

Г. Х. Черчес, С. В. Плышевский, Л. Г. Скуратович

## АММОНОЛИЗ МАСЛООБРАЗНЫХ ХЛОРОСФАЗЕНОВ

При получении хлоросфазенов большинством известных способов образуется смесь кристаллического тримера и маслообразного продукта, который представляет собой смесь линейных и циклических олигомеров [1].

При взаимодействии растворов  $(\text{NRCl}_2)_3$  или  $(\text{NRCl}_2)_4$  в эфире либо бензоле с газообразным аммиаком или его водным раствором происходит частичное замещение хлора на аминогруппы [2]. К полному замещению приводит использование жидкого аммиака и проведение реакции в автоклаве в присутствии органического растворителя в течение длительного времени [3]. Таким способом были получены  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$  и  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_4$ , однако продукт аммонолиза  $(\text{NRCl}_2)_4$  содержал от 7 до 15,7 % неидентифицированной фазы и для выделения из него  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_4$  был перекристаллизован из водного раствора путем добавления этанола [4]. Газообразный аммиак взаимодействует также с бензольным раствором высокомолекулярного  $(\text{NRCl}_2)_n$ , в результате чего образуется полимерный продукт, растворимый в кипящей воде с удалением аммиака [5].

В данной работе исследованы реакция аммонолиза маслообразной смеси олигомеров хлоросфазенов и свойства образующихся продуктов.

Процесс проводили в автоклаве вместимостью 115 мл из нержавеющей стали при различных соотношениях

реагентов и продолжительности опыта. Масса хлорфосфазенов составляла 2 — 20 г, объем жидкого аммиака 30 — 90 мл, длительность аммонолиза 1 — 7 сут. Температура изменялась самопроизвольно от  $-33^{\circ}\text{C}$  до комнатной. Полученный продукт отмывали жидким аммиаком для отделения образующегося  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и анализировали методами ИК спектроскопии, химического и термического анализа. ИК спектры записывали в области  $\nu = 4000 \div 400 \text{ см}^{-1}$  на спектрофотометре Specord 75IR; твердые вещества готовили в виде таблеток прессованием их с КВг, маслообразные — в виде пленок между окнами КВг. Содержание фосфора и азота определяли фотометрическим и гипохлоритным методами соответственно [6] после разложения соединений концентрированной серной кислотой.

В результате аммонолиза маслообразных хлорфосфазенов получены твердые рентгеноаморфные светло-коричневые продукты, характеризующиеся в зависимости от условий процесса различной гигроскопичностью. По результатам химического анализа массовая доля фосфора и азота во всех образцах, полученных при различных условиях, находится в следующих пределах: 34,7—37,6 % P; 45,7—50,6 % N. При этом более высокое содержание P и N характерно для более светлых и рассыпчатых продуктов, образованию которых способствуют увеличение длительности процесса и количества хлорфосфазенов и уменьшение избытка аммиака.

В ИК спектрах продуктов реакции появляются полосы в области  $3370\text{—}3100 \text{ см}^{-1}$  и  $1560 \text{ см}^{-1}$ , свойственные валентным и деформационным колебаниям групп  $\text{NH}_2$ . Полосы, соответствующие валентным колебаниям связей  $\text{P}=\text{N}-\text{P}$ , наблюдающиеся в ИК спектре смеси хлорфосфазенов при  $1240\text{—}1310 \text{ см}^{-1}$ , смещаются в сторону более низких частот (рис. 1, кривые 1, 2). Эти изменения свидетельствуют о замещении хлора аминогруппой и образовании аминофосфазенов. Однако в продуктах аммонолиза фосфора и азота несколько меньше, чем в  $\text{NP}(\text{NH}_2)_2$ . Нерастворимость полученных соединений в органических растворителях, в том числе бензоле и эфире, указывает на отсутствие в них хлорсодержащих фосфазенов. Так как при проведении в идентичных условиях аммонолиза  $(\text{NPCl}_2)_3$  образуется  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$ , выход и результаты анализа которого соответствуют теоретическим, то, по-видимому, при увеличении степени полиме-

ризации хлорфосфазенов, подвергающихся аммонолизу, возрастает вероятность протекания побочных реакций, и в полученных образцах, наряду с основным продуктом — аминфосфазенами, содержится небольшое количество других фосфоразотистых соединений.

Далее было исследовано изменение полученных продуктов при нагревании. По данным дериватографии, в

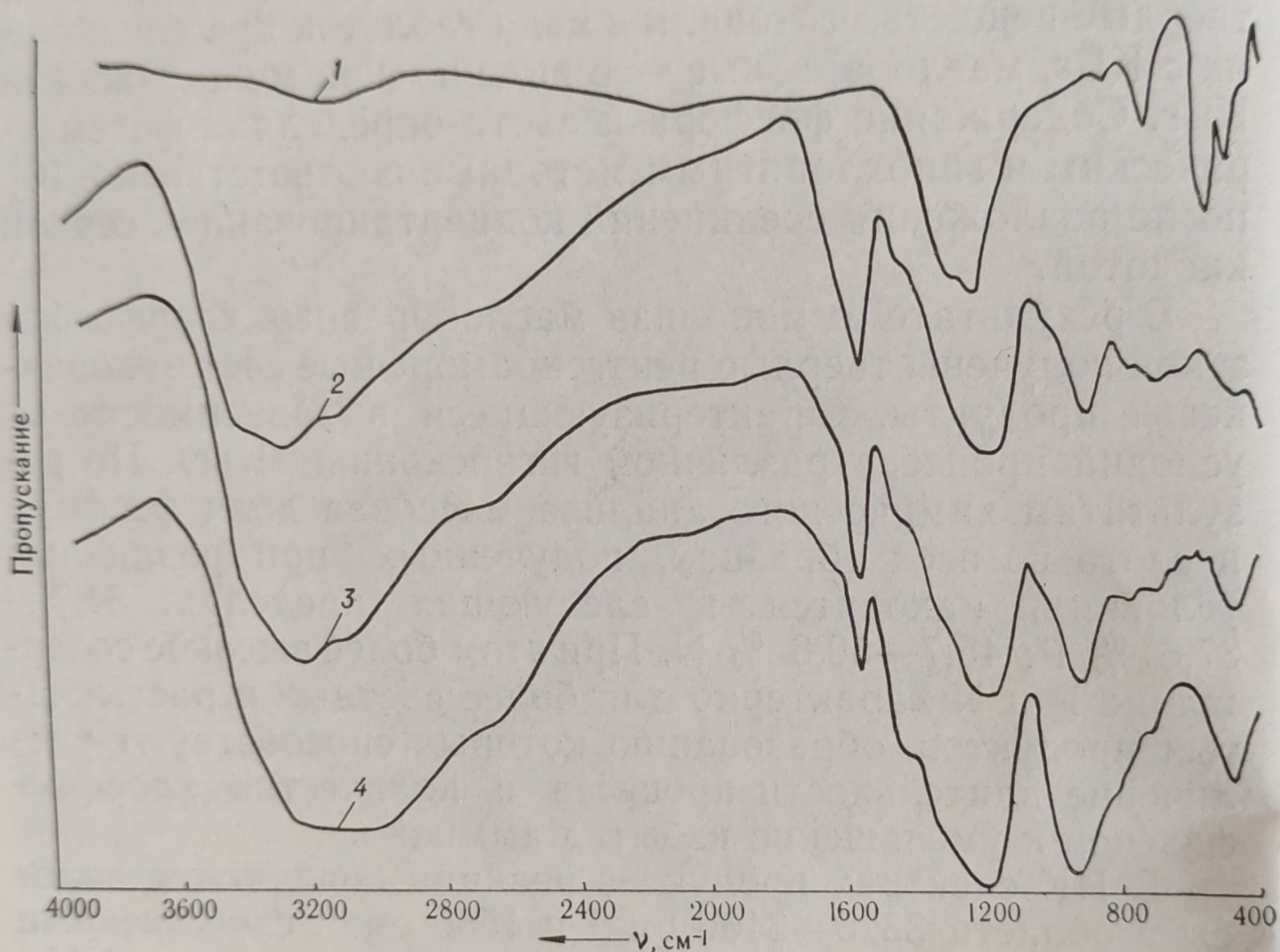


Рис. 1. ИК спектры:

1 — маслообразная смесь хлорфосфазенов; 2 — продукт аммонолиза смеси; 3 — продукт аммонолиза, выдержанный при 120 °С; 4 — при 180 °С

области температур от 50 до 400—500 °С наблюдается потеря массы, не сопровождающаяся заметными тепловыми эффектами и соответствующая удалению 0,95 моль  $\text{NH}_3$  в расчете на  $\text{NP}(\text{NH}_2)_2$ . При нагревании образцов в изотермических условиях при 120—180 °С в течение 6 ч потеря массы составляет от 5 % при 120 °С до 12 % при 180 °С, причем удаление  $\text{NH}_3$  с большей скоростью происходит в первые 0,5—1 ч, а затем замедляется. В ИК спектрах продуктов термообработки (см. рис. 1, кривые 3, 4) наблюдается уменьшение интенсивности полосы при 1560  $\text{cm}^{-1}$  и изменение полос в областях 3000—3400 и

600—800  $\text{cm}^{-1}$ . ИК спектры полученных образцов близки к ИК спектрам продуктов термообработки  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$  [7] и в совокупности с результатами термического анализа указывают на протекание реакции поликонденсации аминофосфазенов с образованием частично сшитых группами —NH— цепей и циклов  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_n$ .

Термообработка при 120—180 °С продуктов аммоно-

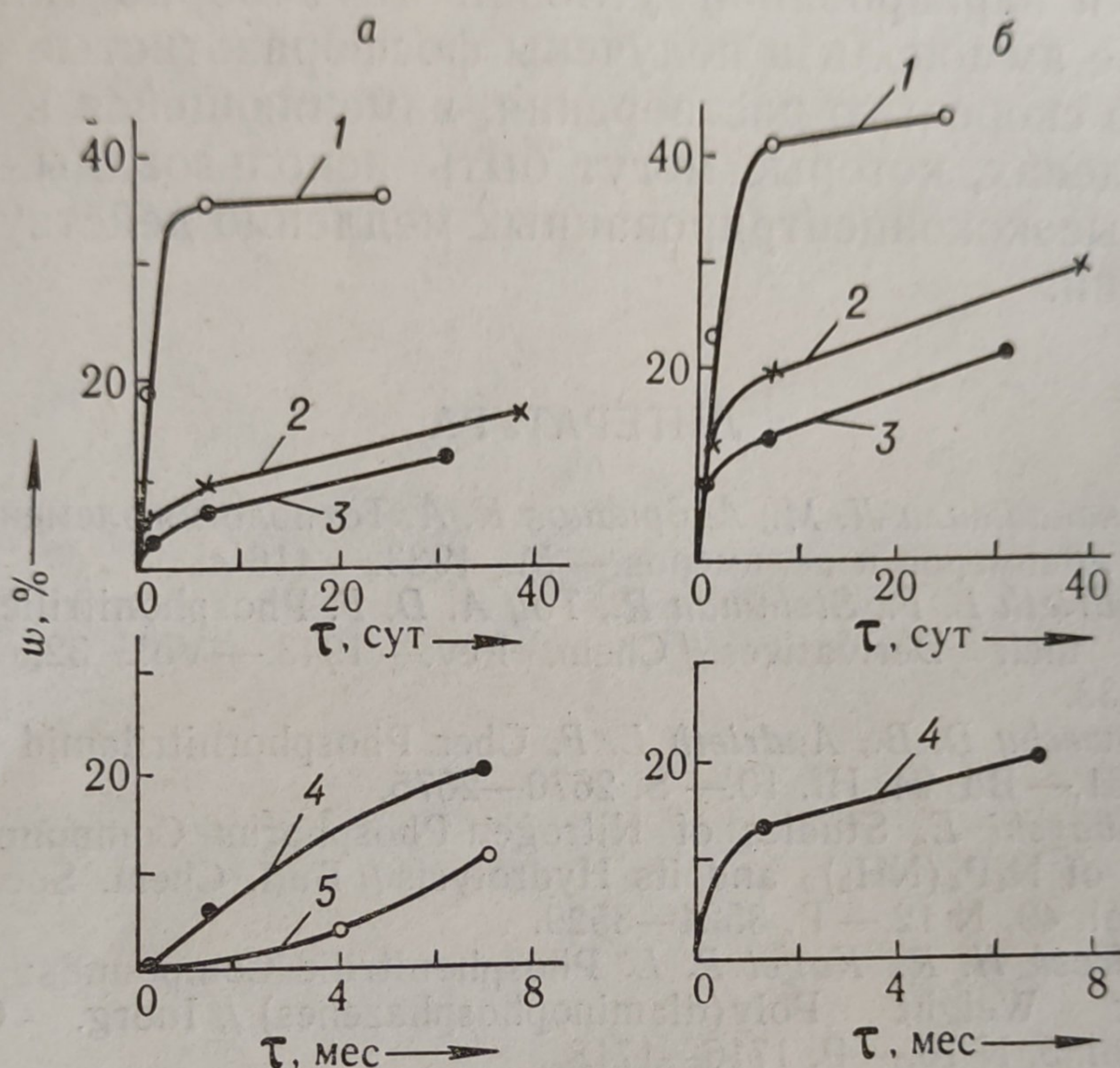


Рис. 2. Кинетические кривые растворения продуктов аммонолиза маслообразных хлорфосфазенов, выдержанных при различных температурах, °С: 1 — 120; 2 — 130; 3 — 140; 4 — 150; 5 — 180;  $w$  — массовая доля фосфора (а) и азота (б), перешедших в раствор, % от навески

лиза маслообразных хлорфосфазенов приводит к образованию негигроскопичных полимерных соединений, содержащих 39—42 % Р и 43—46 % N. Эти соединения исследованы с целью определения скорости их растворения. Навеску образца массой 0,100 г помещали в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляли воду до метки и оставляли для растворения. Через определенные промежутки времени суспензию фильтровали, осадок переносили в мерную колбу и вновь добавляли воду, а в фильтрате определяли содержание фосфора и азота. Из кинетических кривых растворения (рис. 2) следует, что при

увеличении температуры получения образцов длительность их растворения резко уменьшается. Это может быть связано как с различной растворимостью полимеров с разной степенью сшивки, так и с гидролитическими факторами.

Таким образом, при использовании в качестве исходного вещества маслообразной смеси олигомеров хлорфосфазенов и варьировании условий термообработки продуктов ее аммонолиза получены фосфоразотистые соединения со скоростью растворения, изменяющейся в широких пределах, которые могут быть использованы в качестве высококонцентрированных медленно действующих удобрений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хананашвили Л. М., Андрианов К. А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров.— М., 1983.— 416 с.
2. Audrieth L. F., Steinman R., Toy A. D. F. Phosphonitrilic Chlorides and their Derivatives // Chem. Rev.— 1943.— Vol. 32, N 1.— P. 109—133.
3. Sowerby D. B., Audrieth L. F. Über Phosphornitrilamid // Chem. Ber.— 1961.— Bd 94, Hf. 10.— S. 2670—2675.
4. Kobayshi E. Studies of Nitrogen-Phosphorus Compounds: 27. Synthesis of  $N_4P_4(NH_2)_8$  and its Hydrolysis // Bull. Chem. Soc. Jap.— 1976.— Vol. 49, N 12.— P. 3524—3529.
5. Allcock H. R., Kugel R. L. Phosphonitrilic Compounds: 7. High Molecular Weight Poly(diaminophosphazenes) // Inorg. Chem.— 1966.— Vol. 5, N 10.— P. 1716—1718.
6. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов.— М., 1975.— 218 с.
7. Ажикина Ю. В., Королева М. Я., Масленников Б. М., Куликова Л. Я. Изучение процесса термического разложения тримерного фосфонитриламида // Неорган. материалы.— 1968.— Т. 4, № 10.— С. 1711—1715.