

Г.Х.ЧЕРЧЕС, канд.хим.наук,
В.В.ПЕЧКОВСКИЙ, д-р техн.наук (БТИ)

ГЕЛЬПРОНИКАЮЩАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НЕКОТОРЫХ ХЛОРЦИКЛОФОСФАЗЕНОВ

Одной из важных задач в химии фосфазенов является получение индивидуальных соединений, разделение и анализ их смесей. Для этих целей используют в основном методы экстракции, вакуумной дистилляции, дробной кристаллизации. Кроме того, имеются работы, в которых для разделения смесей фосфазенов использованы хроматографические методы: газожидкостная хроматография [4,5], тонкослойная хроматография [6,7], жидкостная адсорбционная хроматография на силикагеле [1]. Метод гелепроникающей хроматографии (ГПХ) также начинают применять для разделения фосфазенов. Так, в литературе [2] имеется указание на возможность использования ГПХ для исследования фосфазенов, в [1] сообщается о ГПХ хлорциклофосфазенов без описания результатов и условий хроматографирования, в [8–10] изучены полибис (*n*-хлорфенокси)-, полибис (*m*-хлорфенокси)- и полибис (*n*-изопропилфенокси)- фосфазены на стирагеле.

В данной работе исследована ГПХ индивидуальных хлорциклофосфазенов $(\text{NPCI}_2)_3$, $(\text{NPCI}_2)_4$, $(\text{NPCI}_2)_6$ и их смесей.

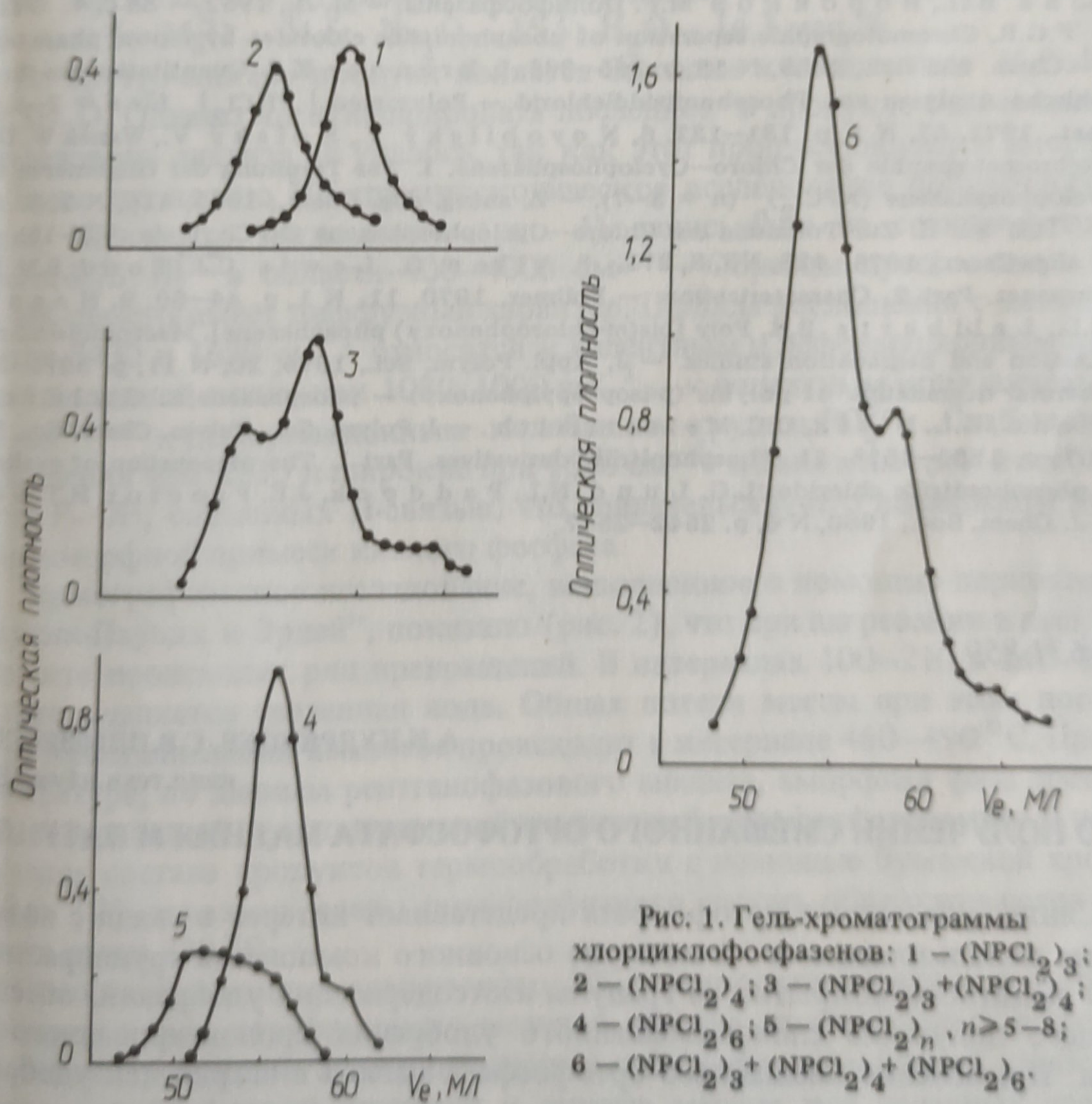
Синтез хлорфосфазенов проводили по способу [11]. Полученные вещества идентифицировали методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, а также по температурам плавления, которые составляли для тримера 112–

114 °С, тетрамера 122,5–123,5 и гексамера 89–92 °С. (По данным, приведенным в [2], $T_{пл}$ указанных соединений равны 114, 123,5 и 92,3 °С, соответственно.)

В качестве носителя для ГПХ выбран сефадексе LN = 20, набухающий в органических растворителях и пригодный по пористости для разделения низших олигомеров. В качестве элюента использован этанол.

ГПХ проводили на колонке, заполненной слоем геля высотой 60 см, диаметром 1,2 см. Количество образца для анализа составляло: для индивидуальных веществ – 5 мг, для искусственных смесей – по 5 мг каждого компонента, для маслообразной смеси циклических фосфазенов – 14 мг. Объем раствора 1 мл. Скорость элюирования 20 мл/ч. Фракции объемом 1 мл разбавляли этанолом до 3 мл и снимали их УФ-спектры в области 210–300 нм на спектрофотометре СФ–16.

На рис. 1 показаны хроматограммы, построенные по значениям оптической плотности при 210 нм. Значения коэффициентов распределения исследованных образцов не превышают 1, что указывает на отсутствие взаимодействия фосфазенов с гелем. Элюирование тримера и тетрамера происходит в соответствии с гель-хроматографическим принципом разделения, причем объемы выхода их заметно отличаются (кривые 1, 2). Это дает возможность разделить тример и тетрамер на сефадексе LN – 20. Действительно, хроматограмма ис-



искусственной смеси $(\text{NPCI}_2)_3$ и $(\text{NPCI}_2)_4$ имеет два пика, элюентный объем V_e которых совпадает в пределах объема одной фракции с V_e индивидуальных веществ, и является аддитивной (кр. 3). Объем выхода гексамера (кр. 4) совпадает с объемом выхода тетрамера, поэтому смесь $(\text{NPCI}_2)_3$, $(\text{NPCI}_2)_4$ и $(\text{NPCI}_2)_6$ элюируется также с двумя пиками (кр. 6). Такое поведение гексамера связано, по-видимому, с особенностями взаимодействия хлорциклофосфазенов с этанолом, сведения о котором имеются, например, в литературе [3]. Однако на основании этих данных трудно с достаточной точностью установить состав продуктов и скорость реакции в условиях данного эксперимента. Хроматограмма смеси, содержащей более высокомолекулярные хлорциклофосфазены $(\text{NPCI}_2)_n$, (кр. 5) закономерно смещена по сравнению с хроматограммами исследованных индивидуальных соединений, что согласуется со значением $n \geq 5-8$, указанным в [11] и определяемым условиями синтеза. Полученные результаты показали, что метод ГПХ на декстрановом геле может быть использован для исследования хлорциклофосфазенов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Об изменении размера циклов в различных превращениях циклофосфазенов / В.В. Киреев, В.В. Коршак, В. Сулковски и др. — Докл. АН СССР, 1978, 239, № 4, с. 853—855.
2. Олкок Г. Фосфоразотистые соединения. — М., 1976. — 564 с.
3. Давыдова В.П., Воронков М.Г. Полифосфазены. — М.-Л., 1962. — 88 с.
4. Gimblett F.G.R. Chromatographic separation of phosphonitrilic chlorides by vapour phase techniques. — Chem. and Ind., 1958, N 12, p. 365—366.
5. Brenner K.S. Quantitative gas-chromatographische Analysen von Phosphonitriddichlorid — Polymeren $[\text{PNCl}_2]_n$ für $n = 3-8$. — J. Chromat., 1971, 57, N 1, p. 131—132.
6. Novobilský V., Kolský V., Waněk W. Dünnschichtchromatographie der Chloro—Cyclophosphazene. I. Zur Trennung der Oligomeren Chloro—Cyclophosphazene $(\text{NPCI}_2)_n$ ($n = 3-7$). — Z. anorg. allg. Chem., 1975, 416, N 2, S. 187—192.
7. Там же. II. Zur Trennung der Chloro—Cyclophosphazene $(\text{NPCI}_2)_n$ ($n = 3-15$). — Z. anorg. allg. Chem., 1976, 423, N 3, S. 273.
8. Allen G., Lewis C.J., Todd S.M. Polyphosphazenes. Part 2. Characterization. — Polymer, 1970, 11, N 1, p. 44—60.
9. Hagnauer G.L., LaLiberte B.R. Poly [bis(*m*-chlorophenoxy) phosphazene]. Macromolecular characterization and degradation studies. — J. Appl. Polym. Sci., 1976, 20, N 11, p. 3073—3086.
10. Thermal degradation of polybis (*p*-isopropylphenoxy) — phosphazene/L. Goldfarb, N.D. Hann, R.L. Dieck, D.C. Messersmith. — J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1978, 16, N 7, p. 1505—1515.
11. Phosphonitrilic derivatives. Part I. The preparation of cyclic and linear phosphonitrilic chlorides/L.G. Lund, N.L. Paddock, J.E. Proctor, H.T. Searle. — J. Chem. Soc., 1960, N 6, p. 2542—2547.