

## НЕКОТОРЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ \*

*Г. Дж. Эмелеус*

Полимеризация является процессом, который обычно связывают с органической химией, но этот процесс также очень часто встречается и в неорганической химии. В качестве примера могут быть приведены встречающиеся в природе минералы — силикаты и бораты, содержащие полимерные анионы. Следует отметить и другие чисто неорганические вещества, среди которых — хлористые медь и палладий, тиоцианат серебра и комплексные фторалюминаты, представляющие собой структуры либо полимерных нейтральных молекул, либо полимерных анионных единиц. Кроме того, в неорганической химии часто встречаются процессы катионного и анионного агрегирования в растворе.

В настоящем обзоре отражена молекулярная полимеризация нейтральных неорганических молекул, которая представляет значительный интерес в связи с созданием новых соединений, превосходящих натуральные и синтетические органические полимеры в отношении хемо- и термостойкости.

Приведенные в настоящем обзоре литературные данные показывают уже достигнутые в этой области результаты и дают некоторые возможные направления дальнейшего развития.

Простейший неорганический полимер состоит из цепи или цикла однородных атомов. Способность образовывать достаточно устойчивые полимеры присуща, помимо углерода, нескольким металлоидам, причем связи между атомами этих элементов в гомоцепном полимере значительно ослаблены по сравнению с углерод-углеродной связью.

Электроно-ненасыщенные гидриды бора представляют особый случай, где встречаются связи В—В и в то же время также имеет место соединение атомов бора водородными мостиками.

Однако, все галогениды бора, типа  $B_2X_4$  имеют связь В—В, причем хлорид  $B_2Cl_4$  при  $t=0^\circ$  самопроизвольно превращается в  $B_4Cl_4$  и более сложные продукты<sup>1</sup>. В соединении  $B_4Cl_4$  атомы бора расположены тетраэдрически и каждый из них связан с атомом хлора. Это строение аналогично конфигурации атомов бора в тетраборане<sup>2</sup>. Связи В—Cl являются нормальными, но связи между атомами бора имеют дробный порядок<sup>3</sup>. Соединение  $B_4Cl_4$  устойчиво до  $70^\circ$ , тогда как  $B_2Cl_4$  распадается при  $0^\circ$ . Совсем недавно получено вещество  $B_8Cl_8$ <sup>4</sup> — вторая разновидность соединений типа  $B_4X_4$ . Имеются указания, что  $B_4Cl_4$  метилируется триметилалюминием. Возможно, что структуры этого типа могут быть в дальнейшем модифицированы с целью придания им большей устойчивости.

Бориды металлов<sup>5</sup> также представляют собой вещества, имеющие связанные друг с другом атомы бора в виде цепей, слоев или трехмерных сеток в кристаллах. Однако неизвестно, могут ли такие структуры противостоять воздействию типа реагентов типа хлора.

\* Перевод с английского из Proc. Chem. Soc., 1959, № 8, 202 А. Н. Бушмариной.

Связь атомов кремния друг с другом встречается в очень ограниченной степени в насыщенных силангидридах, описанных до  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$ . Кроме того, предполагают, что связи  $\text{Si}-\text{Si}$  имеются в твердых гидридах (например  $\text{SiH}_2$ , мало известный в настоящее время), которые образуются при крекинге насыщенных силанов или при гидролизе некоторых силицидов. При крекинге четыреххлористого кремния в инертном газе при  $t=1100^\circ$  образуются сложные продукты, среди которых охарактеризован  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ . Возможно, вещество  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$  имеет цепное строение из групп  $\text{SiCl}_2$  и способно алкилироваться. Йодид  $\text{Si}_2\text{J}_2$  при термическом воздействии образует  $(\text{SiJ})_n$ .

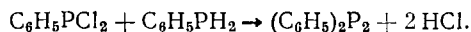
Все аналогичные соединения кремния и их производные, вероятно, претерпевают распад при обработке щелочью, которая легко разрушает  $\text{Si}-\text{Si}$ -связь.

Для фосфора известна тетраэдрическая молекула  $\text{P}_4$  в парах фосфора и в твердом белом фосфоре, имеющая аномально маленький угол между связями, равный  $60^\circ$ . В кристаллическом черном фосфоре имеются ковалентно связанные атомы в виде слоистой структуры. Аналогичные структуры характерны для металлических форм мышьяка, сурьмы и висмута.

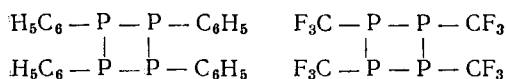
Имеется очень мало данных о сохранении цепного строения в различных соединениях фосфора. Помимо  $\text{PH}_3$  хорошо известен из гидридов фосфора еще лишь дифосфин  $\text{P}_2\text{H}_4$  и, кроме того, описаны различные аморфные твердые гидриды неизвестного состава и строения.

Например, при разложении  $\text{P}_2\text{H}_4$  образуется твердое аморфное вещество желтого цвета, имеющее приблизительный состав  $\text{P}_2\text{H}$ . Аналогичный продукт образуется в реакции алюминийфосфида ( $\text{AlP}$ ) с  $\text{HCl}$ . В настоящее время считают, что все эти продукты являются высокомолекулярными соединениями со структурными единицами:  $-\text{PH}_2$ ,  $>\text{PH}$  и  $\equiv\text{P}$ . Эти соединения весьма устойчивы на воздухе, кроме дифосфина, который самопроизвольно воспламеняется. Предполагают, что свойства этих полимеров могут быть улучшены, если будут найдены способы ограничения степени полимеризации и способы введения в полимерную молекулу подходящих заместителей при фосфоре. До настоящего времени мало внимания было уделено продуктам крекинга алкильных производных фосфора и субгалогенидам фосфора, помимо веществ типа  $\text{P}_2\text{X}_4$ .

Следует отметить два необычных соединения фосфора —  $\text{P}_4(\text{CF}_3)_4$  и  $\text{P}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ , которые обладают относительно высокой термостойкостью. Соединение  $\text{P}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ , так называемый фосфобензол, был получен в 1877 г. по реакции фенилфосфина с фенилдихлорфосфином:



Фосфобензол — твердое вещество желтого цвета, плавящееся при  $150^\circ$  и, исходя из определений молекулярного веса, имеющее формулу  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_4$ . Одной из наиболее интересных реакций фосфобензола является взаимодействие с серой, которое дает  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{PS})_4$  или с избытком серы —  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{PS}_2)_4$ . Строение этих веществ физическими методами не исследовалось, но обычно их относят к производным циклотетрафосфина  $\text{P}_4\text{H}_4$ .



Аналогичное соединение недавно было описано Малером и Баргом<sup>8</sup>. Оно было получено по реакции  $\text{CF}_3\text{PJ}_2$  со ртутью при комнатной температуре или при термическом распаде  $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$  на  $(\text{CF}_3\text{P})_4$  и  $(\text{CF}_3)_3\text{P}$ , или при термическом распаде  $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$  на  $(\text{CF}_3\text{P})_4$  и  $\text{CHF}_3$ . В результате этих реакций могут образоваться и другие циклические полимеры.

Если предполагаемые циклические структуры существуют, то следует считать, что цикл  $P_4$  стабилизируется дополнительной связью, которая образуется за счет свободной электронной пары атома фосфора и  $3d$ -орбит смежных атомов фосфора. Полагают, что образование связей такого типа приводит к более устойчивым структурам. В качестве примера можно также привести фосфонитрилхлориды, которые обсуждаются ниже.

Еще один элемент — сера имеет явную тенденцию к образованию гомоцепных полимеров. В элементарной форме сера представляет собой  $S_8$ -циклы, а в пластической форме сера имеет цепное строение. Среди гидридов и галогенидов серы также встречаются соединения, имеющие цепное строение. Так, например, Фехер с сотрудниками охарактеризовали полисульфиды вплоть до  $H_2S_6$ , причем известны и высшие члены этого ряда. Однако термостойкость этих соединений незначительна, кроме того, они легко гидролизуются.

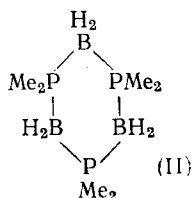
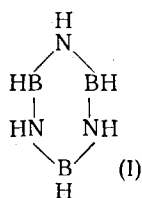
Галогениды серы типа  $S_xCl_2$  получаются при пропускании дихлордисульфида через трубку, в которой обеспечивается быстрое охлаждение нестойких продуктов термического распада. Из продуктов этой реакции выделены такие соединения, как  $S_3Cl_2$ ,  $S_4Cl_2$  и  $S_5Cl_2$ , причем содержание серы в них всегда завышено из-за высокой растворимости серы в  $S_2Cl_2$  и  $SCl_2$ . Раман-спектр этих соединений значительно отличается от спектра раствора серы в хлориде серы. Существуют аналогичные сульфобромиды, хотя и их устойчивость незначительна. Из приведенных примеров следует, что полимерные вещества, имеющие гомоцепное или гомоциклическое строение, неустойчивы и весьма реакционноспособны. Возможности создания полимеров такого типа, имеющих практический интерес, соответственно малы. Следует, поэтому, обращаться к структурам, состоящим из атомов двух различных элементов. В таких соединениях связи более прочны, а их химическая активность нередко не особенно высока.

Далее приведены примеры этих соединений из атомов, для которых способность образования гомоцепных полимеров обсуждена выше (бор, фосфор, сера).

Бор образует большое число полимеров при соединении с другими атомами. Выше были упомянуты бораты, которые представляют собой полимерные анионы, имеющие связи  $B-O-B$ .

Из боразотных соединений особой устойчивостью отличается боразол (I), имеющий циклическое строение. В боразоле связи  $B-N$  стабилизированы за счет  $\pi$ -электронов. Боразол имеет определенную степень ароматичности. Атомы водорода, связанные с бором или азотом, могут быть замещены, хотя в этом случае не всегда применимы обычные методы органической химии.

Химия боразола и его производных подробно изучена. Однако при внутримолекулярной конденсации веществ, содержащих, например,  $B-NH_2$ -группы, образуются нелетучие продукты  $\geq B-NH-B <$ , К сожалению, эти вещества подробно не исследованы. Пока не найден способ регулирования такого типа конденсаций. Был получен нитрид бора —  $(BN)_x$ , имеющий строение, аналогичное структуре графита, с чередующимися атомами бора и азота в кольце.



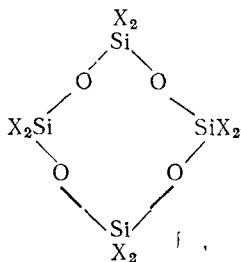
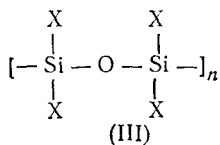
где Me — метил.

Вещества типа боразола могут быть получены с алюминием вместо бора (I) и другими элементами V группы вместо азота. Пока сделано немного в области получения соединений первого типа, где вместо бора содержатся другие элементы. Большие успехи достигнуты в создании соединений второго типа, когда азот заменен, например, на фосфор или мышьяк.

Барг с сотрудниками<sup>9</sup> получил соединение (II), которое представляет собой шестичленный цикл с чередующимися атомами фосфора и бора. Соединение (II) получено при нагревании аддукта диметилфосфина и борана ( $\text{Me}_2\text{HP} \rightarrow \text{BNH}_3$ ) до  $150^\circ$ . В результате реакции выделяется водород. Кроме тримера (II) образуется небольшое количество циклического тетрамера. Как тример, так и тетрамер являются кристаллическими веществами, которые могут сублимироваться. Эти соединения устойчивы по сравнению с другими соединениями, содержащими B—H-связи. Тример лишь медленно гидролизует водной соляной кислотой при  $300^\circ$  и распадается при нагревании до  $300\text{—}350^\circ$ , давая водород и метан. Барг объяснял устойчивость этих веществ наличием  $\pi$ -связей между атомами бора и фосфора в этих соединениях, когда электронное облако B—H-связи перекрывается  $d$ -орбиталями фосфора. Тем самым усиливается связь P—B, а электронная плотность на водороде уменьшается, что делает его менее чувствительным к воздействию протонных реагентов. При замещении водорода хлором устойчивость этих соединений не уменьшается. Аналогичные вещества, содержащие вместо фосфора мышьяк, менее устойчивы<sup>10</sup>. Также сильно падает устойчивость соединений серы с бором. Однако, в этом случае можно ожидать образования различных полимеров типа  $(\text{HBS})_x$  и  $(\text{MeSH}_2)_x$ .

Силикаты и силиконы — особо важный пример полимерных структур, содержащих Si—O—Si-связи. При введении подходящих органических заместителей с сохранением основной цепи Si—O—Si и регулировании степени полимеризации получают силиконы, отвечающие многим техническим требованиям. Гораздо менее изучены оксигалогениды кремния типа  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{X}_{2n-2}$  ( $\text{X}=\text{Cl}$  или  $\text{Br}$ ), имеющие строение, аналогичное структуре силиконов или силикатов.

Члены ряда оксигалогенидов  $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{X}_{2n+2}$  идентифицированы вплоть до  $n=7$ . Эти соединения относят к типу (III), имеющему концевые группы  $\text{SiX}_3$ .



Кроме того, получены два тетрамера  $(\text{SiCl}_2)_4$  и  $(\text{SiOBr}_2)_4$  (IV), имеющие, по-видимому, циклическое строение.

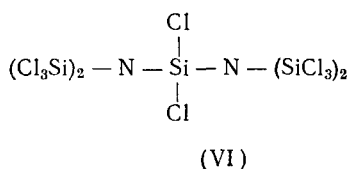
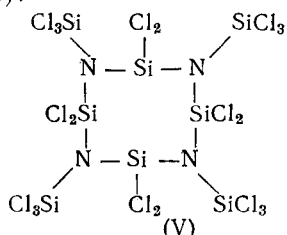
Еще меньше известно о соответствующих тиосоединениях кремния, которые, по всей вероятности, могли бы в некоторых случаях отличаться большей устойчивостью. Дисульфид кремния представляет собой цепи  $\text{SiS}_4$ -тетраэдра с противоположными зарядами на вершинах<sup>11</sup>.

Как и в силиконах, атомы хлора в оксихлоридах кремния могут быть замещены на алкильные, арильные и (или)  $\text{NH}_2$ - и  $\text{—NHR—}$  группы. Замещение на  $\text{NH}_2$ - или  $\text{NHR—}$  группы представляет особый инте-

рес из-за возможности трехмеризации молекулы вследствие внутри-молекулярного отщепления аммиака с образованием  $\text{—NH—}$  -мостиков. Таким образом, все полимеры, полученные таким путем из хлорангидридов, являются весьма труднообрабатываемыми. В связи с этим вновь встает вопрос о разработке способов регулирования степени полимеризации.

При изучении реакции молекулярного азота с тетрахлоридом кремния в тлеющем разряде<sup>12</sup> был неожиданно получен продукт с интересными свойствами. В первый момент продукт представляет собой полностью хлорированный трисилиламин, который легко теряет  $\text{SiCl}_4$  и образует полимеры, имеющие формулу  $(\text{Si}_2\text{NCl}_5)_x$ .

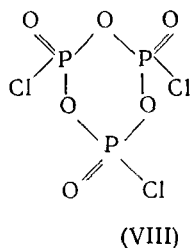
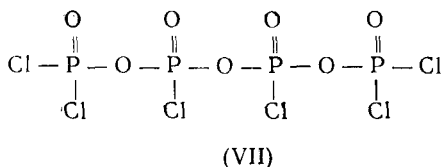
Выделен кристаллический продукт (V), имеющий циклическое строение. Кроме того, получена маслянистая фракция, являющаяся смесью линейных полимеров, простейший из которых имеет строение (VI).



Химия фосфора изобилует примерами полимерных соединений, вследствие возможности образования прочных связей между фосфором и такими элементами, как кислород, азот и сера.

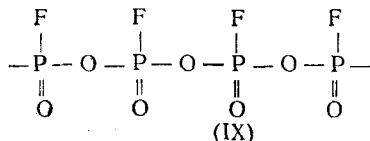
В основе химии полифосфатов лежит связь  $\text{P—O—P}$ . Эта связь также характерна для окислов и оксигалогенидов фосфора.

Оксигалогениды фосфора являются более сложными соединениями и обычно включают не только так называемые пирогалогениды (напр.  $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ ), но и более сложные соединения, которым приписывают и линейную (VII) и циклическую (VIII) структуры. Как и в случае оксигалогенидов кремния, атомы галоида в этих соединениях реакционно-способны, что дает возможность для их синтетических превращений



Тиогалогениды фосфора менее изучены, хотя соединения, имеющие  $\text{P—S—P}$ -связи, например, полисульфиды фосфора, относительно устойчивы.

Недавно был получен интересный полимерный продукт из трехфтористого фосфора ( $\text{PF}_3$ ) и кислорода в электрическом разряднике при  $-75^\circ$ . Первоначально полученный продукт представляет собой белое твердое вещество, имеющее состав  $\text{P}_7\text{O}_{10}\text{F}_{15}$ . Однако, этот продукт легко теряет  $\text{POF}_3$ ,  $\text{PF}_5$  и  $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$  при нагревании до  $0^\circ$ , образуя полимер формулы  $(\text{PO}_2\text{F})$ , которому приписывают структуру (IX)<sup>13</sup>



Его рентгеновский спектр относительно несложен. Полагают, что этот полимер не является высокомолекулярным. Он гигроскопичен и легко гидролизуется.

Наиболее устойчивыми и хорошо изученными фосфорсодержащими полимерами являются фосфонитрилгалогениды.

Тример фосфонитрилхлорида был открыт Либихом. Детальное изучение фосфонитрилхлоридов было предпринято Стоксом около 50 лет назад.

Общеизвестным способом получения фосфонитрилхлоридов является нагревание  $PCl_5$  с небольшим избытком  $NH_4Cl$  в органическом растворителе, например в тетрахлорэтано (т. кип.  $146^\circ$ ).

Реакционная масса после отделения от растворителя представляет собой смесь маслянистых и твердых веществ, от 70 до 90% которых растворяются в легком бензине. Растворимая в легком бензине фракция может быть разделена фракционной кристаллизацией и сублимацией на индивидуальные вещества, приведенные в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Формула	Выход в %	Т. пл. $^\circ C$	Т. кип. $^\circ C$ мм
$(PNCl_2)_3$	40	114	256
$(PNCl_2)_4$	15	123,5	188/13
$(PNCl_2)_5$	15	41	223—224/13
$(PNCl_2)_6$	5	91	261—263/13
$(PNCl_2)_x$	25	$n=7$	или более

Следует отметить, что выход продуктов, приведенных в табл. 1, является лишь приблизительным и может изменяться в зависимости от условий эксперимента.

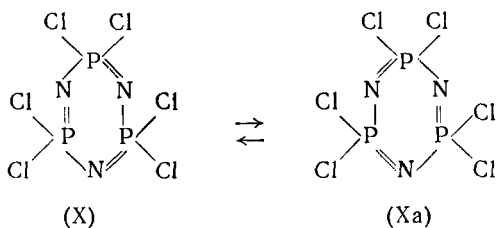
Часть реакционной массы, нерастворимая в легком бензине, представляет собой частично маслянистое, частично эластичное вещество, а по составу является смесью  $(PNCl_2)_x$  и  $PCl_5$ . Строение  $(PNCl_2)_x$  обсуждается ниже.

Установлено, что тример фосфонитрилхлорида имеет форму плоского шестичленного кольца, с чередующимися атомами фосфора и азота. Длина  $P-N$ -связи в тримере фосфонитрилхлорида равна  $1,61 \pm 0,04$  Å, а  $P-Cl$ -связи перпендикулярны плоскости кольца, что подтверждено дифракцией электронов и рентгенокристаллографией. Длина  $P-N$ -связей в тримере фосфонитрилхлорида меньше, чем длина простой  $P-N$ -связи, например, в фосфорамидате натрия длина  $P-N$ -связи равна 1,78 Å.

Более того, все связи  $P-N$  в трифосфонитрилхлориде имеют одинаковую длину.

Обычные представления о структурах с кратными связями не совсем применимы к трифосфонитрилхлориду. В настоящее время считают, что частичное сопряжение, наблюдаемое в тримере фосфонитрилхлорида, возникает при образовании  $\pi$ -связей между атомами фосфора и азота, что возможно вследствие наличия свободной электронной пары у азота и свободных  $d$ -орбит у фосфора<sup>14</sup>.

Условно тример фосфонитрилхлорида можно представить в виде резонансной смеси (X) и (Xa) двух структур Кекуле:

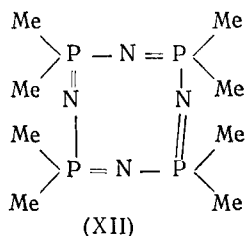
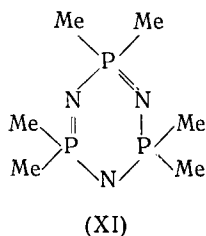


Тетрамер фосфонитрилхлорида отличается от тримера тем, что имеет неплоскую кольцевую структуру в твердом состоянии, хотя в

растворе она становится плоской, о чем свидетельствуют спектроскопические данные. Фторированный тетрамер фосфонитрила имеет крестоподобную структуру. Однако в остальном тетрамер аналогичен тримеру. Так, длины связей P—N в тетрамере фосфонитрилхлорида, также как и в тримере, одинаковы и равны 1,67 Å.

Вероятно, что и высшие полимеры фосфонитрилгалогенидов (вплоть до  $n=12-18$ ) имеют циклическое строение, что следует из аналогии физических и химических свойств всего ряда. Ароматичность, присущая фосфонитрилгалогенидам, отличается от ароматичности бензола и боразола, в которых  $\pi$ -связи включают лишь  $p$ -орбиты. Впервые это было отмечено Крейгом и Пэддоком<sup>15, 16</sup>.

В фосфонитрилах имеется свободная  $p$ -орбита у каждого атома азота, но все  $p$ -орбиты фосфора использованы на образование его четырех связей. Пятая связь фосфора включает  $d$ -орбиту атома фосфора. Образуется смешанная  $\pi$ -связь, включающая  $p$ -орбиту атома азота и  $d$ -орбиту атома фосфора. Такие  $\pi$ -связи придают повышенную устойчивость циклическим фосфонитрилам. Крейг и Пэддог<sup>15, 16</sup> применили эти соображения для объяснения различия в устойчивости некоторых циклических структур, а также для объяснения гибкости тетрамера фосфонитрилхлорида. Ароматичность структур, приписываемых фосфонитрилгалогенидам, проявляется в их химических свойствах. Атомы хлора в  $(\text{PNCI}_2)_3$  гораздо менее реакционноспособны, чем, например, в  $\text{PCl}_3$ . Фосфонитрилхлориды гидролизуются относительно медленно и в результате гидролиза дают различные фосфиновые кислоты. При этерификации спиртами и алкоксидами фосфонитрилгалогениды сохраняют циклическое строение. Реакции с аммиаком, первичными и вторичными аминами идут обычно, как и следовало ожидать для хлорангидридов, хотя полное замещение галонда затруднено. Было получено гексафенильное производное тримера фосфонитрила —  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Ph}_6$  при взаимодействии трифосфонитрилхлорида с фенилмагнибромидом в кипящем толуоле. Совсем недавно Сирле<sup>17</sup> получил метилфосфонитрилы по реакции диметилфосфортрихлорида  $\text{Me}_2\text{PCl}_3$  с  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Эта реакция характеризуется небольшими выходами циклических полимеров, основным продуктом реакции является смесь линейных полимеров. Однако линейные полимеры легко циклизуются при кипячении их с триэтиламином и хлористым аммонием в хлороформе, образуя тример метилфосфонитрила (XI) и тетрамер метилфосфонитрила (XII) с выходом 70%:



где Me — метил.

Вещества (XI) и (XII) представляют значительный интерес. Они растворяются без разложения в холодной воде, и не полимеризуются при нагревании до 350° в каучукоподобный продукт, как это характерно для исходных фосфонитрилгалогенидов, а разлагаются в этих условиях.

Могут быть также получены циклические фосфонитрилгалогениды, содержащие не только хлор. Так, например, в результате реакции  $\text{PBr}_3$  с  $\text{NH}_4\text{Br}$  получается смесь бромсодержащих соединений. Реакция  $\text{PBr}_3$  с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  дает различные хлоробромпроизводные фосфонитрилов. Кроме

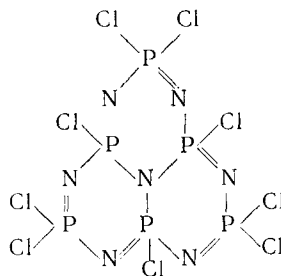
того, в фосфонитрилгалогенидах атомы галоида могут быть замещены на различные группы (например, на SCH<sub>3</sub>, —N<sub>3</sub>). Этот метод следует использовать для получения фторированных фосфонитрилов, т. к. попытки получить их прямым путем приводят к образованию устойчивого фторсафтораммонийфосфата. Лучшим фторирующим агентом является фторсульфит калия<sup>18</sup>. Посредством других фторсодержащих реагентов, таких как фторид свинца, не удастся достигнуть полного замещения хлора на фтор в исходных фосфонитрилхлоридах. В недавно опубликованной работе Пэддока с сотрудниками<sup>19</sup> сообщено о выделении полностью фторированных продуктов вплоть до (PNF<sub>2</sub>)<sub>11</sub> с чистотой 99%. В табл. 2 даны температуры кипения этих соединений при нормальных условиях:

ТАБЛИЦА 2

<i>n</i>	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(PNF <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> 760 мм, °C	50,9	89,7	120,1	147,2	170,7	192,8	214,4	230,8	246,7

Имеются данные, свидетельствующие о том, что этот ряд может быть продолжен. Четкое разграничение температур кипения дает возможность предположить, что все эти соединения имеют циклическое строение, как и низшие члены ряда, которые были получены ранее. P—F-связь во всех этих соединениях менее чувствительна к гидролизу, чем P—F-связь, например, в трехфтористом фосфоре.

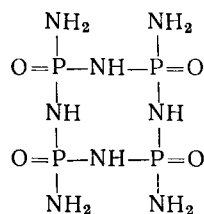
Далее следует упомянуть соединение P<sub>6</sub>N<sub>7</sub>Cl<sub>9</sub>, полученное Стоксом, которому Пэддок приписал циклическую структуру (XIII):



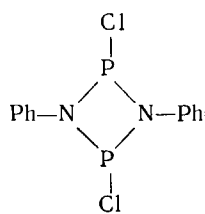
(XIII)

Существование соединений такого типа представляет значительный интерес в тех случаях, когда циклические структуры достаточно устойчивы. Нерастворимая в легком бензине фракция, которая обычно получается при приготовлении циклических фосфонитрилхлоридов, содержит смесь линейных полимеров. Эти соединения, в отличие от циклических полимеров, высокополярны и более реакционноспособны. Считают, что линейные полимеры имеют общую формулу PCl<sub>2</sub>(PNCI<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub>Cl. При нагревании циклических полимеров с NH<sub>4</sub>Cl при 350° образуются аналогичные продукты. Циклические полимеры при нагревании до 250—350° превращаются в каучукоподобные вещества. Предполагают, что эти каучукоподобные вещества имеют цепное строение и что в процессе полимеризации участвует кислород. Каучукоподобные полимеры обратимо набухают в органических растворителях. Кроме того, в некоторых случаях они дают рентгенограмму вытянутого волокна. К сожалению, они химически менее устойчивы, чем простые циклические продукты, но, если возможно модифицировать эти материалы, то они могут найти практическое применение.

Следует отметить, что фосфонитрилы отнюдь не исчерпывают возможностей в области создания полимеров, содержащих фосфор и азот. Так, например, при взаимодействии  $\text{PCl}_5$  с  $\text{NH}_3$  получаются соединения, имеющие формулу  $(\text{NH}_2)_2\text{P} \cdot \text{NH}_2$ , которые являются полимерными; при взаимодействии  $\text{PCl}_3$  с  $\text{NH}_3$  также получаются разнообразные продукты со значительной степенью полимеризации. В случае взаимодействия хлорокиси фосфора с аммиаком получается легко выделяемый фосфорокситриамид  $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ , который при отщеплении аммиака дает циклическое соединение (XIV). Кроме того, следует упомянуть о димере  $(\text{PhNPCl})_2$  (XV), как соединении, которое до сих пор не встречалось в химии фосфонитрилов



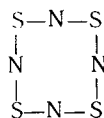
(XIV)



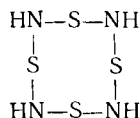
(XV)

Далее необходимо остановиться на большой группе полимерных веществ, образуемых при соединении серы с различными металлоидами. Наиболее хорошо знакомым примером могут служить соединения, содержащие серу и кислород, например, орторомбическая форма трюокси серы. Кристалл  $\text{SO}_3$  состоит из циклической единицы  $\text{S}_3\text{O}_9$ . Наибольшее разнообразие в этой области присуще соединениям, содержащим серу и азот. Фундаментальные исследования этих соединений приводит Бекке-Гоеринг, который дал объяснение химии тетрасульфотетранитрида  $\text{S}_4\text{N}_4$  и нашел еще ряд интересных гетероциклических сульфонитридных структур.

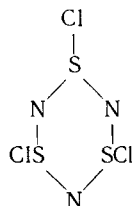
Тетрасульфотетранитрид (XVI) лучше всего получается при нагревании раствора хлорида серы ( $\text{SCl}_{3-4}$ ) в четыреххлористом углероде в парах аммиака до  $30-50^\circ$ . Тетрасульфотетранитрид представляет собой твердое кристаллическое вещество желтого цвета.



(XVI)



(XVII)



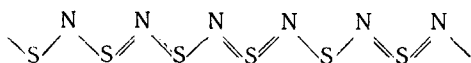
(XVIII)

В тетрасульфотетранитриде (XVI) окислительное число серы +3. При гидролизе его образуются аммиак и оксикислоты серы. Его молекула имеет конфигурацию ванны с чередующимися атомами серы и азота. Расстояние между атомами серы и азота равно  $1,62 \text{ \AA}$ , что соответствует порядку связи между одинарной и двойной. Тетрасульфотетранитрид легко восстанавливается хлорным оловом до тетрамида (XVII). Наличие в этом соединении N—H-связей доказано спектроскопически. Атомы водорода в тетрасульфоамиде (XVII) могут быть замещены различными радикалами. Например, при взаимодействии

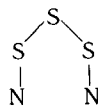
этиламина с сульфохлоридом получается  $S_4(NC_2H_5)_4$ , а хлорирование тетрасульфонитрида приводит к образованию 2,4,6-трихлортиазина (XVIII).

Бромирование тетрасульфонитрида дает  $(SNBr)_x$  неизвестного молекулярного веса, тогда как при фторировании в растворе  $CCl_4$  фторидом серебра кольцо тетрасульфонитрида не затрагивается и получают белые иглы  $S_4N_4F_4$ . Однако при повышении температуры реакции циклическое строение нарушается, а продукты реакции содержат  $SNF_2$  и  $SNF$ .

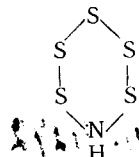
При нагревании тетрасульфотетранитрида в вакууме до  $300^\circ$  кольцо разрывается и образуется твердое вещество состава  $S_2N_2$ , способное превращаться в полимер с неизвестным молекулярным весом. Этот полимер представляет собой нитеподобные кристаллы с металлическим блеском и неожиданно обладает полупроводниковыми свойствами. Наиболее вероятная структура (XIX) включает цепь с чередующимися атомами серы и азота



(XIX)



(XX)



(XXI)

Кроме того, тетрасульфотетранитрид реагирует с серой в растворе сероуглерода, образуя соединение  $S_4N_2$ , которому было приписано строение (XX). Эта структура физическими методами не исследовалась.

Далее следует отметить гептасульфоимид  $S_7NH$ , который очень легко получается при реакции монохлорида серы с аммиаком. Наличие N—H-группы подтверждено спектроскопически. Это вещество неожиданно устойчиво и образует металлсодержащие производные типа  $S_7NNa$  и  $(S_7N)_2Hg$ . Соединение  $(S_7NH)$  может быть ацилировано и бензоилировано, а также может давать N-сульфоновые кислоты при взаимодействии с  $SO_3$ . Бекке-Гоеринг показал, что реакция  $S_7NH$  с дихлоридом серы в присутствии пиридина дает  $S(NS_7)_2$ .

Область возможных серусодержащих продуктов гораздо шире, чем та, которая охарактеризована приведенными примерами. Так, хлористый тионил также реагирует с аммиаком в газовой фазе, образуя имид  $SO(NH)$ , который легко полимеризуется в нерастворимое вещество. С другой стороны, если тетрасульфотетраимид  $S_4(NH)_4$  окислить на воздухе при  $110$ — $129^\circ$ , то он превращается в тетрамер  $(SONH)_4$ , молекулярный вес которого точно определен.

Примеры, приведенные в данном обзоре, иллюстрируют некоторые наиболее плодотворные направления в области неорганических полимеров. Лишь немногие из этих веществ имеют практическое значение и применяются в технике. Некоторые типы соединений были исследованы наиболее детально, но, безусловно, не исчерпывающе. Правило образования  $\pi$ -связей учитывалось как фактор, стабилизирующий связи.

На основании приведенных примеров можно сделать вывод о том, что гомоатомные полимерные соединения не устойчивы, тогда как гетероатомные полимеры обладают достаточной устойчивостью.

Большое количество исследований, проведенных за последнее время в области неорганических полимеров, дает возможность для систематического изучения этой обширной темы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. Urey, T. Wartik, R. E. Moore, H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5293 (1954).
2. M. Atoji, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., **21**, 172 (1953).
3. H. C. Longuet-Higgins, Quart. Rev., **11**, 121 (1957).
4. W. N. Lipscomb, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., **1**, 118 (1959).
5. Cf. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Oxford Univ. Press, 1950, стр. 594.
6. Van Wazer, Phosphorus and its Compounds, Interscience. Publ. Inc., N.-Y., 1958.
7. W. Kuchen, Bu H. Buchwald, Ber., **91**, 2296 (1958).
8. W. Mahler, A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc., **79**, 251 (1957).
9. A. B. Burg, P. I. Wagner, Там же, **75**, 3872 (1953).
10. F. G. A. Stone, A. B. Burg, Там же, **76**, 386 (1954).
11. E. Linl, K. Loosen, Ztschr. phys. Chem., **A 174**, 301 (1935).
12. A. Pflugmacher, H. Dahmen. Ztschr. anorg. Chem., **290**, 184 (1957).
13. U. Wannagat, J. Rademachers, Там же, **289**, 66 (1957).
14. N. L. Paddock, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., **1**, 348 (1959).
15. D. P. Craig, Chem. a. Ind., **1958**, 3.
16. D. P. Craig, N. L. Paddock, Nature, **181**, 1052 (1958).
17. H. T. Searle, Proc. Chem. Soc., **1959**, 7.
18. F. Seel, J. Langer, Ztschr. anorg. Chem., **295**, 316 (1958).
19. N. L. Paddock, частное сообщение.

п. 4272

