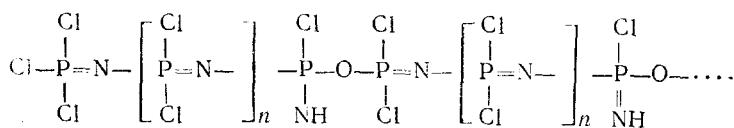
Полиметафосфимовая кислота образуется при гидролизе маслянистого полифосфонитрилхлорида ($n=10-15$) водной щелочью;



При гидролизе маслянистого полифосфонитрилхлорида водной кислотой кроме водорастворимых продуктов образуются также труднорастворимые вещества, которые обладают кислыми свойствами и соответствуют гидрату метафосфимовой кислоты.

Известны соли растворимой полиметафосфимовой кислоты: Ag^+ , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ⁸⁸.

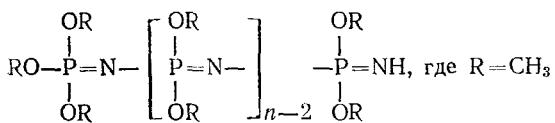
При взаимодействии маслообразного полифосфонитрилхлорида с недостаточным количеством воды, как показали Бекке-Гоеринг и Кох⁸⁸, происходит отщепление хлористого водорода и образование кислородных мостиков по следующей схеме:



Полученный продукт представляет собой каучукоподобное вещество, которое еще растворимо в органических растворителях.

Реакцию этерификации полимерного фосфонитрилхлорида изучали Гольдшмидт и Дайшон^{75, 76} и она подробно рассмотрена в настоящем обзоре (см. стр. 13). Здесь мы рассмотрим реакцию этерификации маслообразного полифосфонитрилхлорида, изученную Бекке-Гоерингом и Кохом⁸⁸.

При алкоголизе маслообразного полифосфонитрилхлорида метилатом натрия в абсолютном метаноле образуется вязкая, бесцветная жидкость состава:



При алкоголизе трет.-бутилатом натрия в мягких условиях происходит образование натриевой соли полиметафосфимовой кислоты и выделение изобутилена⁸⁸.

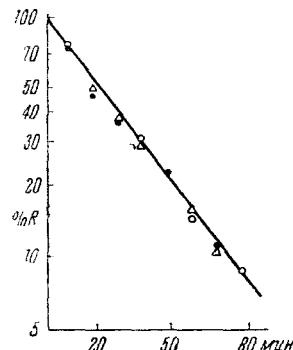
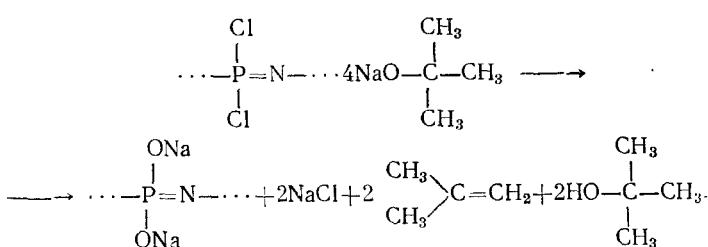


Рис. 13. Деполимеризация образцов полифосфонитрилхлорида, полученных при 250, 400 и 500°. Температура деполимеризации 350°



Из других реакций полимерного фосфонитрила следует рассмотреть их термическую стойкость. При нагревании полифосфонитрилхлорида выше 350° происходит его деполимеризация^{67, 68, 99}.

Патат и Дерст⁹⁹ исследовали влияние различных факторов (температура полимеризации, продолжительность полимеризации, влияние кислорода) на деструкцию полифосфонитрилхлорида. Температура полимеризации не оказывает влияния на скорость деполимеризации, как это можно видеть на рис. 13. Продолжительность полимеризации фосфонитрилхлорида не оказывает влияния на скорость деполимеризации. Правда, наблюдалась некоторая разница в количествах растворимой части полимера вследствие неполноты превращения при полимеризации из-за короткого промежутка времени. Результаты по изучению кине-

тики деполимеризации, полученные Платтом и Дерстом⁹⁹, приведены в табл. 10.

Деполимеризация полимерного фосфонитрилхлорида протекает как реакция первого порядка. Начало реакции состоит в расщеплении больших колец, причем возникают два активных конца цепи со скоростью $V_s = K_s[P]$, где $[P]$ — концентрация (вес) полимера. При реакции деполимеризации отщепляются низкомолекулярные продукты $(\text{PNCI}_2)_x$, где $x=3-7$, по цепной реакции со скоростью:

ТАБЛИЦА 10
Кинетика деполимеризации
полифосфонитрилхлорида⁹⁹

Температура деполимери- зации, °С	Время погруспа- да, мин.	Константа деполимери- зации, в сек.
250	1030	$1,1215 \cdot 10^{-5}$
300	99,5	$11,6105 \cdot 10^{-5}$
350	18,0	$64,1806 \cdot 10^{-5}$
275	350	$3,3007 \cdot 10^{-5}$
311	75	$15,4003 \cdot 10^{-5}$
330	32,5	$35,5462 \cdot 10^{-5}$

$$V_{\text{деполим.}} = K_{\text{деполим.}} [P^*],$$

где $[P^*]$ — концентрация биактивных полимеров; $K_{\text{деполим.}}$ — константа скорости деструкции.

Реакция заканчивается циклизацией низкомолекулярных остатков исходного кольца.

Общая скорость реакции:

$$V_{\text{бр.}} = V_{\text{деполим.}} = K_{\text{деполим.}} [P^*] = K_{\text{бр.}} [P].$$

зависит только от концентрации высокополимерного фосфонитрилхлорида.

Найденная константа общей скорости реакции равна

$$K_{\text{бр.}} = 7,5 \cdot 10^5 e^{-26000/RT} \text{ сек}^{-1}.$$

Энергия активации реакции деполимеризации составляет 26 ± 2 ккал/моль.

Применение. Подробный обзор по применению фосфонитрилхлорида и его полимеров приведен Ремоном⁴. Циклические фосфонитрилхлориды представляют значительный интерес благодаря их способности при нагревании образовывать высокомолекулярные неорганические полимеры, отличающиеся эластичностью, термостойкостью и огнестойкостью. С другой стороны, эти высокомолекулярные соединения обладают функциональными группами, способными замещаться различными органическими радикалами, что дает возможность сочетать в них свойства как органических, так и неорганических полимеров.

Фосфонитрилхлорид используется для приготовления покрытий и связующих для стекла, керамики, асбеста и металлов⁴. Полимеры фосфонитрилхлорида используются как присадки к смазочным маслам, для пропитки тканей и придания им огнестойкости. В соединении со стеклом, асбестом и другими неорганическими волокнами они используются для приготовления изоляционных материалов, устойчивых к действию высоких температур⁵.

Прозрачные, твердые материалы получены из продуктов конденсации фосфонитрилхлорида с бутиламином⁵⁵. Введение фосфонитрилхлорида в полимеризующиеся вещества, как правило, повышает их термостойкость⁴. Продукты реакции фосфонитрилхлоридов со спиртами, фенолами, нафтолами, меркаптаном или тиофенолами являются пластификаторами для смол, лаков⁵.

Фосфонитриловые эфиры, приготовленные действием спирта в присутствии пиридина на высокомолекулярный фосфонитрилхлорид могут быть использованы как пластификаторы нитроцеллюлозных лаков и пленок⁷⁵. Отмечено, что аллиловые эфиры фосфонитрила могут быть использованы для увеличения адгезии смол со стекловолокном⁴ и для придания тканям огнестойкости^{63, 74}.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. F. Audrieth, R. Steinman, A. D. F. Toy, Chem. Revs., **32**, 109 (1943).
2. M. G. Church, Brit. Plast., **28**, 495 (1955).
3. M. G. Church, Trans. & J. Plast. Inst., **24**, 235 (1956).
4. J. Remond, Rev. prod. chim., **60**, 145, 195 (1957).
5. N. L. Paddock, Brit. Plast., **31**, 473, 494 (1958).
6. L. F. Audrieth, Record. Chem. Progr., **20**, № 2, 57 (1959).
7. Б. В. Коршак, К. К. Мозгова, Усп. химии, **28**, 783 (1959).
8. H. N. Stokes, Ber., **28**, 437 (1895).
9. H. N. Stokes, J. Am. Chem. Soc., **19**, 782 (1897).
10. H. N. Stokes, там же, **17**, 275 (1895).
11. R. Schenk, G. Römer, Ber., **57B**, 1343 (1924).
12. J. Liebig, Ann., **11**, 139 (1834).
13. C. Gerhardt, Ann. chim. phys., (3), **18**, 188 (1846).
14. C. Gerhardt C. r., **22**, 858 (1846).
15. A. Laurent, C. r., **31**, 356 (1850).
16. J. H. Gladstone, J. D. Holmes, J. Chem. Soc., **17**, 225 (1864).
17. R. Steinman, F. B. Schirmer, L. F. Audrieth, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2377 (1942).
18. Ам. пат. 2788286; РЖХим., **1959**, № 15, 55518.
19. Иокояма, Я마다, РЖХим., **1958**, № 24, 80946.
20. N. L. Paddock, H. T. Seearle, Adv. inorg. chem. & radiochem., **1959**, № 1, 347.
21. H. Moureu, G. Wetrotte, C. r., **204**, 51 (1937).
22. H. Moureu, G. Wetrotte, C. r., **208**, 580 (1939).
23. R. G. Rue, L. W. Daasch, J. R. Holden, E. J. Kohn, J. inorg. et nucl. chem., **5**, 190 (1957).
24. H. Bode, Ztschr. anorg. Chem., **252**, 113 (1943).
25. F. Seel, J. Langer, Angew. Chem., **68**, 461 (1956).
26. O. Schmitz-Dumont, M. Walther, Ztschr. anorg. Chem., **298**, 193 (1958).
27. K. Meyer, Natural & Synthetic high Polymers, **1942**, 59.
28. T. J. Otto, R. D. Dresden, J. A. Young, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1020 (1959).
29. Chem. Eng. News, **37**, № 16, 57 (1959).
30. O. Schmitz-Dumont, Ztschr. anorg. Chem., **243**, 118 (1940).
31. O. Schmitz-Dumont, H. Külkens, там же, **238**, 189 (1938).
32. V. Paddock, Chem. Eng. News, **37**, № 31, 40 (1959).
33. R. J. A. Otto, L. F. Audrieth, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5894 (1958).
34. H. J. Kruse, Ztschr. Elektrochem., **59**, 1004 (1955).
35. Chem. Age, **81**, 624 (1959).
36. R. A. Shaw, Chem. & Ind., **1959**, 412.
37. H. I. Emeléus, Proc. Chem. Soc., **1959**, № 8, 202.
38. F. G. R. Gimblett, Chem. & Ind., **1958**, 365.
39. M. H. Rosset, C. r., **180**, 750 (1925).
40. H. Bode, H. Bach, Ber., **75B**, 215 (1942).
41. H. Bode, R. Thamer, Ber., **76B**, 121 (1943).
42. R. A. Shaw, Stratton, Chem. a. Ind., **1959**, 52.
43. C. P. Haber, D. L. Herring, E. A. Lawton, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2116 (1958).
44. H. T. Seearle, Proc. Chem. Soc., **1959**, № 1, 7.
45. В. В. Коршак, И. А. Грибова, Т. В. Артамонова, А. Н. Бушмарина, Высокомол. соед., **2**, 377 (1960).
46. L. F. Audrieth, D. B. Sowerby, Chem. & Ind., **1959**, 748.
47. M. Becke-Goering, K. John, Angew. Chem., **70**, 657 (1958).
48. H. Bodem, K. Bülow, G. Lienau, Ber., **81**, 547 (1948).
49. H. Pergerot, Bull. Soc. chim., **37**, 1540 (1925).
50. M. Becke-Goering, K. Niedenzu, Ber., **90**, 2072 (1957).
51. H. Moreau, P. Rocquet, Bull. Soc. Chim. France, **3**, 821, 829 (1936).
52. A. M. Ficquelmont, C. r., **200**, 1045 (1935).
53. S. K. Ray, R. A. Shaw, Chem. & Ind., **1959**, 53.
54. H. Bode, H. Clausen, Ztschr. anorg. Chem., **258**, 99 (1949).
55. Ам. пат. 2214769; C. A., **35**, 825 (1941).
56. C. Grundmann, R. R. Rätz, Ztschr. Naturforsch., **10b**, 116 (1955).
57. R. J. O. Otto, L. F. Audrieth, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3575 (1958).
58. Я마다, РЖХим., **1959**, № 3, 10581.
59. B. Dishon, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2251 (1949).
60. Ам. пат. 2580587; C. A., **46**, 4218 (1952).
61. R. Rätz, M. Hess, Ber., **84**, 889 (1951).
62. C. J. Brown, J. Polymer Sci., **5**, 465 (1950).
63. C. Hamalainen, J. D. Guthrie, Textile Res. J., **26**, 141 (1956).
64. A. M. Ficquelmont, C. r., **204**, 867 (1937).
65. O. Schmitz, Ztschr. Elektrochem., **45**, 651 (1939).
66. F. Patat, F. Kollinsky, Makr. Chem., **6**, 292 (1951).
67. F. Patat, Angew. Chem., **65**, 176 (1953).

68. F. Patat, K. Frömling, Monatsh. Chem., **86**, 718 (1955).
 69. J. O. Konecny, C. M. Douglas, J. Polymer Sci., **36**, 195 (1959).
 70. Ам. пат. 2872283.
 71. E. Abel, Monatsh. Chem., **87**, 373 (1956).
 72. B. R. Dishon, J. Hirshberg, J. Polymer Sci., **4**, 75, 1949.
 73. T. R. Manley, Nature, **184**, 899 (1959).
 74. Ам. пат. 2681295; C. A., **48**, 12419 (1954).
 75. F. Goldschmidt, B. Dishon, J. Polymer Sci., **3**, 481 (1948).
 76. Ам. пат. 2586312; C. A., **46**, 5361 (1952).
 77. Ам. пат. 2637704; РЖХим., **1955**, № 7, 12850.
 78. M. Goehring, K. Niedenzu, I. Sombeth, Ber., **89**, 1774 (1956).
 79. M. Goehring, K. Niedenzu, I. Sombeth, Ber., **90**, 151, 232 (1957).
 80. F. Klement, O. Koch, Ber., **87**, 333 (1954).
 81. H. Bode, Angew. Chem., **60A**, 67 (1948).
 82. L. O. Brockway, W. M. Bright, J. Am. Chem. Soc., **65**, 1551 (1943).
 83. A. Wilson, D. F. Carroll, Chem. & Ind., **1958**, 1558.
 84. J. V. Iribarne, D. G. Kowalewski, J. Chem. phys., **20**, 346 (1952).
 85. H. Negita, S. Satou, Bull. Chem. Soc. Japan., **20**, 426 (1956).
 86. H. Negita, S. Satou, J. chem. phys., **24**, 621 (1956).
 87. K. Torizuka, J. Phys. Soc. Japan, **11**, 84 (1956).
 88. M. Becke-Goehring, Ber., **92**, 1188 (1959).
 89. L. W. Daasch, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3403 (1954).
 90. R. A. Shaw, Chem. & Ind., **1959**, 54.
 91. K. Meyer, V. Lothmar, G. Pankow, Helv. Chim. Acta, **19**, 930 (1936).
 92. H. Specker, Ztschr. anorg. Chem., **263**, 133 (1950).
 93. H. Specker, Angew. Chem., **65**, 299 (1953).
 94. J. A. A. Ketelaar, T. A. de Fries, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **58**, 1081 (1939).
 95. L. W. Daash, D. C. Smith, Analyt. Chem., **23**, 853 (1951).
 96. М. Иокояма, Ф. Ямада, РЖХим., **1959**, № 23, 81507.
 97. D. P. Craig, Chem. & Ind., **1958**, 3.
 98. D. P. Craig, N. L. Paddock, Nature, **181**, 1052 (1958).
 99. F. Patat, P. Derst, Angew. Chem., **71**, 105 (1959).
 100. D. E. Corbridge, Acta cryst., **6**, 104 (1953).
 101. A. Narath, F. H. Lohman, O. T. Quimby, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4493 (1956).
 102. E. Steger, Ztschr. Elektrochem., **61**, 1004 (1957).
 103. A. Besson, G. Rosset, C. r., **143**, 37 (1906).
 104. M. Goehring, H. Hohenschutz, R. Appel, Ztschr. Naturforsch., **9b**, 678 (1954).

Ин-т элементоорганических
соединений АН СССР