

MINISTERUL EDUCATIEI SI INVATAMINTULUI  
INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA"  
CENTRUL DE CHIMIE TIMISOARA

Paul S c h u l z

"CONTRIBUTII LA CHIMIA CICLOFOSFAZENELOR"

Teză de doctorat

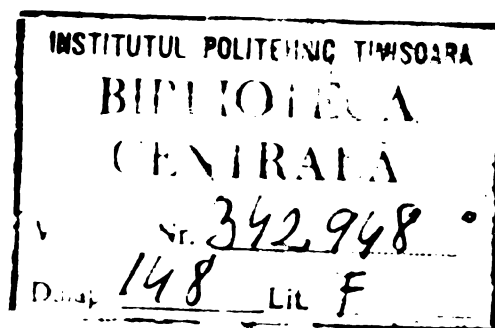
Conducător științific :

Conf.Dr.Ing. Radu Vlceanu

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA

T i m i ș o a r a

1977



**Soției mele Elisabeth Schulz**

CUPRINS

<u>INTRODUCERE</u> .....	III-V
1. <u>LEGATURA CHIMICA IN CICLOFOSFAZENE. DELOCALIZAREA FOSFAZENICA.</u> (Studiu din literatură) .....	1
2. <u>CONTRIBUTII ORIGINALE LA CHIMIA CICLOFOSFAZENELOR</u> ...	14
2.1. <u>STUDII PRIVIND OPTIMIZAREA SINTEZEI POLI-(DI-CLORFOSFAZENELOR) CICLICE</u> .....	14
2.2. <u>SCHEMA ORIGINALA DE IZOLARE, PURIFICARE SI ULTRAPURIFICARE A OLIGOMERILOR CICLICI INFERIORI</u> .....	19
2.3. <u>STUDII PRIVIND MECANISMUL DE FORMARE A CLOR-CICLOFOSFAZENELOR PRIN METODA DE SINTEZA ORIGINALA</u> .....	23
2.4. <u>STUDII PRIVIND SINTEZA SI CARACTERIZAREA CLASEI CICLOPOLI-(DI-n-ALCOXIFOSFAZENELOR)</u> .....	28
2.5. <u>STUDIUL HIDROLIZEI ALCALINE A CICLOPOLI-(DI-METOXI-FOSFAZENELOR)</u> .....	38
2.5.1. <u>Introducere</u> .....	38
2.5.2. <u>Studiu preparativ de hidroliză. Caracterizarea produsilor.</u> .....	39
2.5.3. <u>Studiu <sup>1</sup>H-RMN. Consideratii stereochemice</u> .....	54
2.5.4. <u>Studiul trimetilsiloxiderivatilor</u> .....	71
2.5.5. <u>Reacții de metilare cu dimetilsulfat</u> ....	76
2.5.6. <u>Studii cinetice</u> .....	79
2.6. <u>STUDIUL ASOCIERII PRIN LEGATURI DE HIDROGEN A UNOR P-OXO-N-HIDROGEN-CICLOFOSFAZENE</u> .....	90

## II.

2.7. CIAN-ALCHILESTERI CICLOFOSFAZENICI .....	101
2.7.1. <u>Studiul descompunerii termice a 2-cian-</u> <u>etoxi-ciclofosfazenelor</u> .....	105
2.7.2. <u>Studiul hidrolizei alcaline a 2-cian-</u> <u>etoxi-ciclofosfazenelor</u> .....	114
3. <u>ASPECTE APLICATIVE, STUDII PRIVIND OBTINEREA LA SCARA</u> <u>PILOT A UNOR IGNIFUGANTI CICLOFOSFAZENICI</u> .....	117
4. <u>DATE PRIVIND MATERIILE PRIME SI METODELE EXPERIMENTALE</u> <u>FOLOSITE</u> .....	132
5. <u>CONCLUZII</u> .....	144
<u>BIBLIOGRAFIE</u> .....	148



### III.

#### INTRODUCERE

Deși primele publicații privind ciclopoli-(diclorfosfazele) au apărut încă în 1834, în următorii peste 100 de ani acest domeniu al chimiei s-a dezvoltat extrem de lent. Astfel, până în 1950 au apărut în total doar câteva zeci de lucrări. Motivele acestei stagnări trebuie căutate în lipsa, la acel stadiu, a unei tehnici de investigație adecvate pentru izolarea și elucidarea structurii unor derivați ciclofosfazenici din amestecuri complexe de stereoizomeri și compuși cu diferite grade de substituție.

Odată cu introducerea pe scară largă a metodelor de separare cromatografice ( în strat subțire preparativă și gaz-cromatografie) a devenit posibilă izolarea unor specii pure care puteau fi caracterizate prin rezonanță magnetică nucleară, spectrometrie de masă și alte metode moderne fizico-chimice. Acesta este motivul, pentru care după 1955 începe o dezvoltare vertiginoasă a chimiei ciclofosfazenelor, crescând rapid numărul de publicații și de brevete. (v. fig.1.)

Astăzi chimia organociclofosfazenelor este în plină dezvoltare. Caracterul chimic deosebit, stabil al ciclurilor fosfazenice și reactivitatea lor specifică au constituit stimulente pentru numeroase investigații în acest domeniu. Numărul apreciabil de monografii <sup>1-10</sup> reflectă volumul de muncă experimentală efectuat în cele două decenii trecute.

Studiile au fost impulsionate și de încercări de a găsi aplicații practice pentru unele clase de derivați organici ai ciclofosfazenelor. Se conturează tot mai mult posibilitatea

## IV.

utilizării lor ca pesticide 11-20, lubrifianti 21-25, adezivi 26-30, etc.

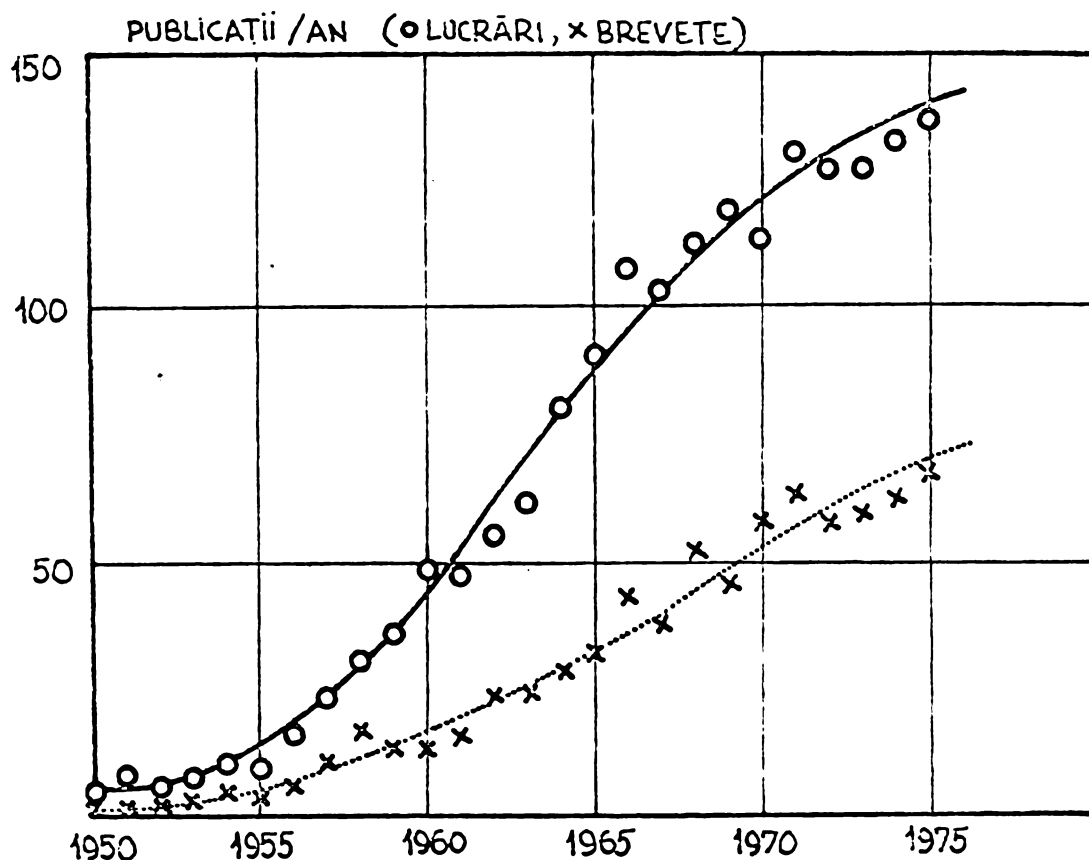
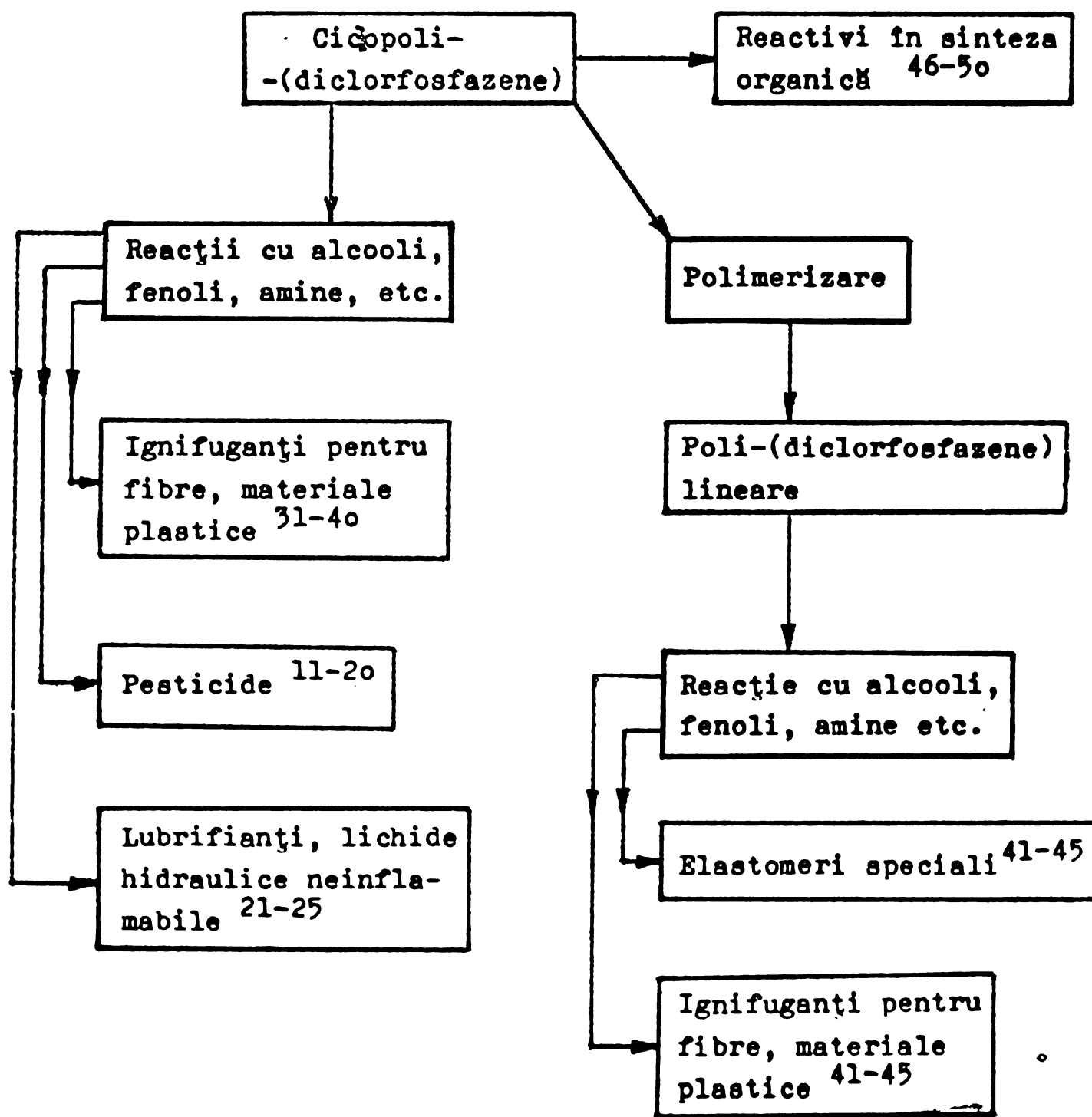


Fig.1. Privire de ansamblu asupra numărului de publicații referitoare la ciclofosfaze de la 1950 încoace.

Un domeniu, în care organociclofosfazele au ajuns într-adevăr să fie utilizate la scară industrială, cu rezultate foarte bune, este domeniul ignifuganților pentru diverse materiale naturale și artificiale.<sup>31-40</sup> Acest lucru se pare că a impulsionat decisiv realizarea la scară industrială, în unele țări dezvoltate, a sintezei clorfosfazenelor intermediare. Ritmul de dezvoltare actual ne îndreptățește să afirmăm, că această ramură a chimiei fosforului dispune de perspective de dezvoltare reale.

Ca exemplu a unei ramuri extrem de promițătoare menționăm organofosfazenele lineare, obținute pornind tot de la ciclofosfazene, elaborate recent 41-45. Pe această bază s-au realizat elastomeri hidrofobi, termorezistenți, neinflamabili.

Se dă mai jos o imagine sintetică a principalelor direcții de utilizare a derivaților ciclofosfazenici, indicându-se totodată și căile tehnologice de obținere:



INSTITUTUL  
TIMISOARA  
INFLAMABILITATE

## 1. LEGATURA CHIMICA IN CICLOFOSFAZENE, DELOCALIZAREA FOSFAZENICA.

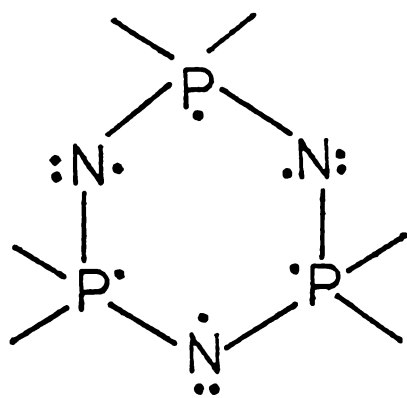
Chimia compuşilor cu schelet fosfazenic prezintă unele analogii cu chimia compuşilor organici cu schelet de carbon. Polifosfazenele pot avea atât structuri lineare, cât şi ciclice. Moleculele ciclice prezintă reacţii tipice de substituţie, în cursul cărora scheletul ciclic rămâne neschimbat. Ciclofosfazenele sînt deci caracterizate printr-o unitate structurală stabilă, nucleul, care îşi păstrează individualitatea în decursul reacţiilor grupărilor exociclice.

Aceste analogii cu chimia hidrocarburilor au impulsionat investigaţiile privind caracterul legăturii fosfazenice, problema principală fiind găsirea unei explicaţii pentru stabilitatea pronunţată a fosfazenelor ciclice în raport cu cele lineare<sup>51-55</sup>.

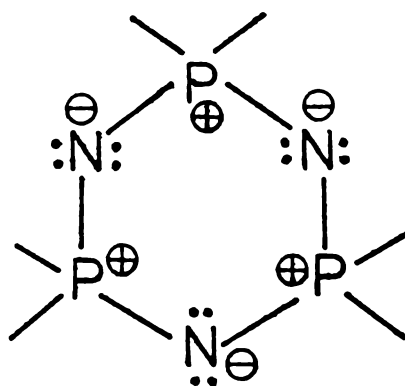
Ciclofosfazenele sînt, conform formulei structurale uzuale, combinaţii formal nesaturate. De la început, ipotezele privind legăturile chimice din scheletul ciclic presupun existenţa unor legături multiple, fiind susţinute de un bogat material experimental.<sup>56-60</sup> Problema teoretică fundamentală, controversată pînă astăzi este modul în care orbitalele 3d ale fosforului participă la sistemul de electroni  $\pi$  al scheletului fosfazenic. Plecînd de la diverse premise privind această participare, se ajunge la rezultate foarte diferite referitor la gradul de delocalizare al sistemului de electroni  $\pi$  scheletali.

Pornind de la cel mai simplu caz, trimerul clorurii de fosfonitril, şi ţinînd cont de structurile electronice ale atomului de azot şi celui de fosfor, se poate construi un °

sistem de legături  $\sigma$  în scheletul ciclic, rămânând la fiecare atom un electron disponibil pentru formarea sistemului de electroni  $\pi$ . (I)



(I)



(II)

Pornind de la (I), există în principiu două posibilități: Azotul fiind mai electronegativ decât fosforul, se poate imagina în primă aproximație, o distribuție electronică amfionică de tipul (II) <sup>61,62</sup>, unde fiecare atom de azot reține două perechi de electroni neparticipanți. Bineînțeles, structura (II) nu poate fi decât o aproximație foarte grosieră, în contradicție cu unele date experimentale, ca unghiul de valență P-N-P ( $120^\circ$  în loc de  $109^\circ$ ) și diverse proprietăți chimice <sup>63-65</sup>. Ea demonstrează totuși, că unele proprietăți ale ciclofosfazenelor se pot explica și pe această cale suprasimplificată, fără a se lua în considerare orbitalele d. Astfel, structura (II) concordă cu rezultatele experimentale privind egalitatea tuturor lungimilor de legătură P-N din ciclul simetric substituit <sup>66,67</sup>, și relativa independență de mărimea ciclului. (II) concordă și cu cunoscuta flexibilitate a ciclurilor fosfazenice, mai cu seamă a celor mari <sup>68,69</sup>. Datele de spectroscopie în infraroșu indică deasemenea legături P-N puternic polarizate <sup>70-71</sup>.

Desigur, necesitatea de a descrie mai exact proprietățile ciclofosfazenelor relevă insuficiența gravă a modelului (II), mai cu seamă când este vorba de efectul de stabilitate pronunțată chimică tipic pentru ciclofosfazene. O distribuție electronică mai plauzibilă, pornind de la (I), presupune implicarea electronilor disponibili într-un sistem de electroni  $\pi$  scheletali, natura cărora n-o precizăm deocamdată. În orice caz, acest sistem va scurta și va întări legăturile P-N din ciclu, ceea ce concordă cu experiența <sup>72-77</sup>. În plus, se poate presupune și o donare a perechii de electroni neparticipanți de la azot spre fosfor, pentru a forma un al doilea sistem,  $\pi'$ , în plan, care întărește suplimentar scheletul fosfor-azot. <sup>78-80</sup>

Formarea unor sisteme  $\pi$  implică în schimb utilizarea orbitalelor 3d ai fosforului. Nu vom relua aici discuția aspectelor fundamentale ale acestei probleme, și ne vom limita la prezentarea unor concluzii importante pentru clasa de compuși studiați. Energia inițial prea înaltă a nivelului 3d la fosforul neutru (peste nivelul 4s) <sup>81</sup> este diminuată prin liganzi electronegativi. Se pare că participarea orbitalelor d la legături  $\pi$  cu atomul de fosfor este condiționat în mare măsură de prezența unor grupări atrăgătoare de electroni, care produc o contracție a orbitalelor d care astfel se pot suprapune mai avansat cu orbitalele p pentru a forma un sistem  $2p\pi-3d\pi$ . <sup>82</sup> Existența unor astfel de legături  $\pi$  la compuşii fosforului tetracoordinați a fost pusă în evidență prin măsurători fizice de Van Wazer <sup>93</sup>. Putem considera această dovadă experimentală ca punct de plecare pentru discuția legăturii fosfazenice.

Avînd ca bază ipoteza unei interacțiuni  $2p\pi - 3d\pi$ , în 1958 a început o controversă între diverși autori, care s-a continuat pînă în zilele noastre. Această discuție a condus la o imagine din ce în ce mai sofisticată asupra legăturii fosfazenice. În plus, volumul de date experimentale disponibile a crescut considerabil, și noile teorii ale legăturii fosfazenice s-au adaptat stadiului experimental actual.

Presupunerea unor legături  $p\pi - d\pi$  implică în același timp și unele trăsături ale modelului ionic (II), deoarece prin geometria mult diferită a orbitalelor  $p$  și  $d$ , centrul de densitate electronică se află totdeauna foarte aproape de atomul de azot, conducînd la o distribuție electronică polară într-o legătură formal neionică.<sup>84</sup> Interacțiunea  $p\pi - d\pi$  admite în același timp și o flexibilitate torsională destul de mare în comparație cu legătura  $p\pi - p\pi$ .<sup>85</sup>

Prima tentativă pentru explicarea relativei inerții chimice a derivaților ciclofosfazenici a pornit de la presupunerea unei delocalizări ciclice neîntrerupte a electronilor  $\pi$  în nucleele ciclofosfazenelor, analog ca la hidrocarburile aromatice, lărgind conceptul de aromaticitate definit inițial doar pentru aromate benzenoide, apoi la heterocicli cu azot și la borazine. (CRAIG și PADDOCK, 1958)<sup>86,87</sup> Acești autori, care au postulat "aromaticitatea ciclofosfazenelor", adică existența unui sistem  $\pi$  ciclic, neîntrerupt, au găsit, că în cazul "aromaticității  $p\pi - d\pi$ " nu este valabilă regula lui Hückel, după care sînt stabile doar sistemele cu  $(4n+2)$  electroni  $\pi$ . Ei au găsit, că energia de rezonanță crește continuu cu creșterea numărului de electroni  $\pi$  din sistem, pe cînd la sistemul  $p\pi - p\pi$  aceasta

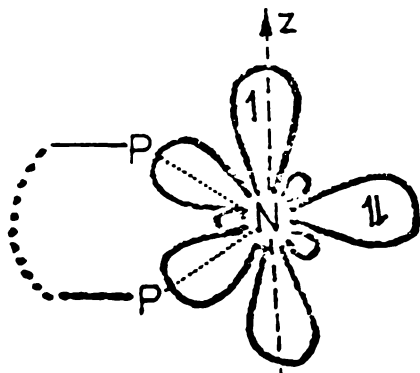
este o funcție alternantă a numărului de electroni delocalizați ciclic.<sup>86</sup> Formal, această dependență este cauzată de dubla degenerare a ultimului orbital molecular ocupat la aromate benzenoide

— — —	— — —	— — — —	— — — — — —	— — — — — — —
↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓
<chem>C6H6</chem>	<chem>N3P3Cl3</chem>	<chem>N4P4Cl3</chem>	<chem>N5P5Cl3</chem>	<chem>N6P6Cl2</chem>

Fig.2. Structura electronică la benzen și la ciclofosfaze-  
ne.<sup>86,87</sup>

pe când la "aromate  $p\pi - d\pi$ " orbitalul respectiv nu este degenerat.

Simetria orbitalilor atomici ai atomului de azot în ciclofosfaze este în general acceptată de diverși autori ca fiind cea de mai jos:

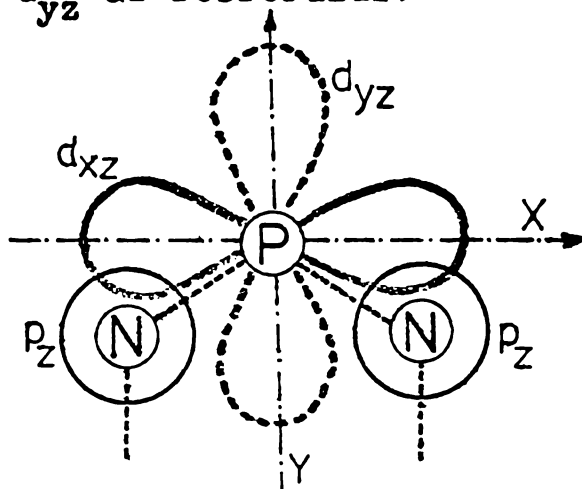


INSTITUTUL POLITEHNIC  
TIMIȘOARA  
BIBLIOTECA CENTRALĂ



Perechea de electroni neparticipanți este dispusă radial, într-un orbital hibrid  $sp^2$ . Pentru sistemul  $\pi$  rămâne disponibil un electron într-un orbital  $p_z$  nehibridizat.<sup>86</sup>

Situația la atomul de fosfor este controversată. După CRAIG și PADDOCK<sup>78,79,86-88</sup> legăturile  $\sigma$  din scheletul ciclic implică orbitali hibridi  $sp^3$  ai fosforului, care ar avea o orientare aproximativ tetraedrică. Pentru o suprapunere cu orbitalul  $p_z$  al azotului, CRAIG și PADDOCK au luat în discuție orbitalii  $d_{xz}$  și  $d_{yz}$  ai fosforului:

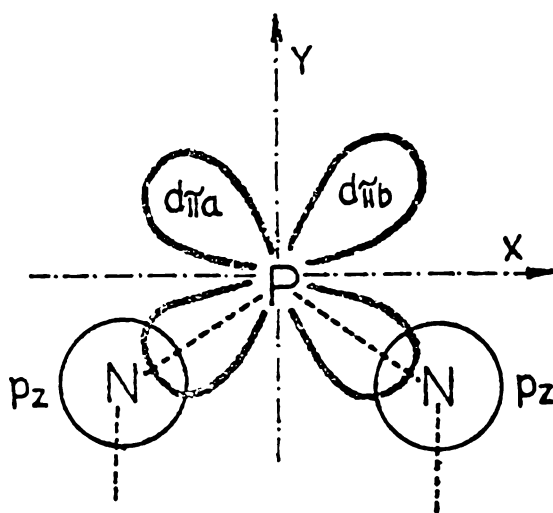


Acești autori au ajuns la concluzia, că sub influența electronegativității diferite a liganzilor fosforului (în acest caz clor și azot) simetria este redusă considerabil, și că interacțiunile  $d_{yz}-p_z$  devin neglijabile în comparație cu cele  $d_{xz}-p_z$ . Efectuând calcule numai pentru interacțiunea  $d_{xz}-p_z$ , rezultă un sistem de electroni  $\pi$  ciclic conjugat, heteromorf, "pseudoaromatic"<sup>78,79,86-88</sup>. În principiu este posibil, ca să se ia în calcul doar interacțiunea  $d_{yz}-p_z$ , când va rezulta un sistem  $\pi$  homomorf, comparabil cu sistemele aromatice  $p\pi-p\pi$

Ambele variante reprezintă aproximări mai mult sau mai puțin grosiere. Esențial este însă faptul, că în ambele cazuri

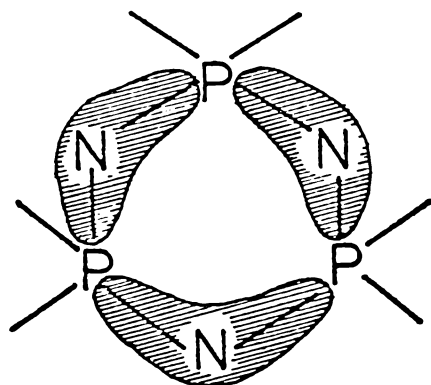
se ia în calcul un singur orbital d al fosforului, și ca urmare sistemul  $\tilde{\pi}$  va fi delocalizat neîntrerupt. Într-un stadiu, în care chimia ciclofosfazenelor a fost încă puțin dezvoltată, teoria lui CRAIG și PADDOCK a fost compatibilă cu cele mai multe cunoștințe experimentale, ca inerția chimică, scurtarea legăturilor P-N din ciclu, echivalența legăturilor P-N în nuclee simetrice substituie și conformația aproximativ planară a multor ciclofosfaze. Mai puțin satisfăcător este faptul, că unele date, ca studiile în ultraviolet <sup>89-91</sup> și polarografice <sup>92</sup> sînt în contradicție cu modelul "pseudoaromatic".

În 1960, DEWAR, LUCKEN și WHITEHEAD prezintă un model intuitiv, prin participarea în egală măsură a orbitalilor  $d_{xz}$  și  $d_{yz}$  combinate linear (LCAO) :



Rezultă două funcții ortogonale  $d\tilde{\pi}_a$  și  $d\tilde{\pi}_b$ , care interacționează intens cu orbitalii  $p_z$ .<sup>93</sup> Iau naștere astfel în ciclul de gaze atomi trei legături tricentrice, întrerupte la atomii de fosfor, așa-numitele "insule Dewar". Modelul DEWAR concordă cu numeroase observații experimentale, ca spectrele u.v.<sup>94</sup> și energiile de formare <sup>95</sup>, dar nu dă o explicație satisfăcătoare

caracterului chimic inert al ciclofosfazenelor în comparație cu analogii lineari. Un volum mare de date experimentale, uneori



inexacte n-au reușit să decidă controversa între adepții celor două modele. După CRAIG și PADDOCK, modelul DEWAR nu explică satisfăcător flexibilitatea ciclurilor fosfazenice <sup>96</sup>. Mai târziu, în 1965, CRAIG a încercat să arate, că modelul DEWAR nu este decât un caz limită al delocalizării ciclice. În funcție de electronegativitatea liganzilor, într-o tratare matematică generalizată, delocalizarea are o componentă tricentrică și una ciclică. În funcție de alegerea parametrilor poate predomina una sau cealaltă, predominând însă în general delocalizarea tricentrică.<sup>98</sup>

În ultimul deceniu s-a elaborat un vast material experimental, care a dovedit, că modelele CRAIG și DEWAR nu mai/sunt satisfăcătoare.

Astfel, s-au studiat spectrele de masă a multor ciclofosfaze. Se remarcă o analogie cu compușii aromatici, prin abundențele mari ale ionilor moleculari <sup>99</sup> și a apariției ionilor cu sarcină dublă.<sup>100</sup> Deci derivații ciclofosfazenici prezintă o comportare asemănătoare cu compușii aromatici la fragmentare în

spectrometrul de masă.<sup>101-104</sup> CRAIG și PADDOCK conclud de aici, că rezultatele spectrometriei de masă ar pleda în favoarea unei delocalizări ciclice.<sup>51</sup> În realitate, aceste rezultate dovedesc doar stabilitatea mare a ciclului fosfazenic, fără a indica natura intimă a mecanismului de stabilizare.

Studii de RMN la P-hidrogen-trifosfazene<sup>105</sup> nu prezintă deplasări ale semnalului de proton care ar indica inducerea vreunui curent circular în nucleu. Nu apare o anizotropie magnetică de felul celei la aromate benzenoide. Acest argument este în defavoarea modelului CRAIG.

În sfârșit, în 1974 FAUCHER și colaboratori<sup>106</sup> aduc o dovadă considerată decisivă în favoarea unei delocalizări tricentrice, printr-un studiu al efectului Faraday la o serie de ciclofosfazene substituie. În cazul modelului delocalizat de tip CRAIG ar fi fost de așteptat, ca rotația magnetică molară, raportată la unitatea ( $\text{NPR}_2$ ) să varieze cu mărimea ciclului. În realitate, aceste valori sînt constante cu o precizie foarte bună, infirmînd modelul delocalizat ciclic.<sup>106</sup>

Chimia cuantică a contribuit mult la ieșirea din impasul în care se ajunsese la începutul acestui deceniu privind caracterul delocalizării în ciclofosfazene. În 1972, calcule CNDO-MO-SCF<sup>107</sup> efectuate de PERKINS și colaboratori au evidențiat ordine de legătură P-P transanulare neașteptat de mari la unele ciclofosfazene<sup>108-111</sup> sugerîndu-se în același timp, că stabilitatea ciclurilor fosfazenice ar putea fi o urmare a acestor legături transanulare. Se arată, că ordinul de legătură P(1)-P(2) la  $(\text{NPF}_2)_3$  este 0,64, iar la  $(\text{NPF}_2)_4$  0,52. Remarcabil este faptul,

că la  $(NPF_2)_4$  chiar și ordinul de legătură P(1)-P(3) mai este semnificativ (0,15) <sup>112</sup>. PERKINS arată contribuția decisivă a orbitalilor d la formarea acestor legături.

Încă din 1971, FAUCHER și colaboratori, elaborând prin calcul un suport cantitativ pentru modelul DEWAR, ajung la concluzia, că stabilitatea nucleelor fosfazenice se bazează pe o interacțiune a "insulelor Dewar" dispuse ciclic, bazată la rîndul ei pe legături P-P, la care contribuie și o donare parțială a perechilor de electroni neparticipanți ai atomilor de azot către orbitali 3d de simetrie compatibilă ai atomilor de fosfor. (Sistem  $\overline{II}$  în sens Paddock) <sup>78-80</sup>

Metoda CNDO-MO-SCF a fost utilizată în continuare pentru a studia structura electronică în stare fundamentală și excitată a mai multor ciclofosfazene.

Compusul	Ordin de legătură		Densitate de sarcină		Literatură
	P(1)-P(2)	P(1)-P(3)	la P	la N	
$(NPF_2)_3$	0,64	-	+0,97	-0,37	111-112
$(NPF_2)_4$	0,60	0,15	+1,03	-0,39	111-112

Calcululele pornesc de la geometrii cunoscute precis. Rezultatele sînt deosebit de sugestive. Astfel diagrama densității electronice la  $(NPF_2)_3$  <sup>112</sup> arată clar zone de densitate înaltă între atomii de fosfor adiacenți. Interacțiunea principală în

legătura transanulară are loc între orbitalii  $d_{x^2-y^2}$  și orbitali s și  $p_x$ , și între orbitali  $d_{xy}$  și orbitali s și  $p_y$ .<sup>108-11</sup>

Legăturile P-P transanulare influențează, după cum se arată, puternic conformația ciclofosfazenelor. Calculele efectu-

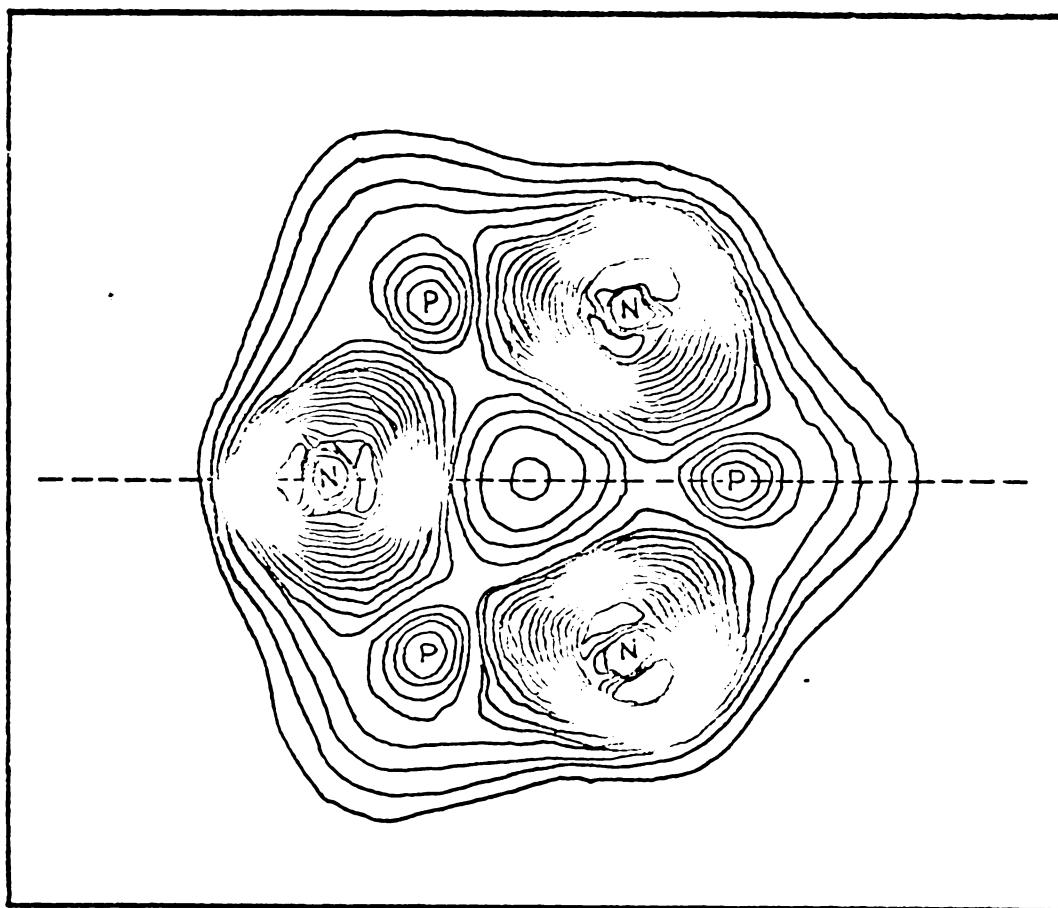


Fig.3. Diagrama densității electronice în  $(NPF_2)_3$ , reprodusă după <sup>112</sup>.

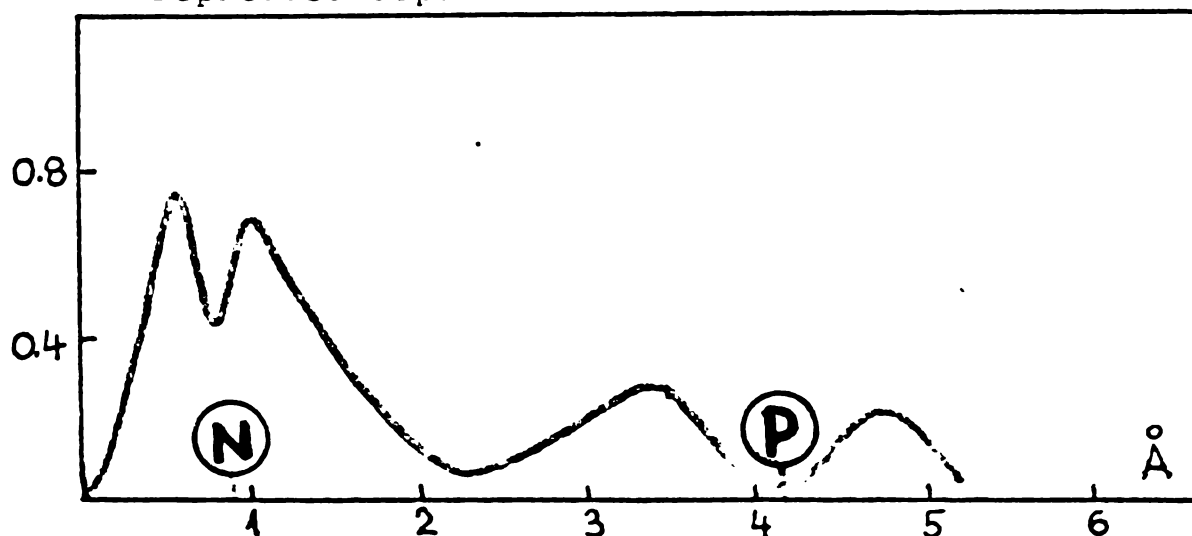


Fig.4. Secțiune pe direcția N-P (Perkins)<sup>112</sup>

ate în această direcție relevă faptul, că o conformație reprezintă starea de echilibru între numeroși factori. Conformația

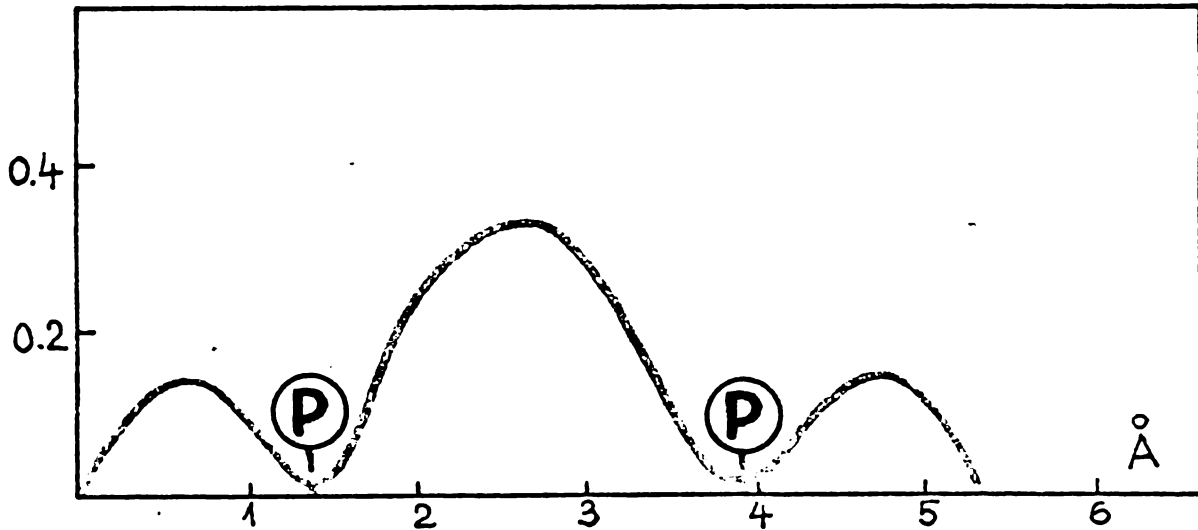


Fig. 5. Secțiune pe direcția P-P (v. fig. 3.)<sup>112</sup>

planară, de exemplu la  $(NPF_2)_4$  va fi adoptată în cazurile, când substituenți foarte electronegativi vor reduce densitatea de sarcină din ciclu, slăbind legătura P(1)-P(3) "diametrală".<sup>112</sup>

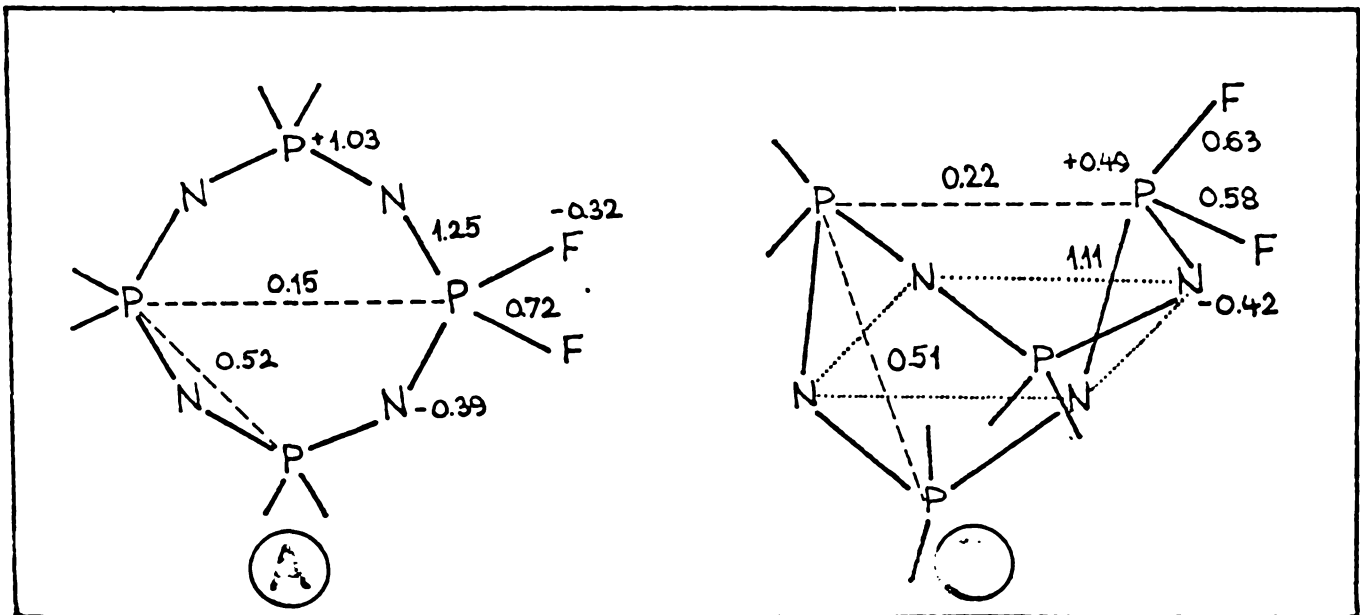


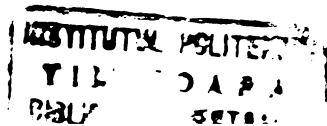
Fig. 6.  $(NPF_2)_4$  în conformație plană (A) și pliată (B)<sup>112</sup>

În cazul menționat, conformația "pliată" dispune de un ordin de legătură P(1)-P(3) "diametral" mai mare (0,22 în comparație cu 0,15) pe când ordinele de legătură P(1)-P(2) "adiacente" sînt aproximativ de aceeași mărime. Dar în conformația "pliată" separarea sarcinilor este mai pronunțată, iar ordinul de legătură P-N și P-F este superior în conformația plană, astfel încît aceasta este energetic favorizată.<sup>112</sup> În schimb la  $(\text{NPCl}_2)_4$  conformația stabilă este pliată, prin legături mai puternice "diametral-transanulare".<sup>112</sup>

Rezultatele calculelor efectuate după modelul PERKINS concordă bine cu datele experimentale la fluorciclofosfazene, clorciclofosfazene și clorfosfazene parțial substituie cu dimetilamină.<sup>110-113</sup>

În concluzie se poate arăta, că modelul PERKINS, care constituie o perfecționare a modelului DEWAR, este capabil să dea un răspuns satisfăcător la problemele ridicate de stadiul actual al chimiei ciclofosfazenelor. Concordînd cu aspectele experimentale elaborate în ultimele două decenii, modelul PERKINS a fost folosit cu succes și la investigații de finețe a unor aspecte conformaționale. În plus, modelul PERKINS oferă o explicație elegantă pentru stabilitatea ciclofosfazenelor, acesta fiind în esență punctul de plecare al discuției științifice care a fost inițiată în 1958 prin postularea modelului "aromatic" de tip CRAIG.

În măsura, în care prin aromaticitate în sens mai larg<sup>105</sup> înțelegem un mecanism de stabilizare energetică printr-un sistem de legături multiple a unor structuri ciclice în raport cu analogii lineari, putem vorbi de o "aromaticitate fosfazenică".





## 2. CONTRIBUTII ORIGINALE LA CHIMIA CICLOFOSFAZENELOR.

### 2.1. STUDII PRIVIND OPTIMIZAREA SINTEZEI POLI-(DICLORFOSFAZENELOR) CICLICE.

La ora actuală, poli-(diclorfosfazenele) ciclice constituie punctul de plecare la sinteza derivaților ciclofosfazenici atât în laborator cât și la scară industrială. Prin randamentele nesatisfăcătoare la obținerea clorfosfazenenelor, prin cantitățile mari de rezidii formate și prin diferite alte dificultăți tehnologice, sinteza clorfosfazenenelor este problematică din punct de vedere economic.

O trecere în revistă critică a metodelor de sinteză publicate până acum a fost necesară, pentru a clarifica unele contradicții privind randamentele obținute prin diverse procedee. Principalele metode au fost reproduse în condiții de laborator comparabile, realizându-se și o optimizare a principalilor parametri pentru fiecare procedeu în parte. Randamentele au fost determinate în fiecare caz prin aceeași metodă, ele reflectând în mod obiectiv performanțele procedeelelor de sinteză.

Primele metode de sinteză, descrise de LIEBIG și WÖHLER<sup>114</sup> GERHARDT<sup>115</sup>, GLADSTONE<sup>116,117</sup> și LAURENT<sup>118</sup> erau extrem de laborioase și conduceau la randamente extrem de scăzute. Nici metodele folosite de STOKES<sup>119-121</sup> nu au îmbunătățit prea mult randamentele. Prima metodă modernă, care și astăzi stă la baza obținerii clorfosfazenenelor ciclice, este metoda lui SCHENCK și RÖMER<sup>122</sup>, din pentaclorură de fosfor și clorură de amoniu, la

reflux în tetraclorețan simetric <sup>123</sup> sau clorbenzen <sup>124</sup>, pe cînd alți solvenți, ca cloroformul și tetraclorura de carbon sînt ineficienți.<sup>125</sup> Folosirea unei cloruri de amoniu foarte fin divizate <sup>126</sup> și dozarea lentă și uniformă a pentaclorurii de fosfor <sup>127</sup> constituie îmbunătățiri ale metodei SCHENCK și RÖMER descrise în literatură. Alte îmbunătățiri se referă la utilizarea unor catalizatori <sup>128-132</sup> care, conform unor date din literatură <sup>133</sup> măresc foarte mult randamentele. S-a verificat și acest aspect. Metoda cu performanțele cele mai bune din literatură, cu posibilitatea de a fi aplicată industrial, este metoda WUNSCH <sup>134,135</sup>, bazată pe reacția, în clorbenzen, a pentaclorurii de fosfor cu amoniac.

Reproducerea sistematică, după un plan stabilit, a acestor metode de sinteză în condiții comparabile a necesitat adaptarea procedeelor mai vechi <sup>122-124</sup> la tehnica de laborator modernă. Rezultatele, cuprinse în tabelul 1., se referă la sinteze efectuate pornind de la 1 mol reactant limitativ ( $PCl_5$  respectiv  $PCl_3$ ). Cifrele din tabel sînt valori medii la cel puțin trei sinteze. Timpii de reacție din tabel s-au stabilit în felul următor: Amestecurile de reacție s-au analizat gaz-cromatografic din 15 în 15 minute, întrerupînd refluxarea în momentul cînd concentrația de clorfosfazene ciclice devine staționară, la trei analize succesive.

S-a inclus în studiul de față între altele și o metodă originală de sinteză a clorfosfazenelor ciclice, bazată pe reacția succesivă a triclorurii de fosfor cu amoniac și clorurarea produsului obținut în soluție clorbenzenică.

Tab.1. Rezultatele la sinteza clorciclofosfazanelor.

Nr. crt.	Metoda (Literat.)	Rețeta	Reactanți	Durata reflux (ore)	Randament clor-fosfazene (%)	
					brute	ciclice
1.	SCHENCK și	A 1	$\text{PCl}_5/\text{NH}_4\text{Cl}$	10	80	48
2.	RÖMER	A 1	$\text{PCl}_5/\text{NH}_4\text{Cl}$	18	84	52
3.	(122-126)	A 2	$\text{PCl}_3/\text{Cl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$	9,5	83,5	51
4.		A 2	$\text{PCl}_3/\text{Cl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$	5	83	53
5.		A 2	$\text{PCl}_3/\text{Cl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$	2,5	84	52
6.	CATALIZA (131-133) $\text{MnCl}_2$ 0,05 Chinolină:	B 1	$\text{PCl}_3/\text{Cl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$	3	85	50,5
7.	0,1	B 2	$\text{PCl}_5/\text{Cl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$	5	86,5	67
8.	0,2	B 2	$\text{PCl}_3/\text{Cl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$	2,5	89	71
9.	Piridină:	B 2	$\text{PCl}_5/\text{Cl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$	8	79	59
10.	0,05	B 2	$\text{PCl}_3/\text{Cl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$	6	84	66
11.	0,1	B 2	$\text{PCl}_3/\text{Cl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$	3	87	68
12.	0,2	B 2	$\text{PCl}_3/\text{Cl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$	3	87	68
13.	Baze piri- dinice bru- te:	B 2	$\text{PCl}_3/\text{Cl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$	6	85	67
14.	0,1	B 2	$\text{PCl}_3/\text{Cl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$	6	85	67
15.	0,2	B 2	$\text{PCl}_3/\text{Cl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$	3,5	86	67,5
14.	WUNSCH	C 1	$\text{PCl}_3/\text{Cl}_2/\text{NH}_3$	2	89	86
15.	(134,135)	C 2	$\text{PCl}_3/\text{Cl}_2/\text{NH}_3$	2	88	86
16.		D 1	$\text{PCl}_3/\text{NH}_3/\text{Cl}_2$	3	82	78
17.		D 2	$\text{PCl}_3/\text{NH}_3/\text{Cl}_2$	3	84	80
18.		D 2	$\text{PCl}_3/\text{NH}_3/\text{Cl}_2$	3	85	81,5
19.		D 2	$\text{PCl}_3/\text{NH}_3/\text{Cl}_2$	3	85	82

Acest studiu sinoptic a permis să se tragă următoarele concluzii privitoare la sinteza clorfosfazenelor ciclice:

a. Prin punctul lui mai ridicat de fierbere, tetraclorețanul simetric, în care s-a efectuat sinteza 1. (tab.1.) ( $146,5^{\circ}\text{C}$  în comparație cu  $132^{\circ}\text{C}$  la clorbenzen) permite timpi de reacție mai scurți în comparație cu clorbenzenul, sinteza 2., în dauna randamentului total de clorfosfazene brute și clorfosfazene ciclice. Se recomandă deci ca solvent clorbenzenul.

b. Gradul de divizare al clorurii de amoniu are un efect deosebit de puternic asupra timpilor de reacție, el neafectînd însă practic randamentele. Sintezele 2-5. au fost efectuate cu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  de diverse granulozități, de la  $\text{NH}_4\text{Cl}$  p.a. nemojarat (sinteza 2.) la  $\text{NH}_4\text{Cl}$  cu particule  $> 100\mu$ , (sinteza 3.), între 36 și  $100\mu$  (sinteza 4.) și sub  $36\mu$  (sinteza 5.) Se remarcă o reducere de aproape zece ori a duratei reacției de la  $\text{NH}_4\text{Cl}$  grosier la cel cu granule sub  $36\mu$ .

c. Este mult mai avantajos, dacă în loc de  $\text{PCl}_5$  greu de manipulat, se utilizează  $\text{PCl}_3$ , ușor de dozat, care în prima fază a sintezei se clorurează la  $\text{PCl}_5$ .

d. Metodele catalitice au avantajul unei reduceri simțitoare a timpilor de reacție, permițînd chiar folosirea unui  $\text{NH}_4\text{Cl}$  grosier. Pe cînd folosirea unor săruri de metale tranziționale drept catalizatori nu influențează simțitor randamentul (sinteza 6.), folosirea unor baze piridinice duce în același timp și la creșteri substanțiale de randament. (Sintezele 7-13) Aspectul determinant al utilizării unor baze piridinice drept catalizatori este cel economic, dată fiind recuperarea dificilă a lor din

312.918  
Data, 14.8.44

amestecurile de reacție. S-a încercat, cu succes, o înlocuire a chinolinei respectiv a piridinei cu un amestec de baze piridinice brute, v. sintezele 12. și 13. Rezultatele sînt practic la fel de bune ca la folosirea catalizatorilor puri. Considerăm acest procedeu catalitic elaborat de noi ca fiind cea mai economică variantă de sinteză catalitică.

e. Investigația noastră confirmă superioritatea metodei WUNSCH asupra altor procedee, avînd cel mai înalt randament în produși ciclici dintre toate metodele investigate. Nu s-a putut însă confirma dependența sensibilă a randamentului de ritmul de introducere a amoniacului în mediul de reacție. La sinteza 15. ritmul de adăugare al amoniacului este dublu față de procedeul descris în literatură, sinteza 14.

f. O metodă de sinteză originală, constînd în clorurarea produsului de reacție între  $\text{PCl}_3$  și  $\text{NH}_3$  este prezentată în 4 variante, v. tab.1., sintezele 16-19. Ea se situează ca performanță între metodele catalitice cele mai bune și metoda WUNSCH. Datele experimentale arată, că randamentele cresc, dacă prima fază a sintezei se desfășoară la temperaturi scăzute. (La sinteza 16. reacția între  $\text{PCl}_3$  și  $\text{NH}_3$  are loc la  $+60^\circ\text{C}$ , la 17.  $+40^\circ\text{C}$ , la 18.  $+20^\circ\text{C}$  și la sinteza 19.  $0^\circ\text{C}$ .) Prin reducerea temperaturii se frînează descompunerea intermediarului obținut din  $\text{PCl}_3$  și  $\text{NH}_3$ , relativ labil în condițiile sintezei.

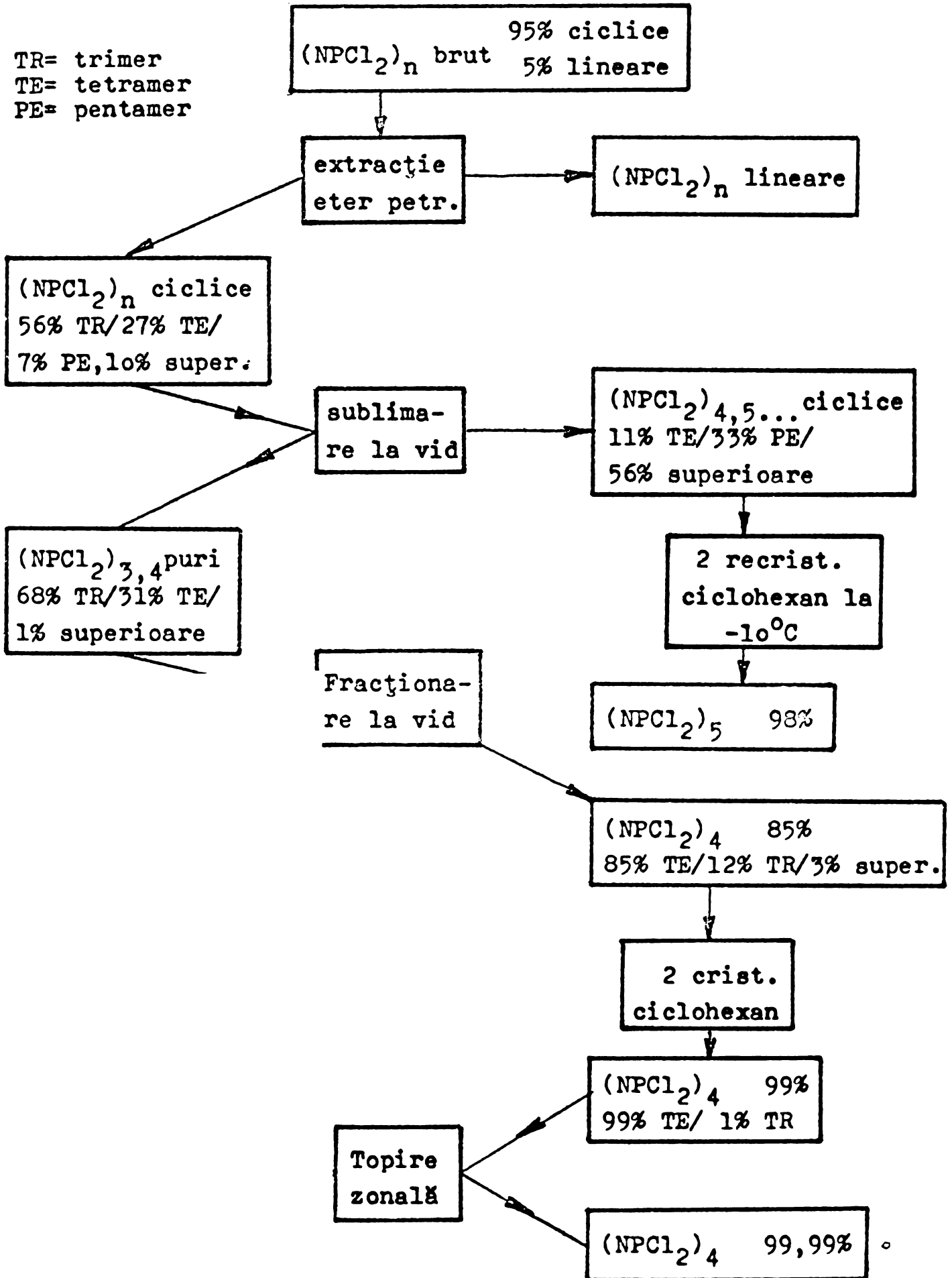
## 2.2. SCHEMA ORIGINALA DE IZOLARE, PURIFICARE SI ULTRA-PURIFICARE A OLIGOMERILOR CICLICI INFERIORI.

Deoarece la majoritatea procedeelor de sinteză se formează un amestec complex de clorfosfazene, format din combinații cu structură ciclică și lineară, se pune problema izolării, în primul rând, a oligomerilor ciclici, și în continuare a separării din amestecul de oligomeri ciclici a ciclului trimer, tetramer, etc.

Metodele descrise în literatură, ca extracția cu eter de petrol <sup>121-132</sup>, fracționarea la vid <sup>120,121</sup>, antrenarea cu vapori de solvent <sup>136-138</sup>, extracție cu acid sulfuric concentrat, <sup>139,140</sup>, extracție cu alcooli <sup>141</sup>, hidroliza selectivă a omologilor superiori <sup>142</sup> și diverse procedee de recristalizare din solvenți <sup>143</sup> nu dau în general rezultate satisfăcătoare prin randamente scăzute, selectivitate inferioară și deci eficiență scăzută. Este clar, că o izolare a unor specii ciclofosfazenice pure se va putea realiza numai cu ajutorul unei scheme de separare constituite dintr-o succesiune de faze care să permită izolarea unor fracțiuni cât mai pure, cu pierderi minime de substanță, bazate pe operații nu prea laborioase.

Se prezintă mai jos schema de izolare, purificare și ultra-purificare pentru principalii oligomeri ciclici ai clorfosfazei, elaborată și optimizată pe baza unui studiu de laborator. Din această schemă de purificare rezultă în prima fază un amestec de oligomeri ciclici sublimați, în a doua fază trimerul, tetramerul și pentamerul la o puritate de peste 98%, și în ultima fază

SCHEMA DE IZOLARE SI PURIFICARE A CLORFOSFAZENELOR CICLICE





prin topire zonală trimerul și tetramerul ultrapuri.

Schema de purificare de mai sus se bazează pe două operații foarte eficiente: Sublimarea la vid a amestecului brut de clorciclofosfazene

pentru obținerea unui amestec cristalin de trimer și tetramer, și topirea zonală a unor fracții prepurificate. Astfel devin accesibili trimerul și tetramerul la purități de peste 99,99%. Sublimarea la vid s-a realizat printr-un procedeu original (v.fig.7.)

rotativ, care permite separarea tri-

merului și tetramerului de oligomerii ciclici superiori. Produsul obținut este complet degazat, lipsit de urme de solvent, acid clorhidric și de rezidii nevolatile, fiind perfect termostabil. Astfel, el poate fi fracționat la vid, fără a polimeriza în blazul de distilare în mod perceptibil.

Obținerea unor produși ultrapuri a fost posibilă prin metoda topirii zonale. Rezultatele sînt cuprinse în tabelul 2.

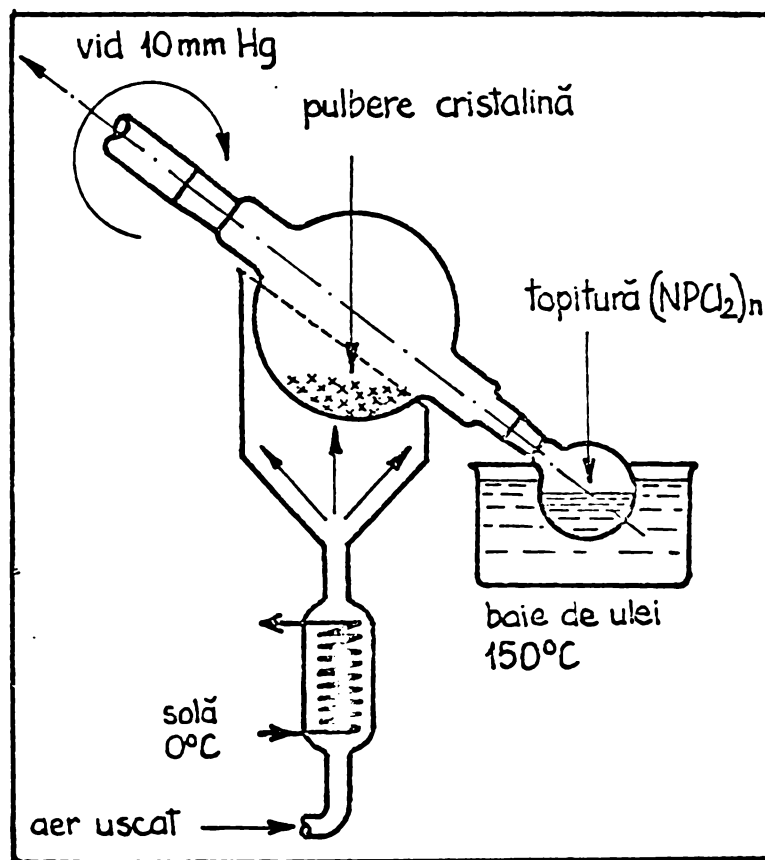


Fig.7. Sistemul de sublimare rotativă.

INSTITUTUL POLITERM  
TIMIȘOARA  
BIBLIOTECA CENTRALĂ



Investigațiile noastre au dovedit, că metoda topirii zonale este superioară ca performanță tuturor metodelor de purificare descrise în literatură pentru clorciclofosfazene.<sup>146</sup> S-a utilizat o variantă

Tab.2. Rezultatele purificării prin topire zonală.

Produs	Puritate %)		Nr. zone	Viteza mm/oră	Randament (%)
	inițială	finală			
$(\text{NPCl}_2)_3$	98%	99,99%	25	15	85
$(\text{NPCl}_2)_4$	99%	99,99%	25	15	87

\* ) determinată gaz-cromatografic, prin dozarea impurităților.

clasică a topirii zonale.<sup>144,145</sup> Eficiența metodei se poate documenta cu ajutorul curbelor punctelor de topire, care se dă mai jos

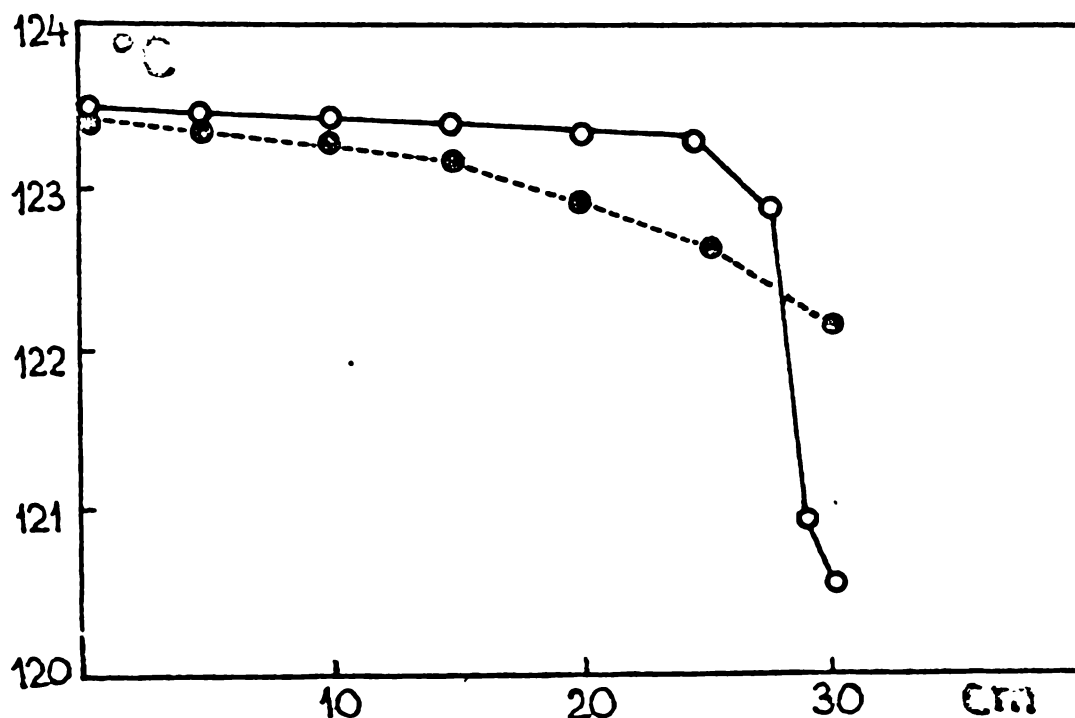


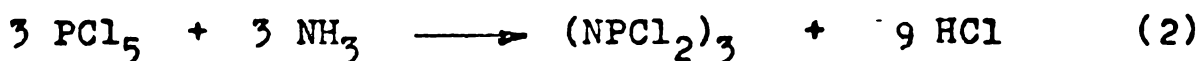
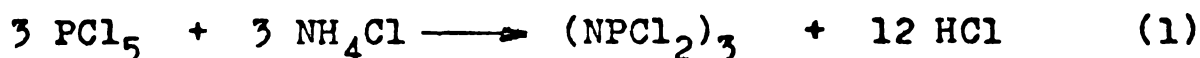
Fig.8. Curba punctelor de topire la purificarea prin topire zonală a  $(\text{NPCl}_2)_3$  după 10 (●) și după 25 zone (○).

pentru cazul  $(\text{NPCl}_2)_3$ . (Fig.8.) Punctele de topire au fost raportate la punctul de topire al acidului benzoic ultrapur ( $122,5^\circ\text{C}$ ).

Devin astfel ușor accesibili clorciclofosfazene ultrapure pentru studii fizico-chimice și pentru studii sintetice pretențioase.

### 2.3. STUDII PRIVIND MECANISMUL DE FORMARE A CLORCICLOFOSFAZENELOR PRIN METODA DE SINTEZA ORIGINALA.

La baza sintezei clorciclofosfazenelor stau reacțiile (1) și (2):



În privința mecanismului de formare după reacția (1) au existat numeroase discuții.<sup>147-151</sup> Se pare că prin investigațiile lui LEHR<sup>152</sup>, problema a fost elucidată. Pentru reacția (2), studii prin RMN la fosfor<sup>134</sup> au contribuit la clarificarea unor aspecte ale mecanismului.

La elaborarea metodei originale de sinteză a clorciclofosfazenelor s-a pornit de la studiul reacției între  $\text{PCl}_3$  și  $\text{NH}_3$ , după ce se constatare, că produsul de reacție trece prin clorurare practic integral în clorciclofosfazene. Reacția între  $\text{PCl}_3$  și  $\text{NH}_3$  a fost investigată de mulți autori.<sup>153-156</sup> Studiul ei implică dificultăți deosebite prin faptul, că produșii de reacție sînt instabili, suferind descompunere chiar la temperaturi scăzute.

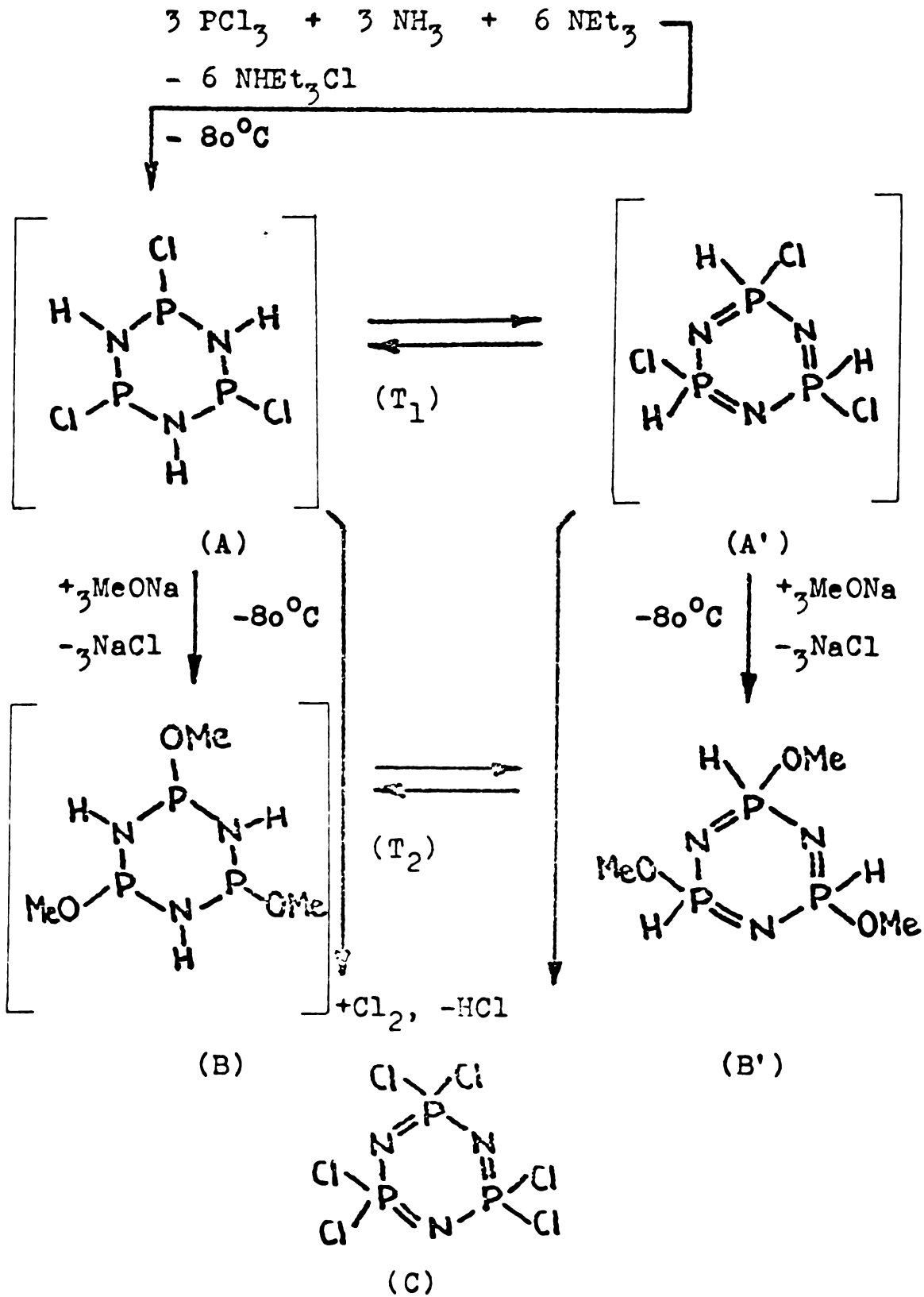
Rezultă fosfine și structuri amid-imidice complicate. Studiile menționate s-au efectuat cu exces de amoniac. În 1974, studiind reacții asemănătoare, SCHMIDPETER ajunge la concluzia, că la aceste reacții se formează cu mare probabilitate structuri P-hidrogen-fosfazenice, în care fosforul se află în starea de oxidare III.<sup>157</sup>

În studiul nostru, s-a efectuat reacția între  $\text{PCl}_3$  și  $\text{NH}_3$  în raport echimolecular, în prezența unei amine terțiare, la  $-80^\circ\text{C}$  în eter etilic. Produsul este instabil, el neputând fi încălzit la temperatură ambiantă. El poate fi însă stabilizat prin substituția atomilor de clor la  $-80^\circ\text{C}$  cu metoxid de sodiu. Schema de reacție de mai jos prezintă principalele concluzii la care s-a ajuns. Concluziile privitoare la structura produsului de reacție s-au tras în mod indirect, pe baza unor transformări chimice.

La reacția  $\text{PCl}_3$  cu amoniac în raport echimolecular, în eter etilic la  $-80^\circ\text{C}$ , în prezența a 2 moli de trietilamină precipită cantitatea teoretică de clorură de trietilamoniu, rezultând o soluție limpede eterică, care la evaporarea eterului la  $0^\circ\text{C}$  și 1 mm vid în evaporatorul rotativ suferă reacții de condensare, conducând la polimeri incolori, vâscoși, instabili în timp.

Investigațiile noastre au condus la concluzia, că la  $-80^\circ\text{C}$  produsul există probabil predominant sub formă ciclică (A) respectiv (A'), care se află în relație de tautomerie. După SCHMIDPETER, o substituție adecvată a atomilor de clor poate stabiliza produși de tipul (A) respectiv (A').<sup>157</sup> Reacția cu metoxid de sodiu conduce la un produs, care la evaporarea soluției eterice se obține ca lichid incolor, uleios, nevolatil, care la tentative

REACTIA TRICLORURII DE FOSFOR CU AMONIAAC SI TRANSFORMARILE  
PRODUSULUI DE REACTIE.



de distilare la vid se descompune violent cu formare de fosfine. Produsul a fost caracterizat prin spectre de masă și spectrul în infraroșu, care pledează pentru structura (B'), dovedind că

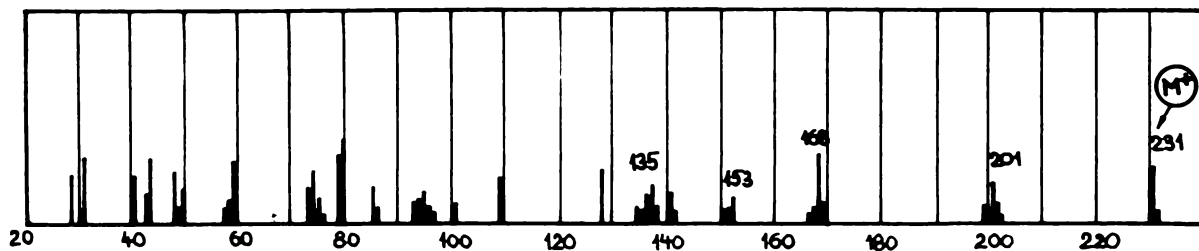


Fig.9. Spectrul de masă al produsului (B') (v. schema de reacție)

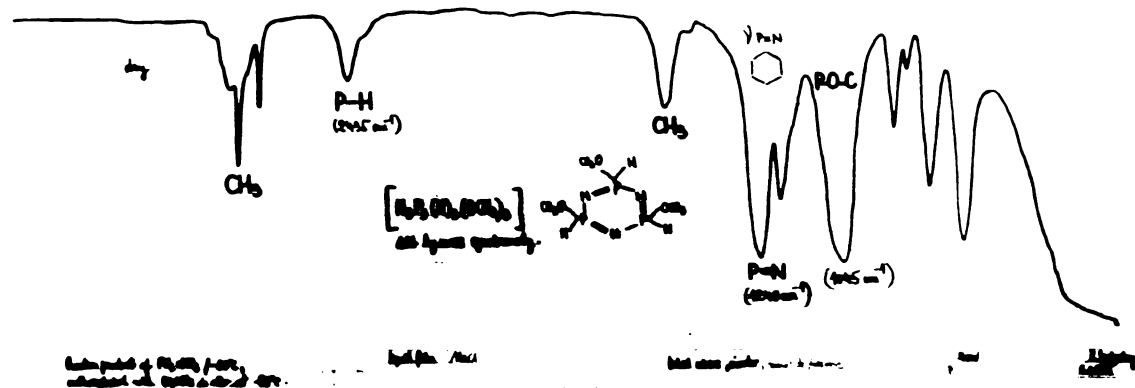


Fig. 10. Spectrul I.R. al produsului (B') ( v. schema de reacție)

aceasta s-a format dintr-o structură ciclică preexistentă de tipul celei (A) sau (A'). In cazul că produsul reacției dintre  $\text{PCl}_3$  și  $\text{NH}_3$  ar fi linear, grupările terminale ar reacționa cu metoxidul și nu ar putea avea loc o ciclizare ulterioară. De aceea propunem pentru tautomerii (A)-(A') o structură ciclică.

Spectrul de masă prezintă un semnal puternic la  $m/e=231$ , care este cel mai greu ion din spectru, corespunzând ionului molecular  $\text{N}_3\text{P}_3(\text{H})_3(\text{OCH}_3)_3$ . Schema de fragmentare este compatibilă

INSTITUTUL  
DE  
FIZICĂ  
ȘI  
CĂMINUL  
DE  
REZERVĂ

cu structura (B'), iar spectrul I.R. prezintă foarte clar benzi-  
le P-H la  $2430\text{ cm}^{-1}$ , banda P=N tipică ciclului trimer la  $1240\text{ cm}^{-1}$  și banda puternică P-O-C la  $1100\text{ cm}^{-1}$ . (v.fig.10.)

În ce privește presupusele echilibre tautomere ( $T_1$ ) și ( $T_2$ ) este greu de decis, în care fază a reacției are loc transferul protonului de la azot la fosfor.<sup>157</sup> Studiile lui SCHMIDPETER la fosfazene ciclice și lineare diferit substituite<sup>158-160</sup>, arată că în ambele cazuri prototropia de la azot la fosfor este în principiu posibilă. Pe când însă la fosfazene lineare<sup>161</sup> alternativa cu protonul la fosfor devine dominantă doar în prezența unor substituenți adecvați, la compușii ciclici prototropia la fosfor este în general favorizată în plus prin tendința de "aromatizare",<sup>159</sup> adică de trecere la delocalizarea tipic fosfa-zenică cu atomi de fosfor tetracoordinați. Din acest motiv, la ciclofosfazene prototropia de la azot la fosfor este considerabil mai favorizată decât la derivații lineari.<sup>158-161</sup>

În schema discutată există două posibilități: Prototropia de la azot la fosfor poate avea loc fie la compusul (A), fie la (B). La (B), prin efectul grupărilor metoxi, atomul de fosfor devine un mai bun acceptor de proton. Din acest motiv, echilibrul ( $T_2$ ) este deplasat spre (B'). Rezultatele noastre sînt însă compatibile și cu o prototropie în faza premergătoare, ( $T_1$ ).

Faptul, că clorurarea conduce cu randament mare la  $(\text{NPCl}_2)_3$  este un argument în plus pentru schema de reacție propusă.

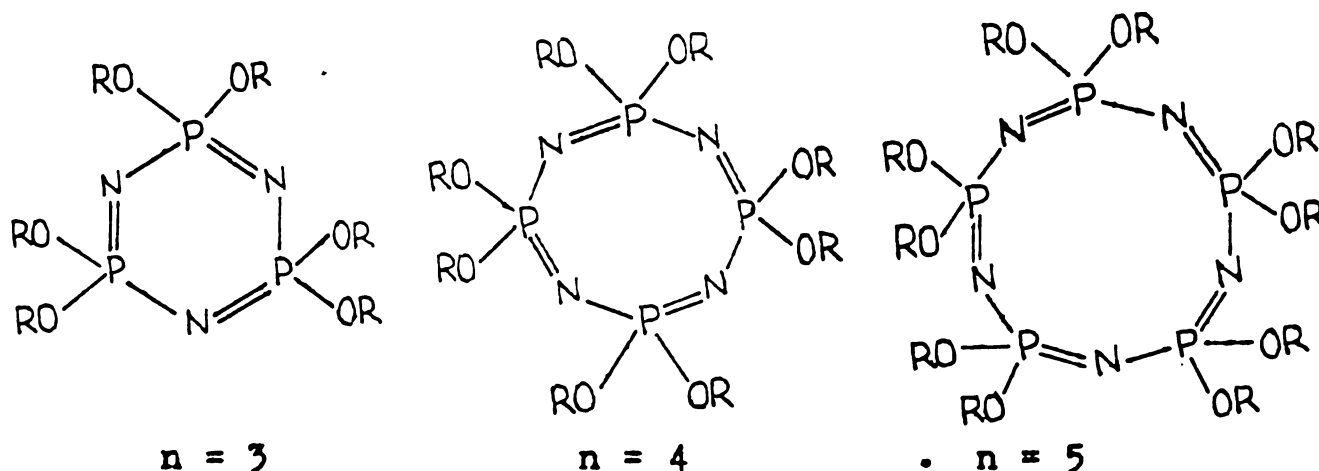
#### 2.4. STUDII PRIVIND SINTEZA SI CARACTERIZAREA CLASEI CICLOPOLI-(DI-n-ALCOXIFOSFAZENELOR).

Primele studii privind alchilesterii ciclofosfazenici au apărut din 1950 încoace. La început, existau opinii contradictorii privind această clasă de compuși, apărând în literatură o serie de rezultate neconcordante privind proprietățile lor.<sup>162-165</sup>

Motivul acestor contradicții trebuie căutat în aspectele sintetice dificile pe care le ridică esterificarea clorciclofosfazenelor. În primul rând, urme de apă pot produce reacții paralele de hidroliză, care conduc la impurități foarte greu de separat de produsul principal. Dat fiind faptul, că esterii cu rest mai lung decât n-propil sînt lichide uleioase, cu tensiuni de vapori extrem de scăzute, în general nedistilabile, efectuarea sintezei în condiții necorespunzătoare conduce la amestecuri inseparabile.<sup>7</sup> Primele sinteze în condiții foarte îngrijite au fost descrise de SHAW și FITZSIMMONS, prin reacția clorciclofosfazenelor pure cu alcooli anhidrii în piridină anhidrizată cu foarte multă grijă.<sup>166,167</sup>

Sintezele din prezentul studiu s-au efectuat după metoda SHAW și FITZSIMMONS, căreia i s-au adus unele îmbunătățiri. Folosind reactanți special purificați și lucrînd în condiții extrem de anhidre, s-au obținut în final produși cromatografic puri. În studiul de față s-a sintetizat în condiții adecvate, seria  $[NP(OR)_2]_n$ , unde  $n=3,4,5$  și  $R=$  metil, etil, n-propil, n-butil, n-amil, n-hexil, n-heptil și n-octil.

Din această serie, un număr important de specii încă nu au fost sintetizate și caracterizate. Cele cunoscute au fost caracterizate de obicei prin indici de refracție, densități, etc. In această privință, s-au publicat unele date contradictorii. 162-167 Pentru a caracteriza sinoptic și în mod obiectiv această clasă de esteri, s-a utilizat gaz-cromatografia, care permite un studiu precis și reproductibil al unor serii omologe.<sup>168,169</sup>



$NP(OR)_2$   $_n$ ; R = metil, etil, n-propil, n-butil, n-amil, n-hexil, n-heptil și n-octil;

In același timp, dependența dintre parametrii de retenție cromatografici și factorii structurali, ca lungimea restului alchil sau mărimea ciclului oferă informații suplimentare despre clasa studiată.

Se dau mai jos rezultatele sintezelor, care au condus la produși, care n-au fost încă descriși în literatură. In tabelul 3. s-au inclus randamentele, indicii de refracție și rezultatele analizei elementare, care concordă cu formulele presupuse. Conținutul de clor s-a urmărit numai la produși, la care viteza de reacție a fost scăzută, pentru a controla o substituție ex-



Tab. 3. Caracterizarea esterilor ciclofosfazenici sintetizați.

Nr. produs	Formula	Ran- da- ment (%)	$n_D^{20}$	Analiza elementară				găsit calc.
				C	H	P	Cl	
(I)	$N_3P_3(OC_6H_{13})_6$	82,5	1,4465	58,51	10,60	12,63	-	
				58,30	10,53	12,55		
(II)	$N_3P_3(OC_7H_{15})_6$	79,5	1,4435	61,23	11,00	11,62	0,0	
				61,09	10,91	11,25	0,0	
(III)	$N_4P_4(OC_5H_{11})_8$	84,5	1,4682	55,00	10,22	14,15	-	
				54,79	10,05	14,17		
(IV)	$N_4P_4(OC_6H_{13})_8$	84,0	1,4650	58,10	10,63	12,13	-	
				58,30	10,53	12,55		
(V)	$N_4P_4(OC_7H_{15})_8$	89,0	1,4633	61,00	11,05	11,67	0,0	
				61,09	10,91	11,25	0,0	
(VI)	$N_4P_4(OC_8H_{17})_8$	86,7	1,4608	63,17	11,37	10,37	0,0	
				63,37	11,22	10,23	0,0	
(VII)	$N_5P_5(OC_2H_5)_{10}$	68,0	1,5036	35,20	7,30	22,97	-	
				35,56	7,41	22,74		
(VIII)	$N_5P_5(OC_3H_7)_{10}$	77,5	1,5004	44,33	8,69	19,00	-	
				44,17	8,59	19,03		
(IX)	$N_5P_5(OC_4H_9)_{10}$	79,0	1,4990	50,45	9,77	16,40	-	
				50,26	9,42	16,25		
(X)	$N_5P_5(OC_5H_{11})_{10}$	81,0	1,4947	54,96	10,23	14,11	-	
				54,79	10,05	14,17		
(XI)	$N_5P_5(OC_6H_{13})_{10}$	85,5	1,4848	58,40	10,72	12,13	-	
				58,30	10,53	12,55		
(XII)	$N_5P_5(OC_7H_{15})_{10}$	83,5	1,4811	61,29	11,11	11,09	0,0	
				61,09	10,91	11,25	0,0	
(XIII)	$N_5P_5(OC_8H_{17})_{10}$	88,2	1,4774	63,58	11,30	10,70	0,0	
				63,37	11,22	10,23	0,0	

haustivă a atomilor de clor prin radicali alcoxi.

Toți produșii sintetizați au fost caracterizați prin spectroscopie în I.R. Spectrele prezintă, în conformitate cu structurile presupuse, o serie de benzi caracteristice. Le menționăm pe cele mai tipice:

a. Banda de vibrație P=N, care este tipică pentru derivații ciclofosfazenici, având o intensitate deosebit de mare. Existența și poziția acestei benzi dovedește:

- păstrarea structurii ciclice la reacția de substituție a inelului;<sup>170,171</sup>
- mărimea ciclului.<sup>172,173</sup> Această bandă are o poziție și o formă tipică la ciclul de șase, opt și de zece atomi, puțin influențată de substituenții la fosfor.<sup>8</sup>

În tabelul 4. se prezintă numerele de undă citite de pe spectrele compușilor (I)-(XIII).

Tab.4. Benzi caracteristice în I.R. la alcoxicyclofosfazene.

Ciclul	Produșii	$\nu_{P=N}$	$\nu_{P-O-C}$
trimer	(I)-(II)	$\sim 1240 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$
tetramer	(III)-(VI)	$\sim 1320 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$
pentamer	(VI)-(XIII)	$\sim 1310, 1380 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$

b. Banda P-O-C, în jur de  $1050 \text{ cm}^{-1}$ , tipică pentru alcoxifosfazene.<sup>174,175</sup>

Spectrele I.R. confirmă structura produsilor (I)-(XIII) și diferențiază clar cele trei mărimi de ciclu. In figurile 11,12,13



Fig.11. Spectrul I.R. al compusului (I) (film lichid)

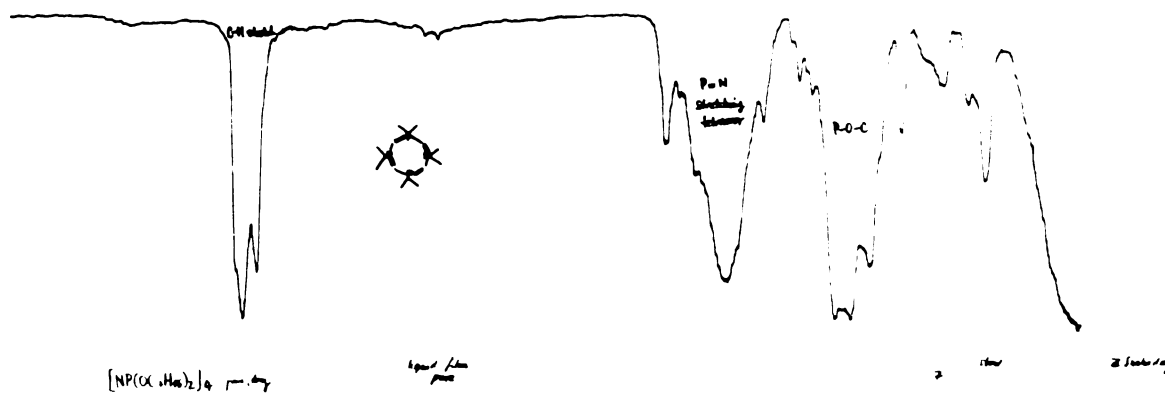


Fig.12. Spectrul I.R. al compusului (V) (film lichid)

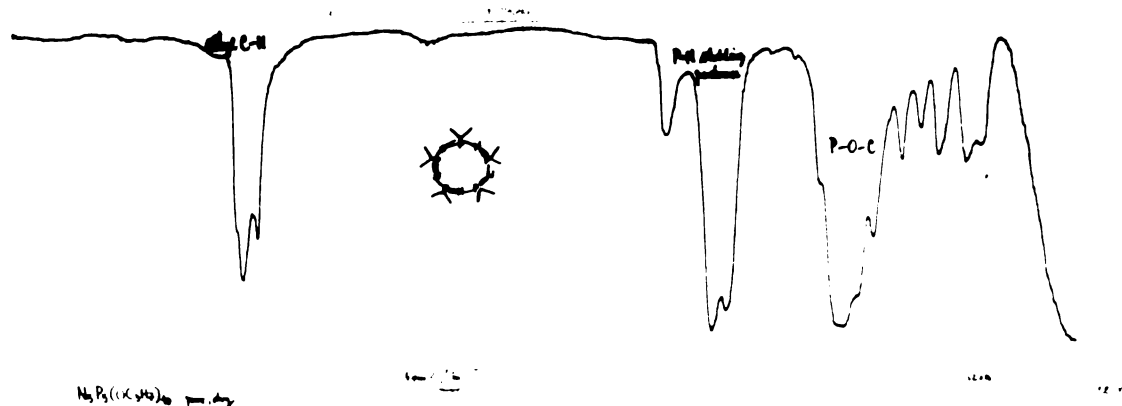


Fig.13. Spectrul I.R. al compusului (VIII) (film lichid)

se prezintă trei spectre I.R. in film lichid a câte unui compus reprezentativ din fiecare mărime de ciclu.

In continuare, clasa alcoxi-ciclofosfazenelor a fost carac-

terizată prin gaz-cromatografie, care permite definirea unei clase de compuși ca serie omologă, prin dependența precisă dintre indicii de retenție și mărimea ciclului respectiv numărul de atomi de carbon din catena lineară. O esterificare incompletă ar conduce la produși, care s-ar abate puternic de la curba seriei omologe.<sup>168,169</sup>

Metodele cromatografice, cele pe hirtie respectiv în strat subțire <sup>176,177</sup> și gaz-cromatografia <sup>178-182</sup> s-au utilizat extensiv în chimia ciclofosfazenelor. În cazul alcoxifosfazenelor, termostabile și inerte chimic, gaz-cromatografia s-a dovedit a fi un mijloc de caracterizare foarte bun, prin utilizarea indicilor de retenție.<sup>183</sup> În tabelul 5. se dau valorile

Tab.5. Indicii de retenție ai alcoxicyclofosfazenelor.

Ciclul	Rest alchil	Indici de retenție (temperatura, °C)	
		OV-1	OV-7
trimer	CH <sub>3</sub> -	1628 (150)	1805 (150)
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	1837 (150)	1984 (150)
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	2186 (200)	2352 (200)
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	2638 (200)	2795 (200)
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	3070 (250)	3230 (250)
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	3492 (250)	3672 (280)
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	3905 (280)	-
tetramer	CH <sub>3</sub>	1935 (150)	2133 (150)
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	2068 (200)	2250 (200)
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	2520 (200)	2688 (200)
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	2995 (250)	3145 (250)
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	3526 (250)	3665 (250)
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	3995 (280)	-

Tab. 5. (continuare)

pentamer	$\text{CH}_3$	2245 (200)	2475 (200)
	$\text{CH}_3\text{CH}_2^-$	2316 (200)	2502 (200)
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2^-$	2863 (200)	2960 (250)
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3^-$	3360 (250)	3482 (250)
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4^-$	3930 (280)	4020 (280)

indicilor de retenție ai alcoxiciclofosfazenelor studiate. Prin faptul, că retențiile variază în domenii foarte largi, a fost

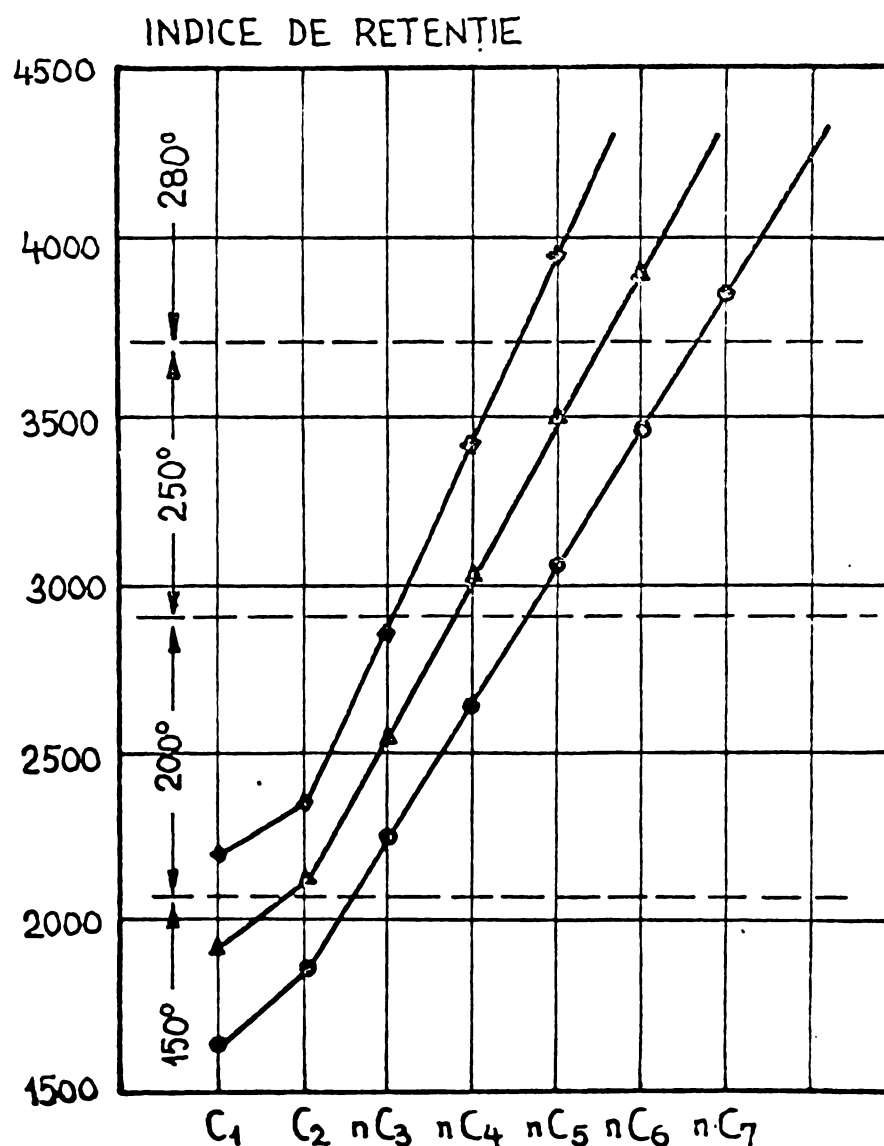


Fig. 14. Variația indicelui de retenție în funcție de numărul de atomi de carbon din catena lineară.

necesară determinarea lor în patru domenii de temperatură. Se remarcă o dependență lineară a indicilor de retenție în funcție de lungimea catenei alifatice arestului alcoxi, abătându-se doar metilderivații. Această comportare este frecventă în diverse serii omologe. Figura 14. caracterizează clasa ciclofosfazelor ca serie omologă.

O dependență la fel de lineară se obține reprezentând indicii de retenție în funcție de numărul de fragmente N-P din ciclu. (v. fig. 15.) Se vede din figurile 14. și 15., că indicele de retenție cresc din ce în ce mai rapid cu creșterea mărimii ciclului. Motivul este cumulara a din ce în ce mai multe resturi alchil în moleculă. ( trimer 6 resturi, tetramer 8 resturi și pentamer 10 resturi).

Compușii cei mai grei din seria studiată ( în total 6 ) nu s-au putut include în studiul gaz-cromatografic din cauza unei eluții extrem de lente. Ei au fost caracterizați ca specii moleculare prin cromatografie în strat subțire (v. tabelul 6

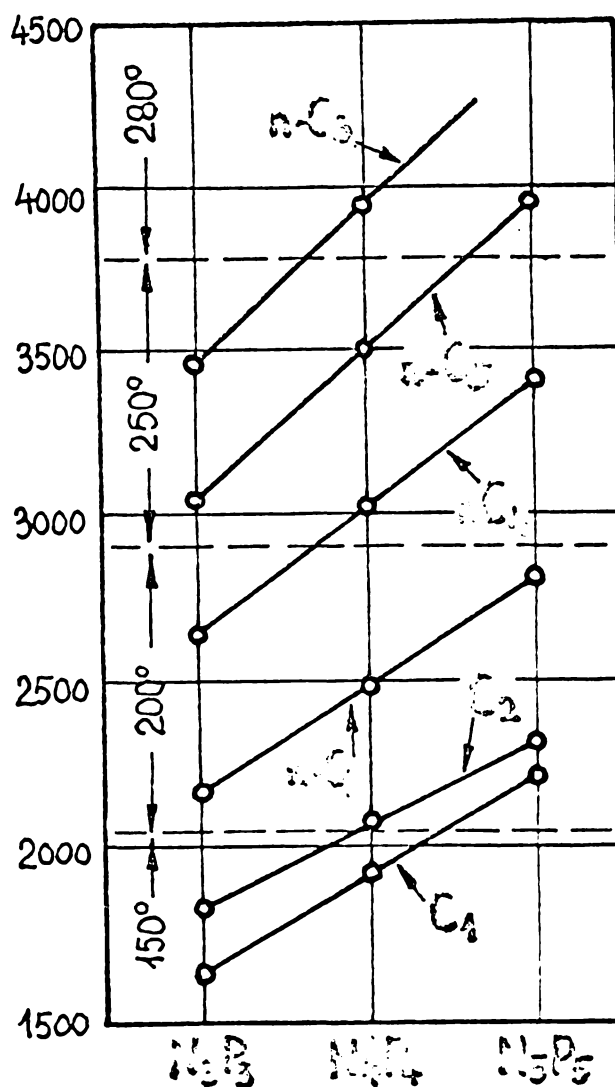


Fig.15. Dependenta indicelui de retenție de mărimea ciclului



Prin diferențele mari de volatilitate, un amestec de esteri cu inele de diferite mărimi și diverse resturi alifatice poate fi eluat gaz-cromatografic în condiții optime, folosind

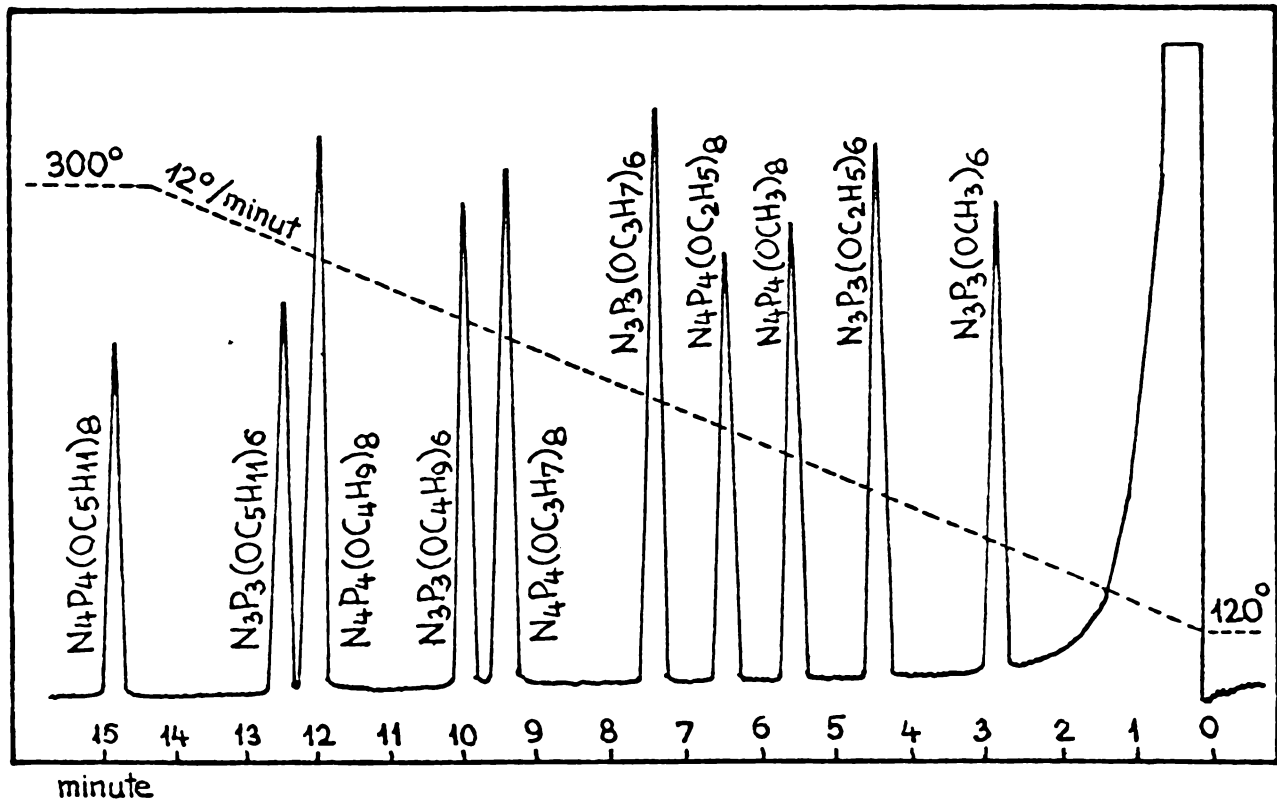


Fig.16. Gaz-cromatograma unui amestec complex de alcoxifosfazene prin programare de temperatură. (OV-1)

programarea de temperatură. Se obțin separări conform celei din figura 16.

Tab.6. Valori  $R_F$  la unele alcoxifosfazene.

Mărimea inelului	R	$R_F$
$[NP(OR)_2]_3$	$CH_3(CH_2)_7-$	0,66
$[NP(OR)_2]_4$	$CH_3(CH_2)_6-$	0,72
"	$CH_3(CH_2)_7-$	0,78
$[NP(OR)_2]_5$	$CH_3(CH_2)_5-$	0,71
"	$CH_3(CH_2)_6-$	0,80
"	$CH_3(CH_2)_7-$	0,86

Valorile  $R_f$  cuprinse în tabelul 6. s-au obținut prin eluție cu hexan normal / eter etilic (9/1) pe plăci de 9x4 cm acoperite cu silicagel G "Camag", iar vizualizarea s-a făcut prin pulverizare cu soluție acetonică de  $\text{CoCl}_2$  (1%) și depozitare la 60°C.



## 2.5. STUDIUL HIDROLIZEI ALCALINE A CICLOPOLI-(DIMETOXI-FOSFAZENELOR)

### 2.5.1. Introducere

Studii mai vechi privind comportarea hidrolitică a ciclofosfazenesterilor remarcă stabilitatea deosebită a acestora în medii bazice.<sup>7,163</sup> În contrast, aceste combinații se degradează rapid în mediu acid.<sup>163</sup> Deoarece primele studii s-au efectuat cu produși încă insuficient purificați, rezultatele cinetice mai vechi trebuie interpretate cu precauție.<sup>162-165</sup>

Primele studii preparative de hidroliză în condiții foarte bine definite, cu caracterizarea completă a produsilor au fost publicate de SHAW în 1967<sup>184,185</sup>, stabilind faptul, că la mai multe clorciclofosfazene parțial substituite cu radicali organici, în decursul hidrolizei bazice a atomilor de clor se păstrează structura ciclică, produșii putând fi izolați preferențial sub formă "oxofosfazanică"<sup>184</sup>. Tot SHAW descrie și prima hidroliză acidă a unui ciclofosfazenester, cu păstrarea ciclului.<sup>185</sup>

În 1972, ALLCOCK și WALSH publică date extensive privind hidroliza alcalină a unui număr de perfluoralcoxi-, ariloxi- și spiroarilendioxi-ciclofosfazene.<sup>186-188</sup> Se aduc dovezi în sensul unui atac nucleofil al ionului hidroxil asupra atomului de fosfor din ciclu, descriindu-se un număr mare de produși ciclici cu diferite grade de hidroliză.<sup>187,188</sup> Acești produși ciclici apar deasemenea sub forma tautomerului "oxofosfazanic".

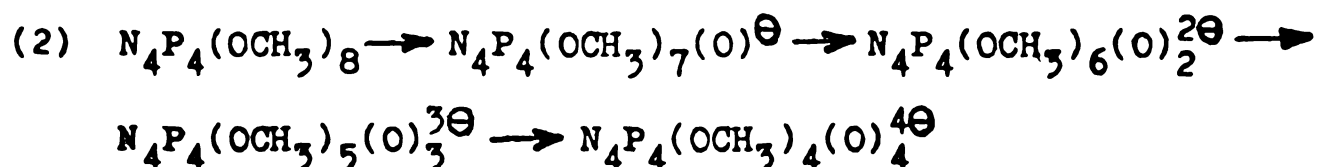
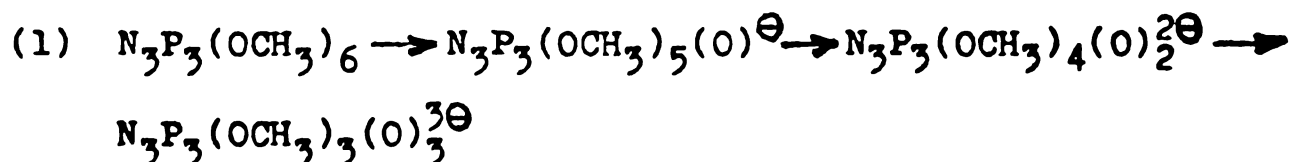
Studiile din literatură se limitează la ciclofosfazene cu grupări atrăgătoare de electroni (clor, resturi perfluoralcoxi).

Hidroliza unor alcoxifosfazene cu resturi alchil normale nu a fost încă descrisă, deoarece aceste reacții au loc foarte greu.

### 2.5.2. Studiu preparativ de hidroliză. Caracterizarea produsilor.

În studiul de față, s-a pornit de la  $[\text{NP}(\text{OCH}_3)_2]_n$ , unde  $n = 3, 4$ , investigându-se produsele formate prin scindarea succesivă a grupărilor metoxi prin hidroliză în medii alcoolice apoase în prezența hidroxidului de potasiu. S-a constatat, că executând hidroliza chiar la concentrații mari de KOH și la temperaturi de  $110^\circ\text{C}$ , ciclul fosfazenic se păstrează, pierzând pe rând substituenții într-un proces de substituție nongeminal, conducând la  $[\text{NP}(\text{OCH}_3)(\text{O})]_n^{n\ominus}$ , specie anionică ciclică foarte inertă la hidroliză alcalină în continuare. ( $n = 3, 4$ )

În decursul acestor reacții, viteza de hidroliză scade continuu, prin faptul că produsele parțial hidrolizate se prezintă în soluția puternic alcalină sub formă anionică, din ce în ce mai greu accesibilă atacului nucleofil al ionului hidroxil:



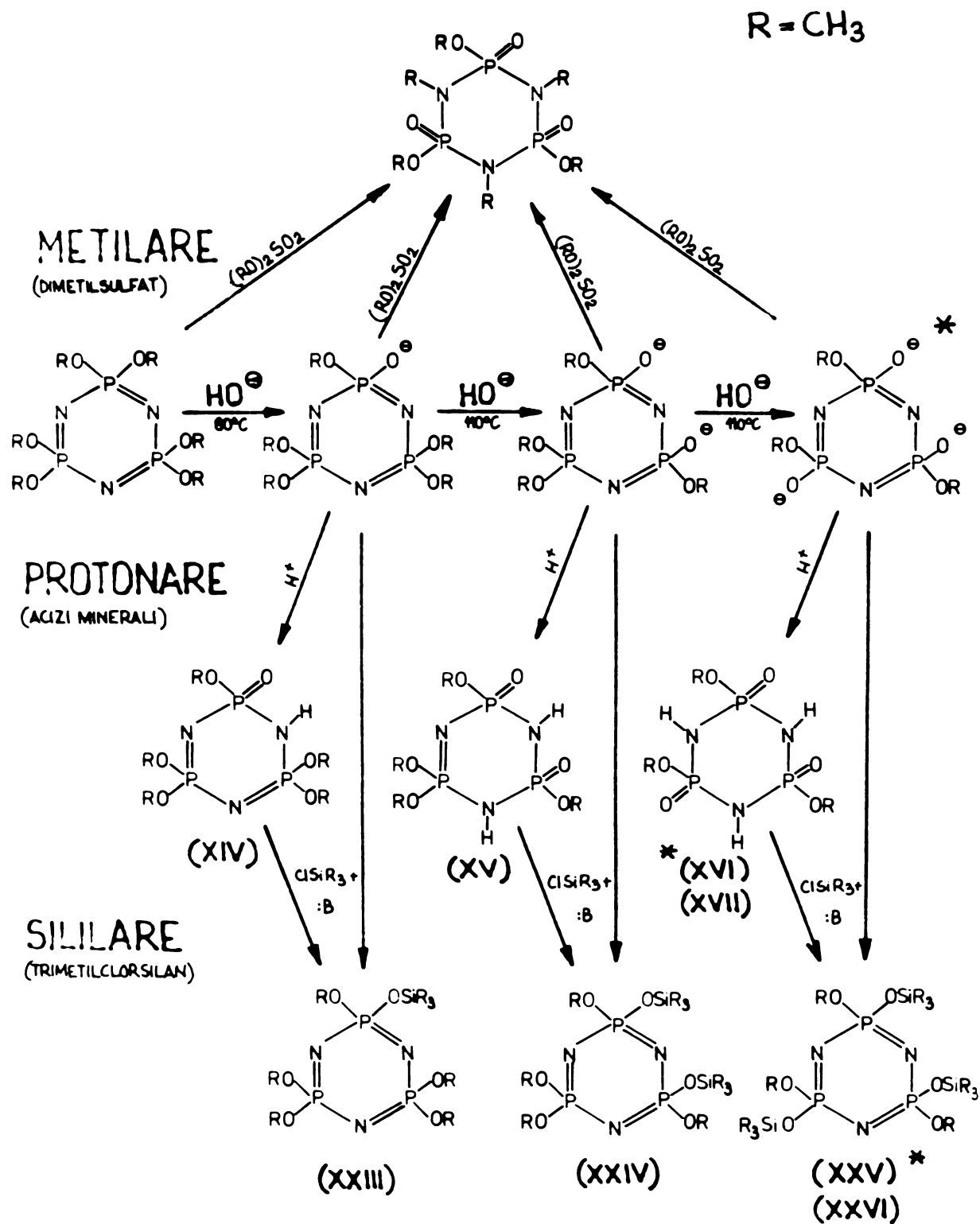
Din acest motiv, speciile parțial hidrolizate se formează succesiv, reacția oprindu-se chiar în condiții drastice în fazele arătate în (1) și (2).

S-a investigat cinetica și mecanismul acestor reacții de hidroliză alcalină, care diferă în unele privințe de reacțiile de substituție cunoscute ale inelului fosfazenic. În primul rând, spre deosebire de toate celelalte cazuri cunoscute, în acest caz ciclul trimer se dovedește a fi mai reactiv decât cel tetramer. Acest caz fără precedent în chimia ciclofosfazenică se datorează unui mecanism de substituție nucleofilă special, care va fi discutat în capitolul de studiu cinetic.

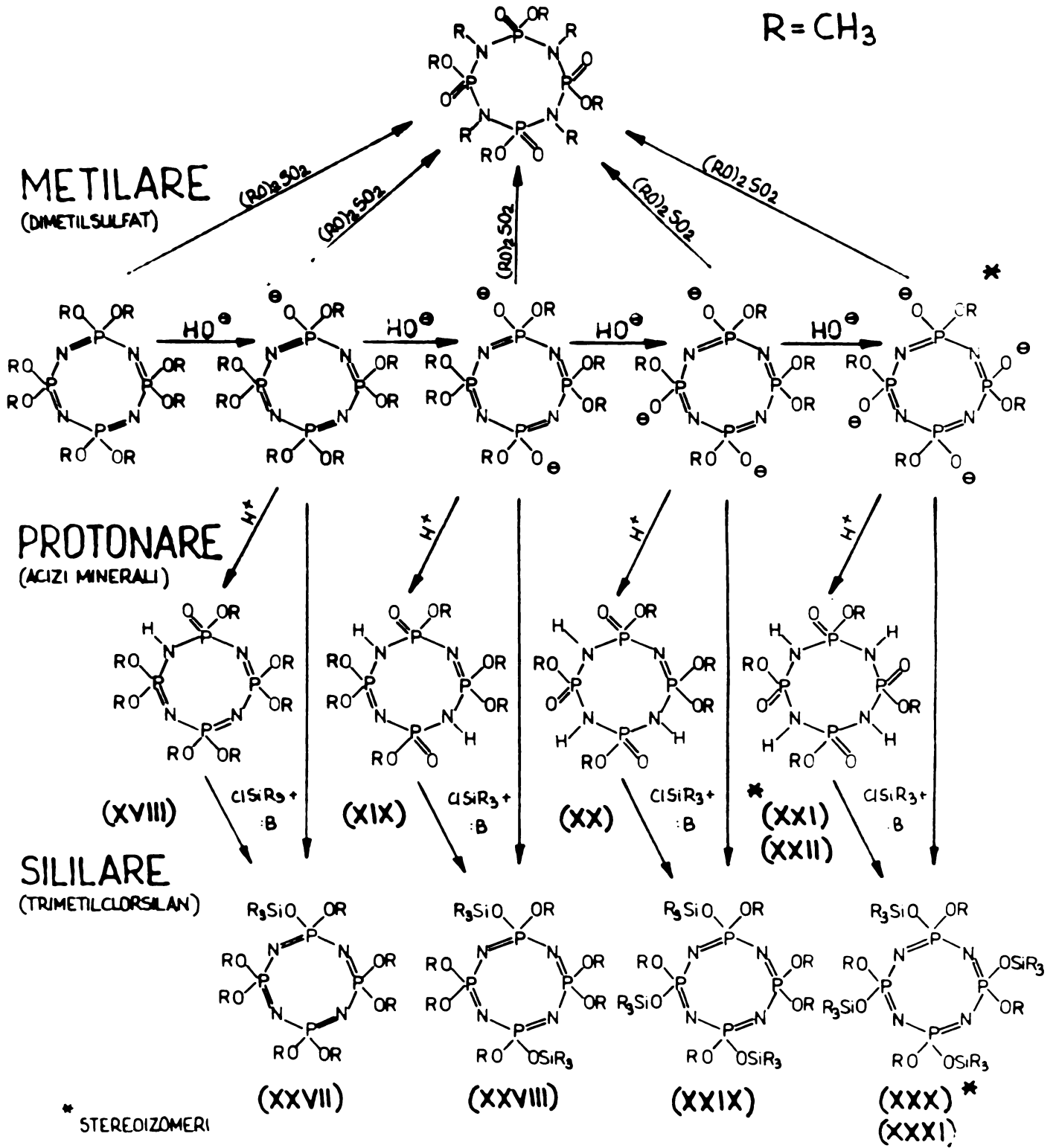
În prima fază a cercetărilor, s-a realizat hidroliza metoxiderivaților simetric substituți ai ciclului trimer și tetramer în condiții preparative, pentru a se putea efectua studii de produs. S-au izolat prin metode de extracție, cristalizare și cromatografie în strat subțire preparativă produși de hidroliză cu diferite grade de substituție și s-au caracterizat prin spectrofotometrie în I.R.,  $^1\text{H}$ -RMN, spectrometrie de masă și analiză elementară. Supunând produși la diverse transformări chimice, s-au adus dovezi structurale în plus.

Se dau mai jos două scheme de ansamblu asupra reacțiilor de hidroliză, care conduc la un număr de produși cu un grad de scindare din ce în ce mai avansat al grupărilor esterice, fără a se face, deocamdată, precizări stereochemice, care vor rezulta din studiul RMN din capitolul 2.5.3. Schemele prezintă în linii mari și transformările chimice, la care au fost supuși produși obținuți.

PREZENTAREA SCHEMATICA A HIDROLIZEI ALCALINE A  $[NP(OCH_3)_2]_3$   
SI A TRANSFORMARILOR CHIMICE ALE PRODUSILOR DE HIDROLIZA



PREZENTAREA SCHEMATICA A HIDROLIZEI ALCALINE A  $[\text{NP}(\text{OCH}_3)_2]_4$   
SI A TRANSFORMARILOR CHIMICE ALE PRODUSILOR DE HIDROLIZA



Deosebit de sugestivă este urmărirea prin spectrometrie de masă a desfășurării hidrolizei. Deoarece produșii sub formă anionică inițială fiind nevolatili nu sînt accesibili spectrometriei de masă, ei au fost transformați în trimetilsiloxi-derivați, volatili, cu abundențe excepțional de mari ale ionilor moleculari corespunzători. Numărul de grupări trimetilsiloxi indică numărul de grupări metil scindate prin hidroliză. Astfel, spectrometria de masă constituie o metodă deosebit de elegantă pentru urmărirea hidrolizei în cazurile studiate. (v. tabelul 7.)

Tab.7. Determinarea gradului de hidroliză.

Nr. crt.	Ciclul	Valoare $R_F$ <sup>1)</sup>	Formulă trimetilsilil-derivat <sup>2)</sup>	Numărul grupelor metil hidrolizate
1	trimer	0,82	$N_3P_3(OMe)_5(OSiMe_3)$	1
2	"	0,63	$N_3P_3(OMe)_4(OSiMe_3)_2$	2
3	"	0,44	$N_3P_3(OMe)_3(OSiMe_3)_3$	3 3)
4	"	0,30	$N_3P_3(OMe)_3(OSiMe_3)_3$	3 3)
5	tetramer	0,88	$N_4P_4(OMe)_7(OSiMe_3)$	1
6	"	0,78	$N_4P_4(OMe)_6(OSiMe_3)_2$	2
7	"	0,59	$N_4P_4(OMe)_5(OSiMe_3)_3$	3
8	"	0,37	$N_4P_4(OMe)_4(OSiMe_3)_4$	4 3)
9	"	0,30	$N_4P_4(OMe)_4(OSiMe_3)_4$	4 3)

<sup>1)</sup> eluent: 15 v. metanol; 15 v. cloroform; 3 v.  $NH_3$  apos conc.;  
1 v. sol. 10% acid tricloracetic apos.

<sup>2)</sup> conform ion molecular ; <sup>3)</sup> stereoizomeri ;

Astfel, produsii de hidroliză bruți se eluează pe plăci de cromatografie în strat subțire, se separă zonele de silicagel care conțin speciile pure și se usucă peste pentoxid de fosfor. Se tratează apoi silicagelul, care conține adsorbite speciile sub formă anionică, în fiole închise cu reactivii de trimetilsililare (trimetilclorsilan în amestec cu hexametil-disilazan), și se injectează lichidul clar supernatant în spectrometrul de masă. Se obțin semnale intense ale ionilor moleculari din tabelul 7., care constituie în fiecare caz cel mai greu ion din spectru. Prin acest procedeu se poate determina gradul de hidroliză care corespunde fiecărui spot cromatografic.

Toate speciile hidrolizate izolate prezintă structură ciclică. În acest sens există următoarele dovezi:

1. Prin metilare cu dimetilsulfat toate trec în același produs ciclic cu o grupare metil transpusă la azot, cu structură "oxofosfazanică". Această reacție se va discuta în capitolul 2.5.5.

2. Prin tratare cu trimetilclorsilan trec în trimetilsiloxiderivații corespunzători, ciclici, descriși în capitolul 2.5.4.

3. Prin tratare cu acizi trec în specii ciclice protonate la azot, care se vor descrie în acest capitol.

Speciile anionice formate la hidroliză și izolate prin cromatografie în strat subțire preparativă sub forma sărurilor de amoniu sînt extrem de greu de purificat ca atare prin recristalizare din solvenți. Prin dizolvare în apă, acidulare cu acid sulfuric la  $\text{pH} = 3$ , și extracția stratului apos cu cloroform se obțin speciile protonate, relativ ușor de cristalizat, prezentate

Tab.8. Caracterizarea produsilor de hidroliză.

Nr. prod.	$R_F$ <sup>1)</sup>	Formula <sup>2)</sup>	Analiză elementară (%)				Punct topire (°C)
			C	H	N	Calcul. găsit P	
XIV	0,82	$N_3P_3(OMe)_5(OH)$	19,55	5,21	13,58	30,27	109-110
			19,69	5,33	13,66	30,80	
XV	0,63	$N_3P_3(OMe)_4(OH)_2$	16,37	4,78	14,33	31,73	180-182
			16,35	4,89	14,51	30,99	
XVI	0,44	$N_3P_3(OMe)_3(OH)_3$	12,91	4,30	15,05	33,34	210-213
			13,00	4,36	15,21	32,92	
XVII	0,30	$N_3P_3(OMe)_3(OH)_3$	12,91	4,30	15,05	33,34	235-236,5
			12,76	4,43	15,00	33,02	
XVIII	0,88	$N_4P_4(OMe)_7(OH)$	20,28	5,31	13,52	29,92	105,5-106
			20,41	5,41	13,58	30,10	
XIX	0,78	$N_4P_4(OMe)_6(OH)_2$	18,00	5,00	14,00	31,00	123-124
			17,93	5,15	14,20	30,80	
XX	0,59	$N_4P_4(OMe)_5(OH)_3$	15,55	4,66	14,50	32,12	150-151
			15,44	4,83	14,59	31,92	
XXI	0,37	$N_4P_4(OMe)_4(OH)_4$	12,91	4,30	15,05	33,34	197-199
			12,62	4,21	15,35	33,10	
XXII	0,30	$N_4P_4(OMe)_4(OH)_4$	12,91	4,30	15,05	33,34	205-207
			12,79	4,19	15,18	32,92	

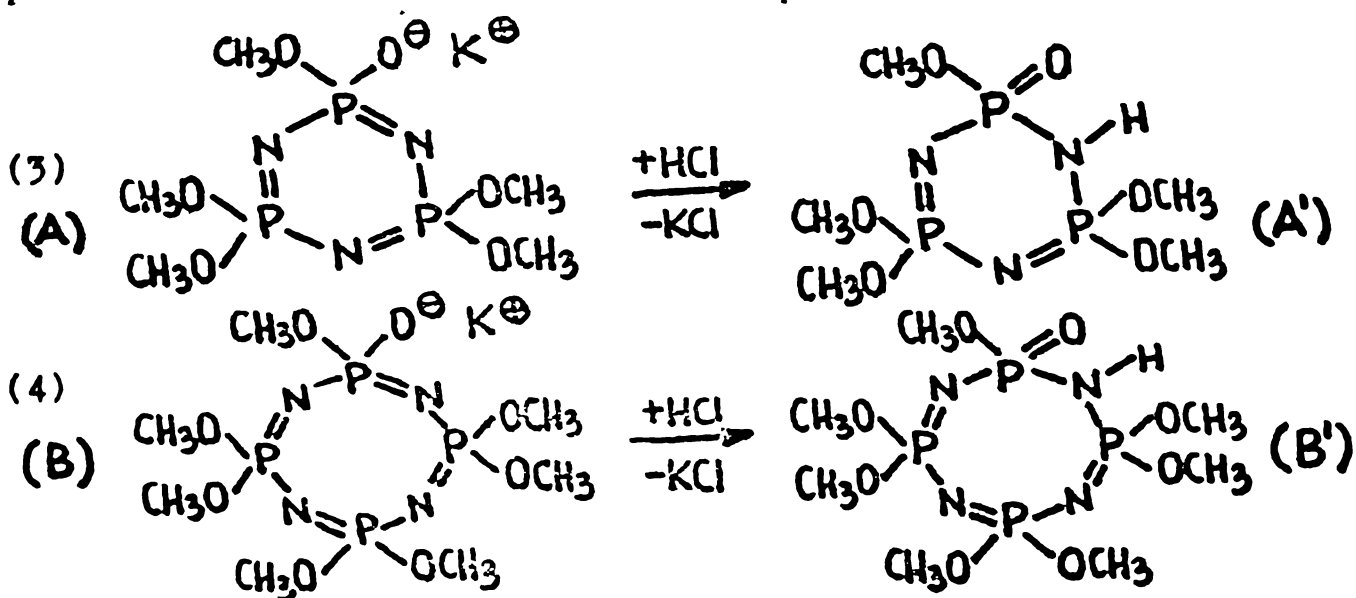
<sup>1)</sup> Valorile  $R_F$  se referă la speciile anionice prin a căror acidulare rezultă produsii (XIV)-(XXII). Produsii (XVI)-(XVII) și (XXI)-(XXII) sînt stereoizomeri. (v. capitolul 2.5.3.)

<sup>2)</sup> Pentru simplitate, compuşii au fost formulați cu grupări (OH). In realitate se va arăta, că oxigenul este legat la fosfor și hidrogenul este fixat la azot.



in tabelul 8.

Spectrele I.R. ale produsilor de hidroliză prezintă unele caracteristici interesante. Pe cînd speciile anionice, izolate din mediul de reacție prezintă spectre I.R. tipice pentru ciclofosfazene prin prezența unei bande intense la  $1240\text{ cm}^{-1}$  pentru ciclul de șase, și la  $1310\text{ cm}^{-1}$  pentru ciclul de opt atomi, la speciile protonate corespunzătoare banda P=N se transformă într-un multiplet, prin reducerea simetriei ciclului și suprapunere cu banda P=O.<sup>184,185</sup> De exemplu:



Se dau, in figurile 17-20 spectrele I.R. in pastilă de KBr, a produsilor A, A' și B, B'.

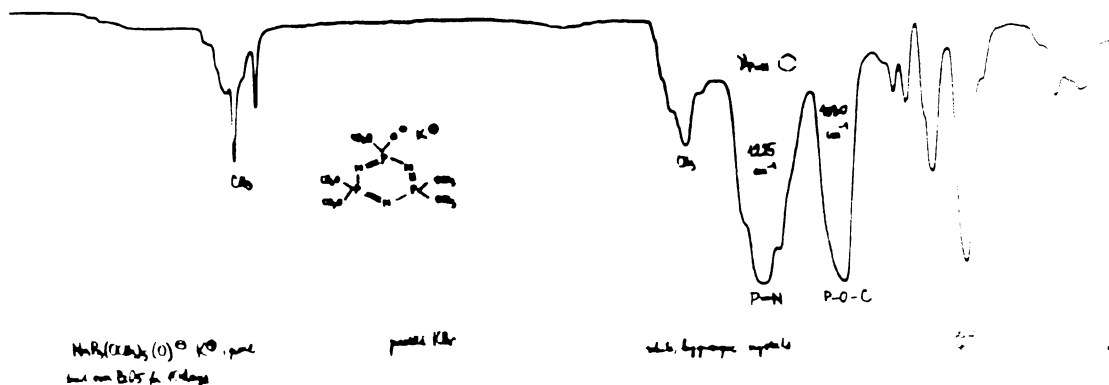
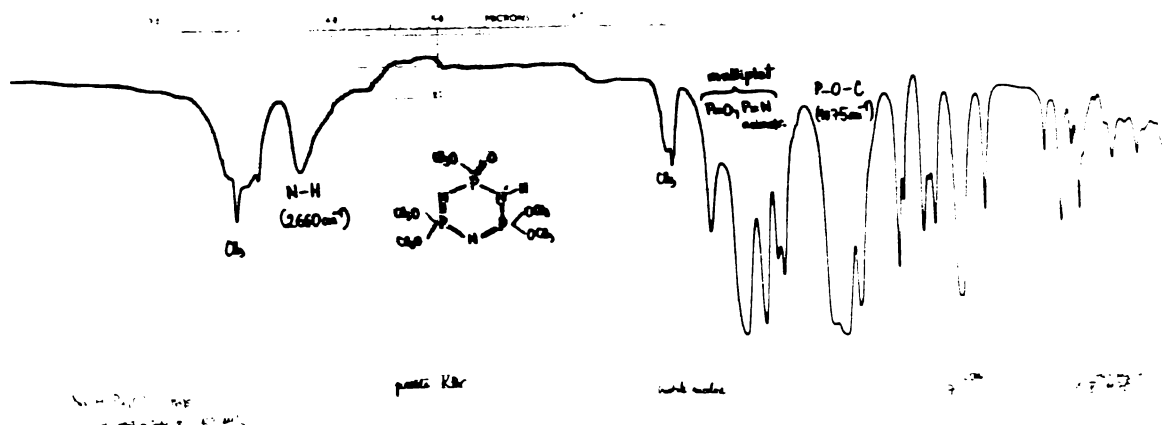
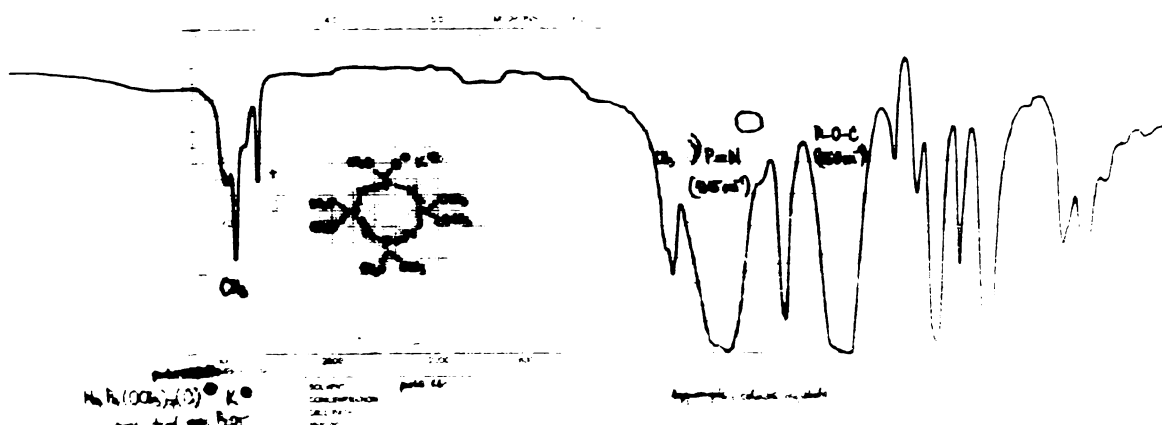


Fig.17. Spectrul I.R. in pastilă KBr, a produsului A (reacția 3)

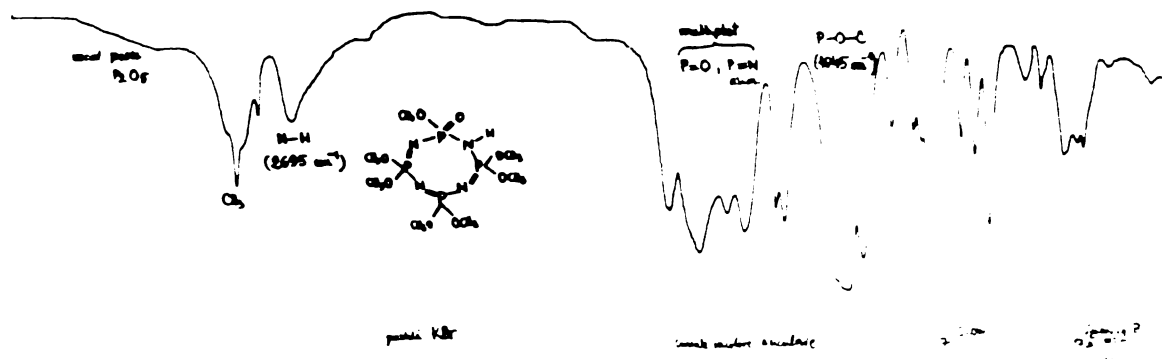
INSTITUTUL POLITEHNIC  
TIMIȘOARA  
BIBLIOTECA CENTRALĂ



**Fig.18.** Spectrul I.R. în pastilă KBr a produsului A' (reacția 3)



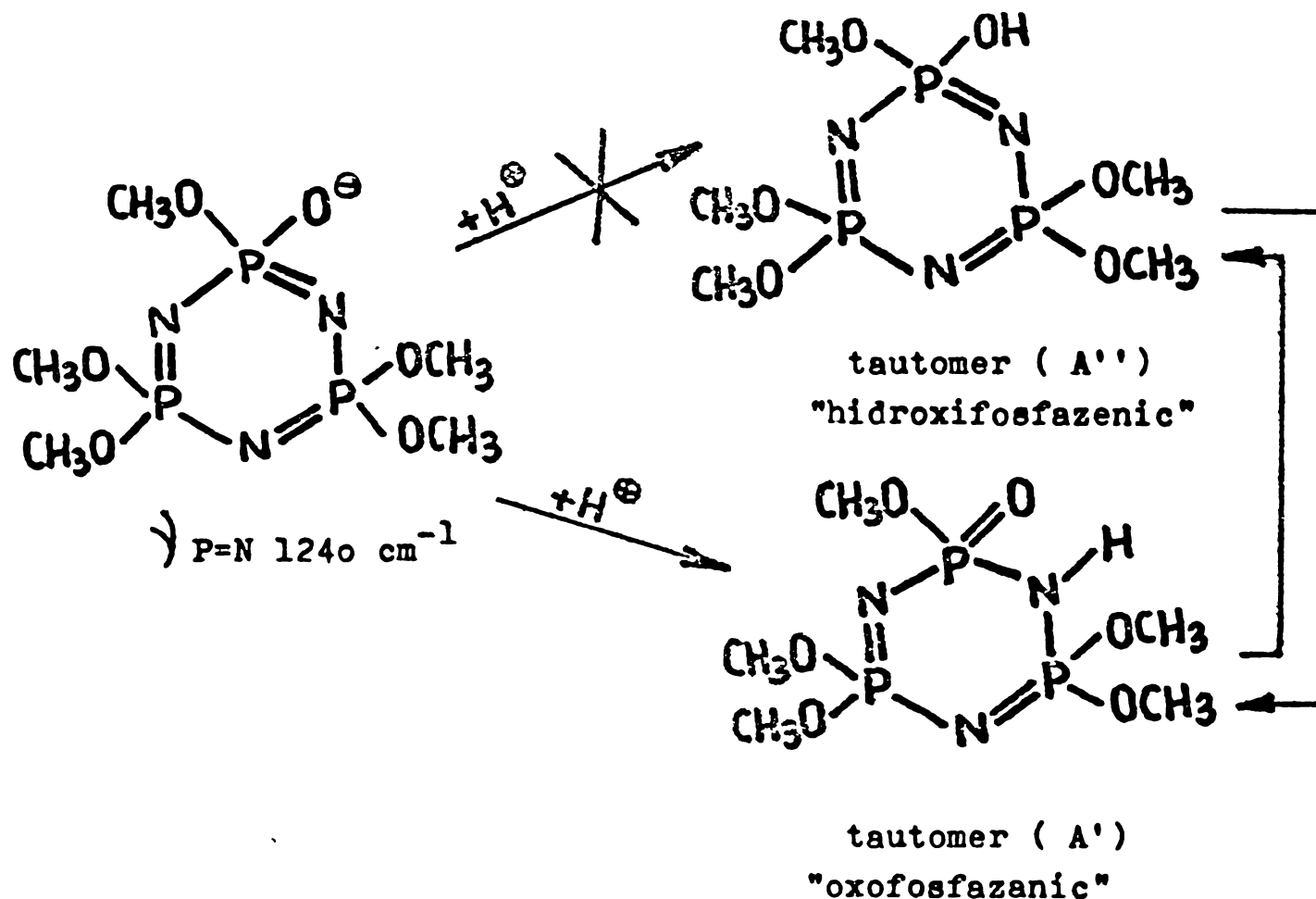
**Fig.19.** Spectrul I.R. în pastilă KBr a produsului B (reacția 4)



**Fig.20.** Spectrul I.R. în pastilă KBr a produsului B' (reacția 4)

Rezultă, că pe cînd la speciile A și B avem o delocalizare tipic ciclofosfazenică, indicată prin prezența unei benzi nestructurate în domeniul  $\nu_{P=N}$ , la derivații A' și B' acest singlet trece într-un multiplu din motivele arătate mai sus. Spectrele I.R. constituie un argument important pentru existența

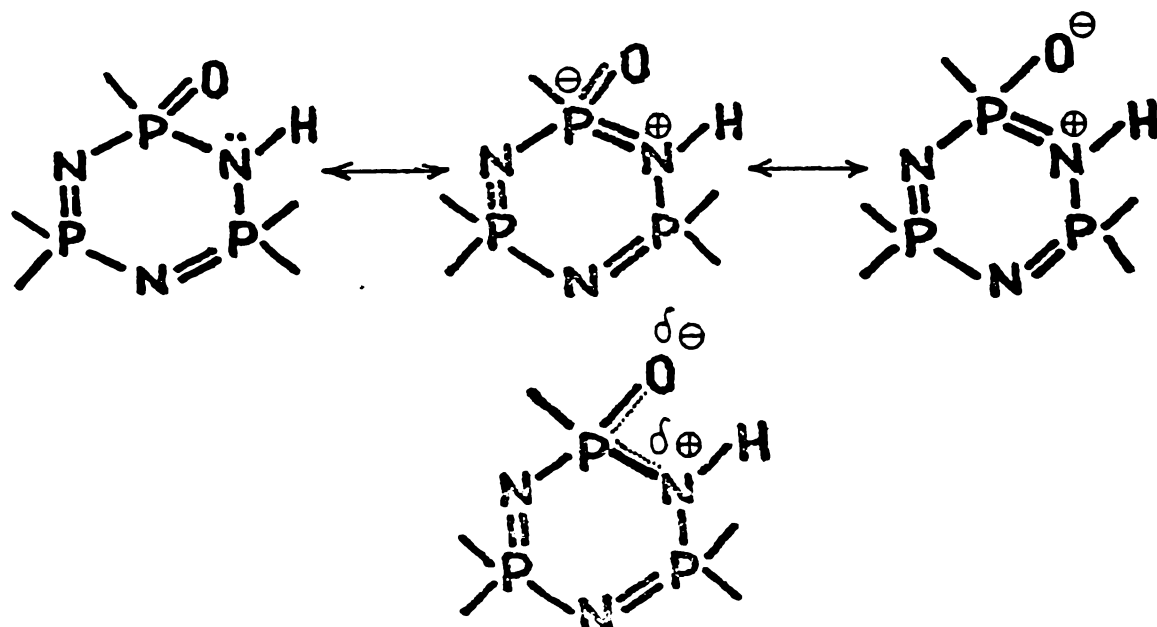
speciilor protonate sub forma tautomerului "oxofosfazanice" și absența celui "hidroxifosfazanice", care ar trebui să prezinte în spectrul I.R. o bandă  $\nu$  P=N asemănătoare ca A și B.<sup>184,185</sup>



Un alt argument îl constituie banda relativ îngustă pe care o prezintă A' și B' în jur de  $2700 \text{ cm}^{-1}$ , care se atribuie unei vibrații de N-H asociat<sup>184-188</sup>. Motivul prezenței exclusive a tautomerului "oxofosfazanice" este bazicitatea pronunțată a azotului ciclic<sup>189-192</sup> prin care protonul se transferă la atomul de azot. Aparent, acest transfer este dezavantajat energetic, prin pierderea caracterului "aromatic", adică a stării de delocalizare ciclofosfazanice, stabilizantă. Se pare însă, că formarea concomitentă a unei legături multiple P=O compensează, cel puțin

parțial, acest efect.

În același timp, perechea de electroni neparticipanți de la azotul protonat poate fi donată către un orbital 3d corespunzător al atomului de fosfor adiacent, profitându-se, cel puțin parțial, de energia de delocalizare fosfazenică:



(C)

În realitate, va apărea o separare de sarcină parțială, reflectată de formula (C), care este sugestivă, din ea putându-se deduce unele din proprietățile pregnante ale produșilor de hidroliză protonați. În primul rând, deplasarea puternică a bandei N-H la  $2700 \text{ cm}^{-1}$  indică un proton acid, deci o sarcină pozitivă parțială la azot. Vom arăta, în capitolul 2.6., că această deplasare este cauzată și de existența unor legături de hidrogen intermoleculare excepțional de puternice.

Aciditatea protonului s-a verificat experimental, găsindu-se că produșii de hidroliză protonați sînt acizi de tăria aproxima-

tivă a acizilor carboxilici alifatici inferiori.

Intr-un sens , această aciditate este semnificativă și ca tendință de "aromatizare" a sistemului ciclic fosfazeno-fosfazan-ic. Si într-adevăr, transferul de proton către o bază adecvată regenerează anionul ciclofosfazenic, stabil. Figura 21. prezintă

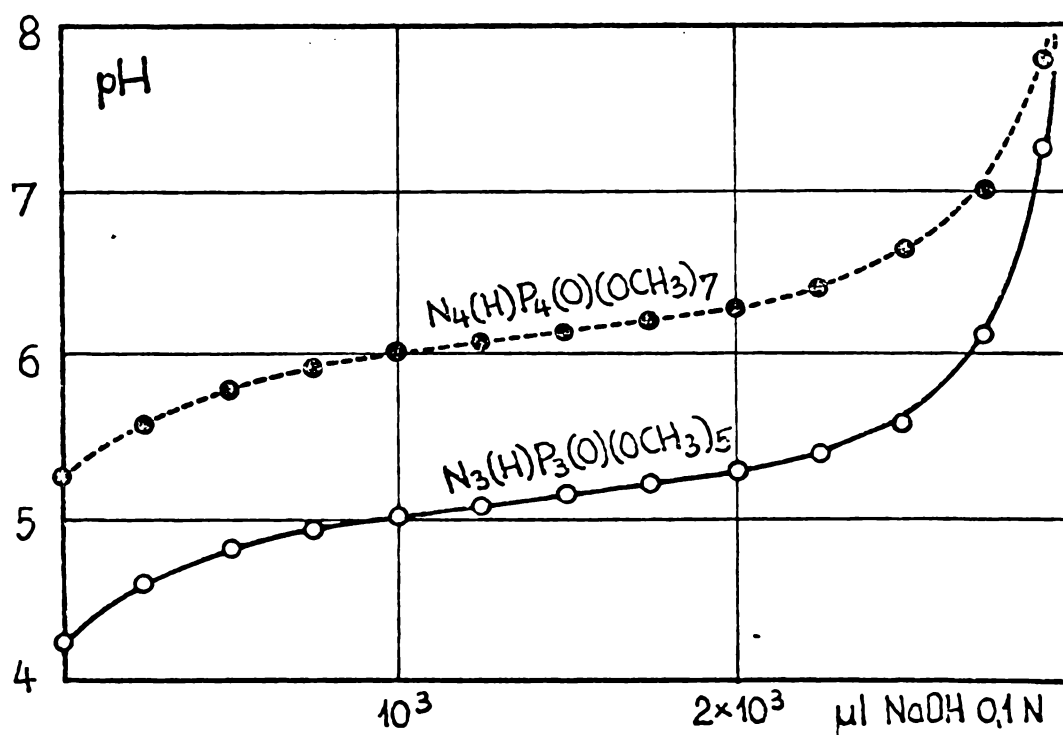
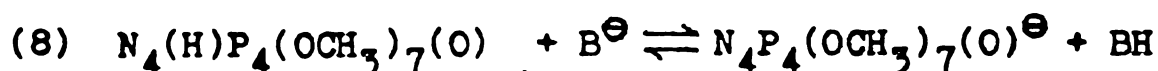
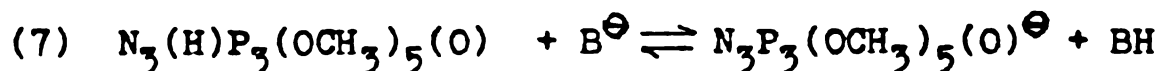
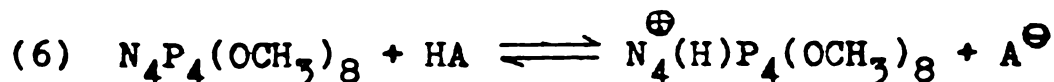
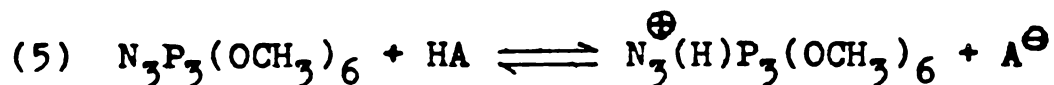


Fig.21. Curbele de titrare a produșilor (XIV) și (XVIII) cu soluție NaOH 0,05 n în mediu apos.

curbele de titrare a produșilor obținuți în prima treaptă de hidroliză, protonați, cu hidroxid de sodiu în apă. Atât valorile pKa cât și diferențele dintre valorile la ciclul de șase și de opt atomi sînt semnificative.

Considerînd echilibrele de transfer de proton (5)-(8), unde (5) și (6) reprezintă protonarea azotului ciclic în metoxifosfazele inițiale cu acid percloric în nitrobenzen (SHAW 189), iar (7) și (8) reprezintă echilibrele de scindare a protonului

de la speciile (XIV) și (XVIII), se remarcă următoarele:



Intr-o privință, speciile protonate cationice din (5)-(6) prezintă o analogie cu speciile protonate, electric neutre din (7)-(8), deoarece în ambele cazuri legătura tricentrică P-N-P este slăbită prin punerea în joc a unei perechi de electroni în legătura exociclică N-H. În echilibrele (7)-(8) molecule neutre se "aromatizează" prin expulsarea unui proton, trecând în anioni, pe când la (5)-(6) cationii se "aromatizează", trecând prin scindarea unui proton în molecule neutre.

Tab.9. Valori  $pK_a$  comparative.

Nr. crt.	Compusul	$pK_a$	$\Delta pK_a$	Mediul	Literatură
1	$N_3P_3(OCH_3)_6$	-1,9	0,90	Ph-NO <sub>2</sub> (HClO <sub>4</sub> )	189
2	$N_4P_4(OCH_3)_8$	-1,0			
3	$N_3(H)P_3(OCH_3)_5O$	5,13	0,94	H <sub>2</sub> O (NaOH)	193
4	$N_4(H)P_4(OCH_3)_7O$	6,07			

Analogia este subliniată și de valorile  $pK_a$ , respectiv de diferențele  $\Delta pK_a$ , care sînt foarte apropiate la cele două perechi de compuși cu șase și opt atomi în ciclu. Corespunzător bazicității mai mari a produsului 2 ( Tabelul 9.) cu 0,90 unități  $pK_a$  față de produsul 1, în cazul al doilea produsul 4, adică inelul cu 8 atomi este acidul mai slab, tot cu aproximativ 0,9 unități  $pK_a$ . Motivele, care diferențiază ciclul cu șase atomi de cel cu opt atomi în privința caracterului acido-bazic le presupunem a fi aceleași în ambele cazuri: Unghiul de valență P-N-P diferit la cele două mărimi de ciclu produce o pondere diferită s și p în orbitalii hibridi ai azotului, avînd loc și o donație diferită a perechii neparticipante spre atomii de fosfor adiacenți. Astfel, rezultă la atomii de azot din ciclul cu opt atomi (tetramer) o densitate electronică mai pronunțată.

În seriile de produși (XIV)-(XVII) și respectiv (XVIII)-(XXII) spectrele infraroșii prezintă aspecte caracteristice unor structuri fosfazen-fosfazanice cu grupări N-H puternic asociate. (v. tabelul 10.) Dispariția treptată a "insulelor Dewar", adică a legăturilor tricentrice P-N=P și apariția treptată a noilor legături multiple P=O produce schimbări tipice în spectre în domeniul 1200-1400  $cm^{-1}$ . Structura inițial simplă a spectrelor la compușii nehidrolizați  $NP(OCH_3)_2$  în acest domeniu ( o singură bandă puternică singlet la 1240  $cm^{-1}$  pentru  $n=3$  și 1320  $cm^{-1}$  pentru  $n=4$  ) trece într-un multiplet, în care se observă banda P=O la 1275  $cm^{-1}$ . Cu grad de substituție crescînd această bandă devine dominantă, iar la produșii (XVI)-(XVII) și (XXI)-(XXII), care au structură exclusiv fosfa-

zanică, în domeniul spectral menționat rămâne doar o bandă la  $1275\text{ cm}^{-1}$ , atribuită vibrației de valență P=O.

Tab.10. Caracterizarea prin I.R. a produșilor de hidroliză.

Compusul	Benzi caracteristice în spectrul I.R.	
	Banda N-H	Benzi în domeniul $1200-1400\text{ cm}^{-1}$
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OCH}_3)_6$	-	1240 (i);
XIV	2660 (m)	1228 (i); 1275 (i); 1355 (m)
XV	2660 (m)	1230 (m); 1275 (i); 1355 (s)
XVI	2665 (i)	1275 (i);
XVII	2665 (i)	1278 (i);
$\text{N}_4\text{P}_4(\text{OCH}_3)_8$	-	1320 (i);
XVIII	2680 (m)	1275 (i); 1318 (i); 1380 (i)
XIX	2680 (m)	1275 (i); 1318 (m); 1380 (m)
XX	2685 (i)	1275 (i); 1318 (s); 1380 (s)
XXI	2690 (i)	1275 (i);
XXII	2690 (i)	1275 (i);

Observații: i = intens; m = mediu; s = slab; (spectre în pastile KBr)

Cum reiese din tabelul 8., odată cu creșterea gradului de hidroliză și cu cumulara de grupări N-H în moleculă, crește în mod considerabil, conform așteptărilor, punctul de topire.



### 2.5.3. Studiu $^1\text{H}$ -RMN. Considerații stereochemice.

Seria de produși de hidroliză dă spectre  $^1\text{H}$ -RMN în general ușor interpretabile, în cele mai multe cazuri bine rezolvate. Acest lucru se datorează în principal faptului, că structurile sînt simple, simetrice, iar gruparea generatoare de semnal, gruparea metil, are trei atomi de hidrogen echivalenți. Spectrele RMN, deși nu sînt de gradul întâi, permit să se atribuie în cele mai multe cazuri configurații bine definite produșilor de hidroliză.

Spectrele RMN s-au realizat în soluție de apă grea alcalinizate cu KOH la un pH în jur de 9, astfel încît toate speciile să fie prezente sub formă anionică. Sarcinile negative ale grupărilor  $\text{P-O}^\ominus$  produc deplasări chimice puternice ale semnalelor  $\text{CH}_3$ , diferențiindu-le în funcție de poziția lor față de sarcina negativă. Se constată valabilitatea efectului "cis", postulat de SHAW 194,195.

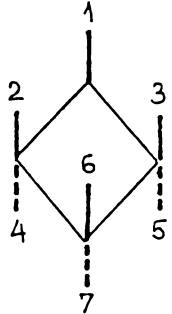
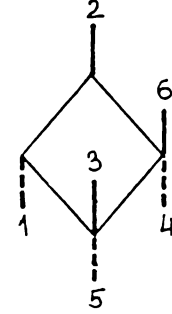
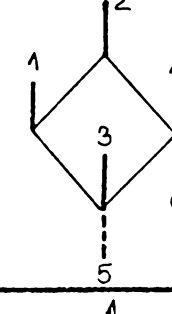
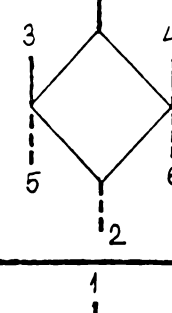
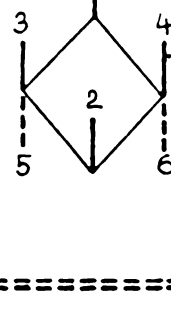
Atribuirile de configurații se bazează pe analiza spectrelor  $^1\text{H}$ -RMN între 60 și 100 MHz, și analogii cu numeroase studii de RMN din chimia ciclofosfazenică.<sup>196-198</sup> Se dau mai jos sub formă de tabel toți stereoizomerii teoretic posibili, menționîndu-se cei care au fost puși în evidență în mediul de reacție. Compuși hidrolizați geminal nu au putut fi puși în evidență, formarea lor fiind de altfel și teoretic improbabilă.<sup>186-188</sup> Din acest motiv ei nici nu au fost incluși în tabel. (v. tab.11.) În tabele, ciclul de șase și de opt atomi apar respectiv ca triunghi și patrat, colțurile reprezentînd atomii de fosfor.

Tab.11. Spectre  $^1\text{H-RMN}$ . (Ciclul trimer)

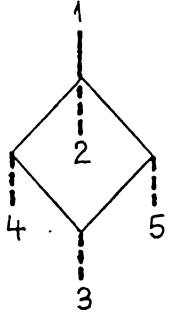
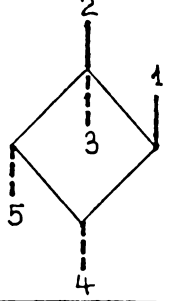
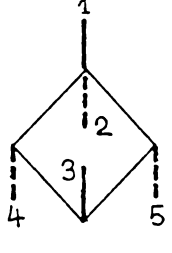
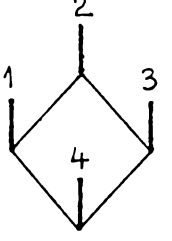
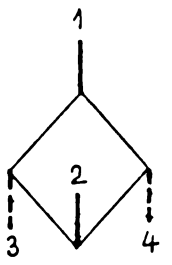
Nr. crt.	Produsul	Configurația	Spectrul $^1\text{H-RMN}$		Dacă s-a izolat
			Protoni	Tip semnal	
1	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OMe})_5\text{O}^\ominus$		1 2,3 4,5	$\text{AX}_3$ (d) $(\text{AX}_3)_2\text{B}$ (m) $(\text{AX}_3)_2\text{B}$ (m)	Da
2	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OMe})_4\text{O}_2^{2\ominus}$ "trans"		1,2 3,4	$\text{AX}_3$ (d) $\text{AX}_3$ (d)	Da
3	"cis"		1 2 3,4	$\text{AX}_3$ (d) $\text{AX}_3$ (d) $(\text{AX}_3)_2\text{B}$ (m)	Nu
4	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OMe})_3\text{O}_3^{3\ominus}$ "trans"		1 2,3	$\text{AX}_3$ (d) $(\text{AX}_3)_2\text{B}$ (m)	Da
5	"cis"		1,2,3	$(\text{AX}_3)_3$ (m)	Da

Obs. d = dublet; m = multiplet;

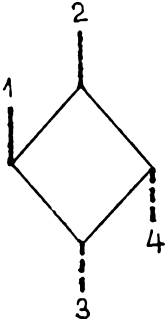
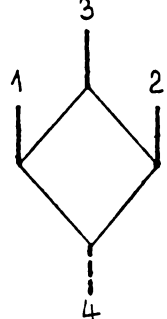
Tab.12. Studiu  $^1\text{H-RMN}$ . (Ciclul tetramer)

Nr. crt.	Produsul	Configurația	Spectrul $^1\text{H-RMN}$		Dacă s-a izolat
			Protoni	Tip semnal	
1	$\text{N}_4\text{P}_4(\text{OMe})_7\text{O}^\ominus$		1 2,3 4,5 6 7	$\text{AX}_3$ (d) $\text{AX}_3$ (d) $\text{AX}_3$ (d) $\text{AX}_3$ (d) $\text{AX}_3$ (d)	Da
2	$\text{N}_4\text{P}_4(\text{OMe})_6\text{O}_2^{26}$		1,2 3,4 5,6	$\text{AX}_3$ (d) $\text{AX}_3$ (d) $\text{AX}_3$ (d)	Nu
3			1,2 3,4 5,6	$(\text{AX}_3)_2$ (m) $(\text{AX}_3)_2$ (m) $(\text{AX}_3)_2$ (m)	Nu
4			1,2 3,4,5,6	$\text{AX}_3$ (d) $\text{AX}_3$ (d)	Da
5			1,2 3,4 5,6	$\text{AX}_3$ (d) $\text{AX}_3$ (d) $\text{AX}_3$ (d)	Nu

Tab.12. (continuare)

6	$N_4P_4(OMe)_5O_3^{3\ominus}$		<p>1 2 3 4,5</p>	<p><math>AX_3</math> (d) <math>AX_3</math> (d) <math>AX_3</math> (d) <math>AX_3</math> (d)</p>	Nu
7			<p>1 2 3 4 5</p>	<p><math>AX_3</math> (d) <math>AX_3</math> (d) <math>AX_3</math> (d) <math>AX_3</math> (d) <math>AX_3</math> (d)</p>	Da
8			<p>1 2 3 4,5</p>	<p><math>AX_3</math> (d) <math>AX_3</math> (d) <math>AX_3</math> (d) <math>AX_3</math> (d)</p>	Nu
9	$N_4P_4(OMe)_4O_4^{4\ominus}$		1,2,3,4	$(AX_3)_4$ (m)	Nu
10			1,2,3,4	$AX_3$ (d)	Da

Tab.12. (continuare)

11			(1,2)(3,4)	$(AX_3)_2$ (m)	Nu
12			1,2 3 4	$(AX_3)$ (d) $(AX_3)$ (d) $(AX_3)$ (d)	Da

Observații la tabelele 11. și 12.

1. In reprezentările sterice s-au neglijat atomii de azot din ciclu, inelul de șase atomi fiind reprezentat prin triunghiul format din cei trei atomi de fosfor și ciclul de opt atomi prin patrul format din cei patru atomi de fosfor. Se urmează astfel o reprezentare tradițională în chimia ciclofosfazenelor.

2. Grupările metoxi deasupra planului inelului s-au reprezentat prin linii groase, cele dedesubt prin linii întrerupte. Pentru simplitate, și pentru faptul că nu dau semnal  $^1\text{H-RMN}$ , nu s-au trecut în formulele sterice grupările ionice  $\text{P-O}^\ominus$ .

3. Prin cuplare cu atomii de fosfor în ciclu, semnalele de proton apar fie sub forma unor dubleți (d), fie sub forma unor multipleți, prin "long range coupling" (m).

4. S-a atribuit configurația 7 (excluzându-se 6 și 8) pe baza unor argumente legate de schema de reacție în ansamblu, și nu pe baza spectrului RMN, care în acest caz este insuficient rezolvat.

Interpretarea spectrelor RMN este mult ușurată de faptul, că protoni chimic echivalenți aflați de aceeași parte a "planului inelului, la atomi de fosfor în poziție 1,3,5..., dau semnale tipice. Astfel de sisteme de spin  $(AX_n)_2$ ,  $(AX_n)_3$ ,  $(AX_n)_4$  etc. sînt caracterizate printr-un dublet relativ îngust, între ramurile căruia se află o bandă de absorbție largă, de formă caracteristică. ("Broad peak") Acest tip de semnal s-a atribuit întâi relaxației cuadrupolare a atomilor de azot adiacenți din ciclu <sup>199</sup>, presupunere care a fost infirmată experimental <sup>200</sup>.

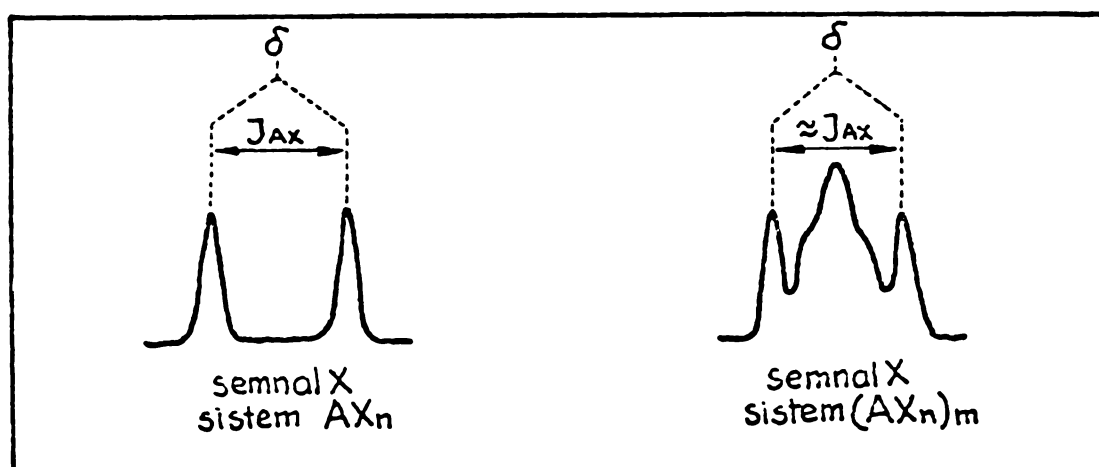
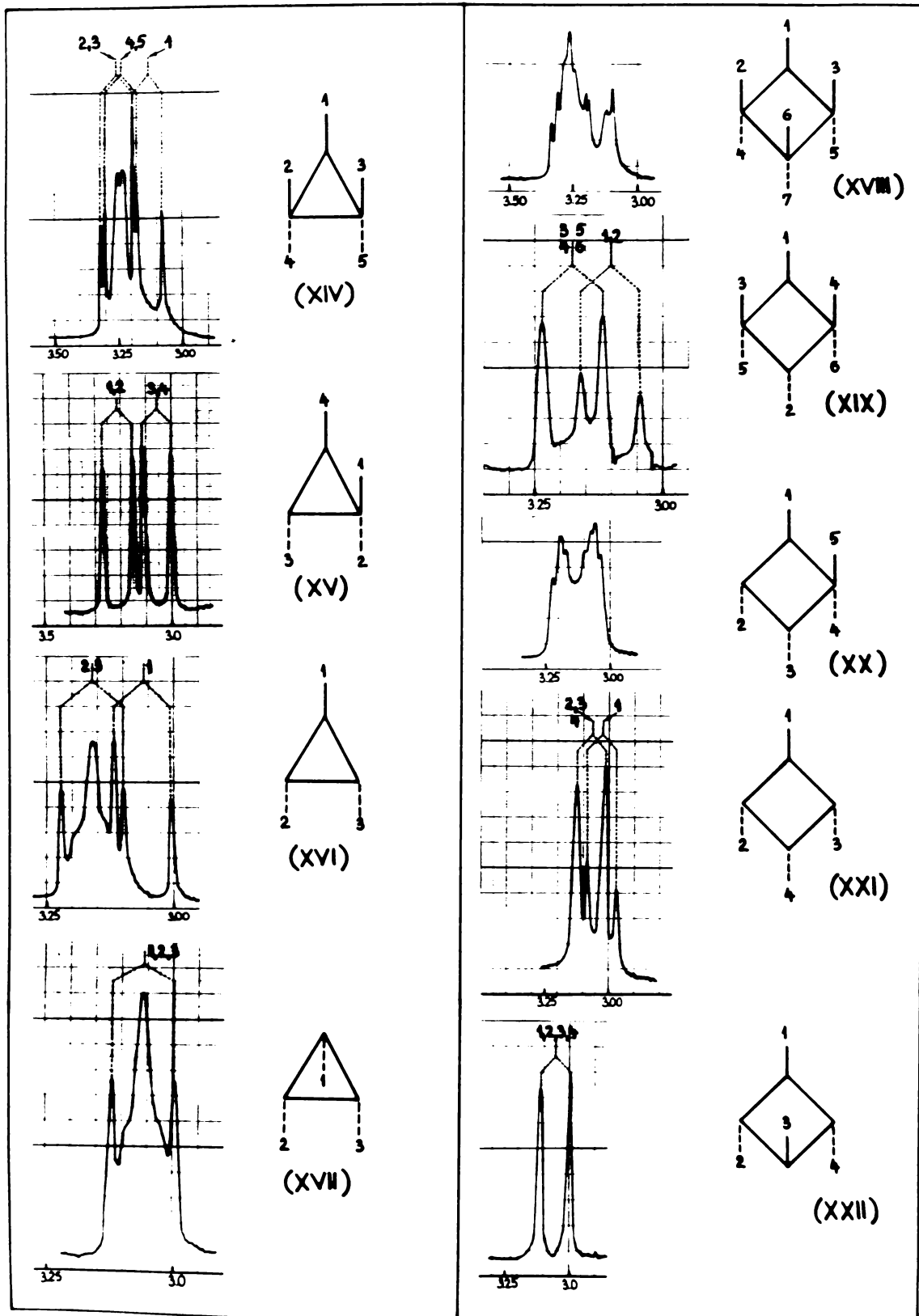


Fig.22. Forme tipice de semnal a sistemelor de spin  $AX_n$  și  $(AX_n)_m$ , frecvent întîlnite la ciclofosfazene.

Fenomenul a fost explicat prin "long range coupling".<sup>201</sup> O tratare amănunțită a acestor tipuri de spectre este prezentată de FINER et al.<sup>202,203</sup> Numeroși autori au utilizat acest aspect pentru interpretări de spectre la ciclofosfazene.<sup>204-208</sup> Prin cuplare a protonului cu atomul de fosfor de care este legată gruparea metoxi, sistemul de spin  $AX_n$  se prezintă sub forma unui dublet, v.fig.22. Sistemul  $(AX_n)_m$  generează un semnal,

v.fig.22., între a cărui ramuri exterioare se poate citi o valoare, care este apropiată de constanta de cuplare  $J_{AX}$ .



**Fig.23.** Spectrele  $^1\text{H-NMR}$  ale speciilor (XIV)-(XVII), (XIX), (XXI) și (XXII) în soluție alcalină ( $\text{D}_2\text{O}$ ).

Se vor discuta, în continuare, două spectre mai tipice. Compusul (XIV) prezintă în mediu bazic, în apă grea, spectrul din fig. 23., care este format prin suprapunerea semnalelor a celor trei tipuri de protoni din moleculă, v. fig. 24.

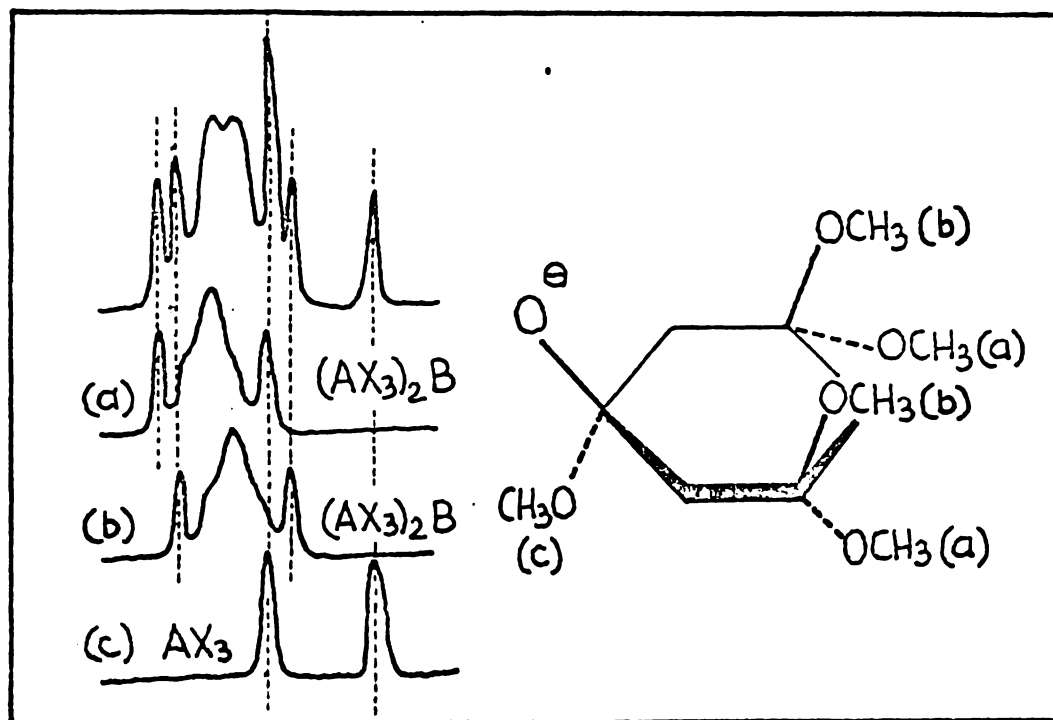


Fig.24. Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al produsului (XIV) în mediu alcalin, la 100 MHz ( $\text{D}_2\text{O}$ ), descompus în semnalele individuale ale celor trei tipuri de protoni.

Interpretarea spectrului din fig.24. este sprijinită de următoarele argumente:

1. Forma anionică a lui (XIV) conține trei tipuri de protoni. Corespunzător, spectrul este format prin suprapunerea a trei multiplete, în raport de 2:2:1.

2. Forma semnalelor corespunde cu sistemele de spin presupuse (două semnale  $(\text{AX}_3)_2\text{B}$  și un semnal  $\text{AX}_3$ )

3. Deplasările chimice concordă cu configurația presupusă. Este de așteptat, ca metilul adiacent sarcinii să aibe valoarea



cea mai mică. Dintre multipleții  $(AX_3)_2B$  acela trebuie să fie la câmp mai mare, care este generat de protonii în "cis" față de sarcina negativă, conform efectului "cis" (SHAW 194,195).

În schimb spectrul produsului (XXI) ridică următoarea problemă: Din studiile de spectrometrie de masă rezultă, că acest compus conține 4 grupări metoxi (v. tabelul 7.) Conform celor arătate mai sus, aceste grupări le putem considera a fi dispuse nongeminal. (v. fig.25.)

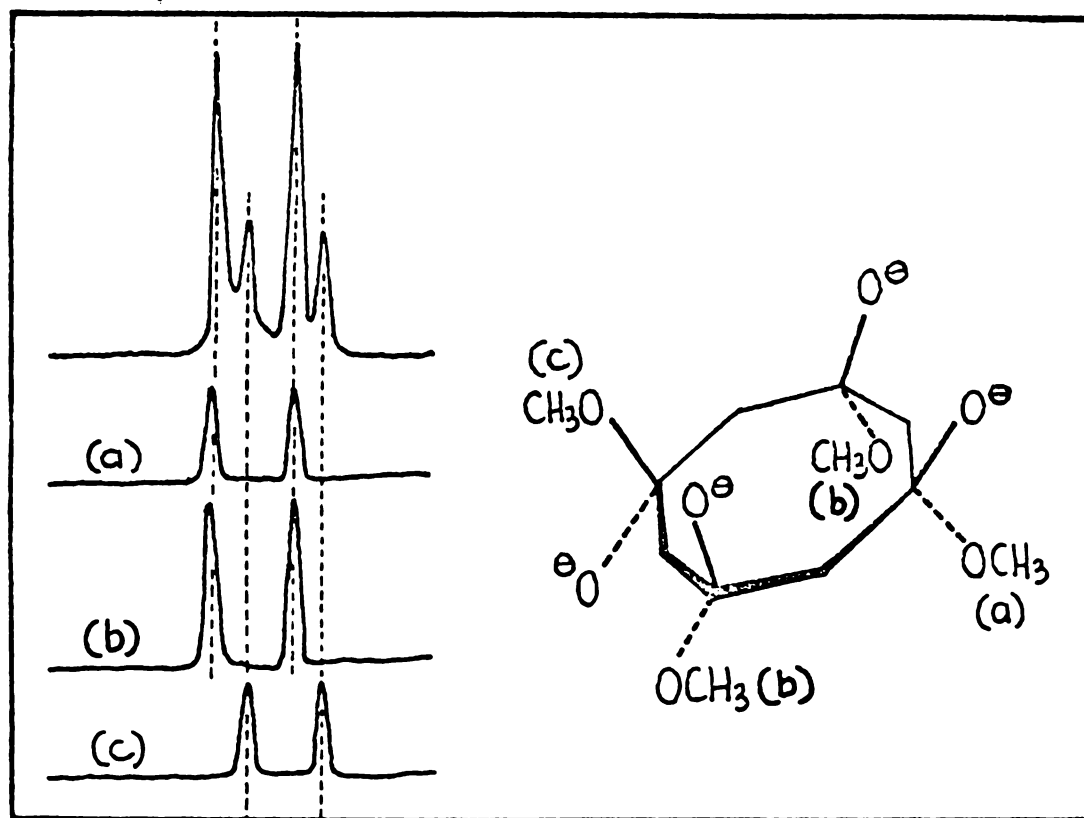


Fig.25. Spectrul  $^1H$ -RMN al produsului (XXI) în mediu alcalin, la 80 MHz ( $D_2O$ ), descompus în semnalele individuale ale celor trei tipuri de protoni presupuse.

Spectrul din fig.25. este format din două semnale dublet în raport de cca. 3:1, cel mai mic fiind deplasat spre câmp mai

mare. Propunem interpretarea din fig. 25. din următoarele motive:

1. Sînt posibili teoretic 4 stereozomeri nongeminali cu patru grupări metoxi (v. tabelul 12.), dintre care 3 posedă sisteme de spin, ce nu pot genera un spectru ca cel din figura 25. Doar configurația 12 din tabelul 12. se poate corela cu spectrul observat, presupunînd o suprapunere a celor doi dubleți la cîmp mai mic.

2. Spectrul nu conține semnale de tip  $(AX_3)_n$ .

3. Raportul semnalelor integrate este de 3:1.

4. Semnalul mai mic este deplasat spre cîmp mai mare, concordînd cu efectul "cis" menționat.

Spectrele speciilor (XVIII) și (XX) nu prezintă o rezoluție satisfăcătoare nici la 100 MHz, în soluție alcalină. Pe cînd specia (XVIII) nu poate avea decît o singură configurație, deci spectrul RMN nu este indispensabil pentru elucidarea ei, compusul (XX), cu un grad înalt de asimetrie, poate teoretic avea trei configurații nongeminale distincte, posedînd toate o asimetrie pronunțată. (v. tabelul 12., configurațiile 6-8) Din această cauză, spectrul RMN nu poate discerne între configurațiile posibile. Produsului (XX) i s-a atribuit totuși configurația 7 (tabelul 12) din considerente legate de schema de reacție în ansamblu.

Tabelul 13 prezintă deplasările chimice citite de pe spectrele RMN de rezoluție suficientă, și constantele de cuplare  $J_{POCH}$ . Se dau și constantele de cuplare aparente ale multiplețelor  $(AX_3)_n$ , care au valori apropiate de constanta de cuplare reală. 157,204

Tab.13. Caracteristici  $^1\text{H}$ -RMN ale produşilor de hidroliză.

Specia <sup>1)</sup> (configur.)	Semnal <sup>2)</sup>	Sistem de spin	$\delta$ (ppm) <sup>3)</sup>	$J_{\text{POCH}}$ <sup>4)</sup>	Raport
XIV (1)	multiplet	$(\text{AX}_3)_2\text{B}$	3,26	12,1*	2
	multiplet	$(\text{AX}_3)_2\text{B}$	3,22	12,1*	2
	dublet	$\text{AX}_3$	3,11	12,0	1
XV (2)	dublet	$\text{AX}_3$	3,22	12,0	1
	dublet	$\text{AX}_3$	3,06	11,9	1
XVI (4)	multiplet	$(\text{AX}_3)_2\text{B}$	3,17	12,1*	2
	dublet	$\text{AX}_3$	3,07	12,0	1
XVII (5)	multiplet	$(\text{AX}_3)_3$	3,05	12,25*	-
XIX (4)	dublet	$\text{AX}_3$	3,18	12,2	2
	dublet	$\text{AX}_3$	3,10	12,0	1
XXI (12)	dublet	$\text{AX}_3$	3,07	11,8	3
	dublet	$\text{AX}_3$	3,07	11,8	
	dublet	$\text{AX}_3$	3,02	12,0	
XXII (10)	dublet	$\text{AX}_3$	3,06	12,2	-

Observații:

<sup>1)</sup> Spectrele RMN se referă la forma anionică a speciilor menționate, în mediu puternic bazic. Configurațiile din paranteze

sînt cele din tabelul 11. pentru speciile (XIV)-(XVII) și din tabelul 12. pentru (XIX), (XXI) și (XXII).

2) Semnalele s-au trecut în tabel în ordinea creșterii intensității cîmpului.

3) S-a utilizat TMS ca etalon.

4) Valorile care constituie constante de cuplare aparente sînt marcate cu un asterisc.

Menționăm, că spectrele  $^1\text{H}$ -RMN ale speciilor protonate, dizolvate în deuterocloroform, au o rezoluție în general mai slabă, sarcinile negative ale anionilor inducînd deplasări chimice mai pronunțate. Ca aspect în plus, în aceste spectre apar însă și protonii legați la atomii de azot ciclici. În figurile 26. și 27. se dau două spectre reprezentative de acest fel, în care se remarcă, în jur de 8 ppm semnalul protonului de la azot, ca semnal relativ îngust. Raportul semnalelor integrate

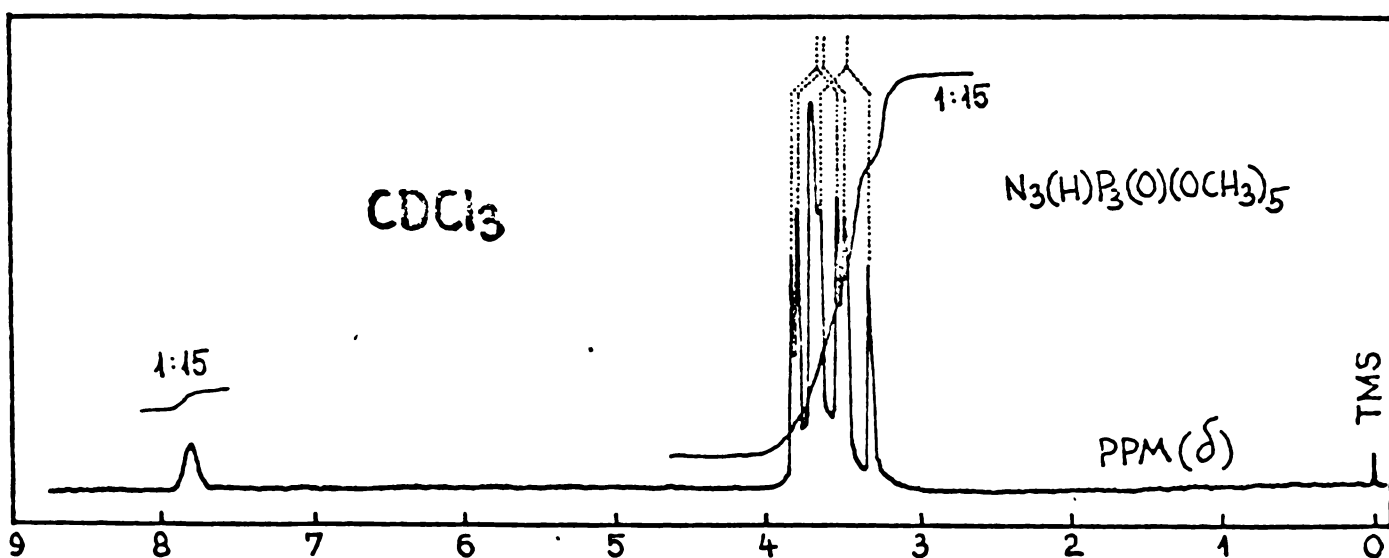


Fig.26. Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al speciei (XIV) în deuterocloroform, la 80 MHz.

concordă în ambele cazuri cu structurile presupuse.

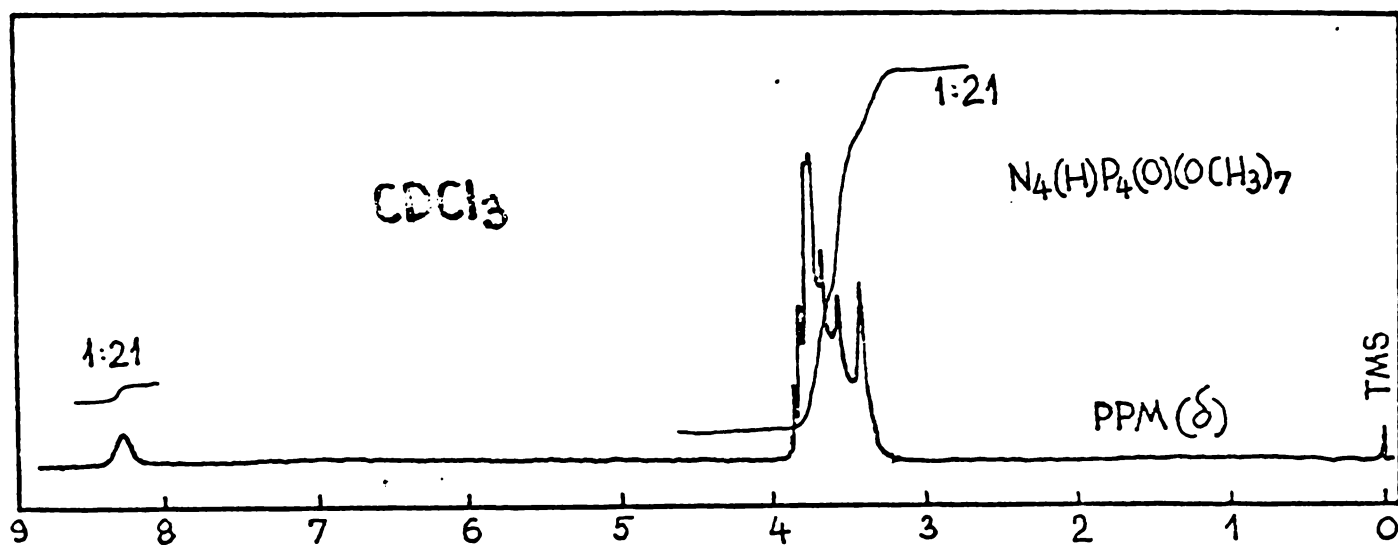


Fig.27. Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al compusului (XVIII) în deuterocloroform, la 80 MHz.

Constatarea, că în loc de numărul mare de stereozomeri teoretic posibili (v. tabelele 11. și 12.) se formează un număr relativ restrâns de produși, indică faptul, că reacția de hidroliză decurge stereospecific, sub influența unor efecte de orientare pronunțate. Mediul de reacție fiind puternic bazic, produșii de hidroliză există în el sub formă anionică. Reactantul nucleofil, ionul de hidroxil fiind tot un anion, este de așteptat, ca să aibe loc interacțiuni puternice, care vor orienta atacul nucleofil spre gruparea esterică cel mai puțin ecranată de sarcini negative.

Se va arăta în capitolul 2.5.6, că reacția decurge în primul pas, și probabil și în fazele următoare prin atac nucleofil la atomul de carbon al grupei metil. Coroborînd investigațiile de  $^1\text{H}$ -RMN cu cele de mecanism de reacție, rezultă următoarele scheme de reacție: (v. figurile 28 și 29)

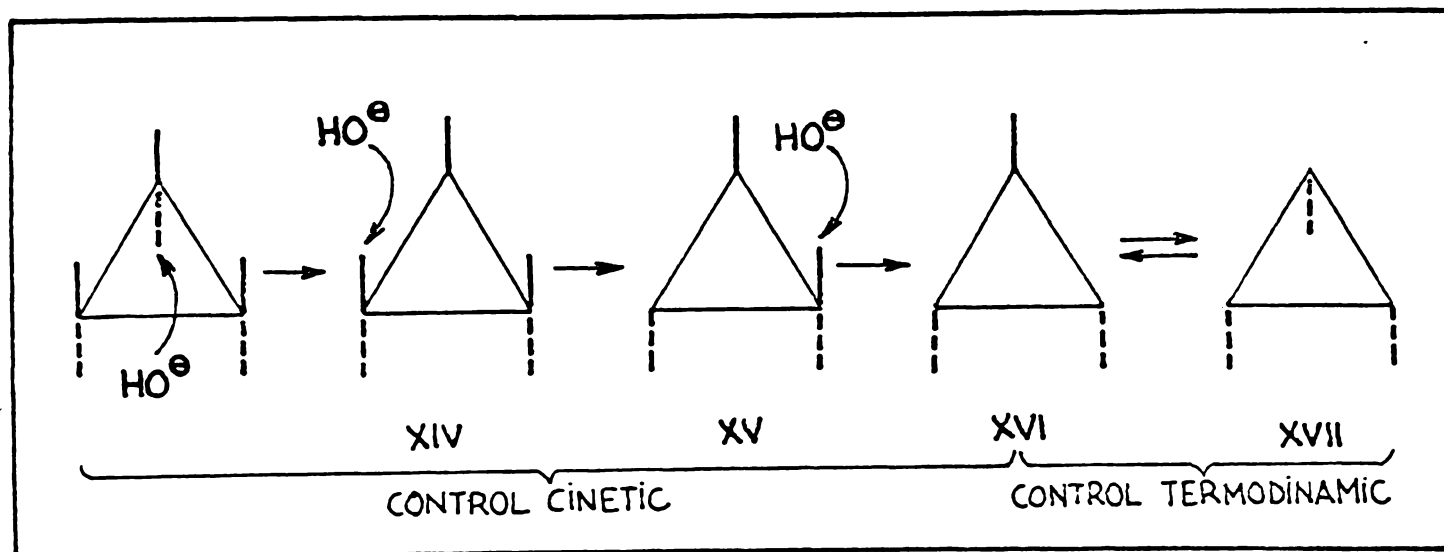


Fig.28. Schema de hidroliză propusă pentru  $[\text{NP}(\text{OCH}_3)_2]_3$ . (V. observațiile 1. și 2. de la pag. 58.)

Schema de reacție din figura 28. corespunde presupunerilor. Atacul ionului hidroxil, după primul pas de hidroliză și formarea anionului (XIV'), are loc în poziție "trans" față de sarcina negativă din moleculă. Aceasta este și o expresie a efectului "cis", postulat de SHAW, după care o grupare cu densitate mare de electroni ecranează celelalte grupe în "cis" față de ea, obligând nucleofilul să atace din "trans". Configurația (XV') posedă două grupări metoxi geminale echivalente. Indiferent care se scindează, rezultă configurația (XVI').

Interesant este faptul, că în condiții drastice (110°C în soluții de KOH metanolic-apoase 2 normale, la timpi de contact de 40 ore), (XVI') se transformă parțial într-un produs, (XVII'), tot cu trei grupări metoxi (v. tabelul 7.). Propunem pentru această fază un proces de izomerizare la echilibru. Cromatografia

În strat subțire arată clar apariția speciei (XVII') abia după ce (XVI') predomină în amestecul de reacție. Calitativ, cromatografia în strat subțire confirmă stabilirea unui echilibru între cei doi izomeri. Deoarece în (XVII') toate cele trei grupări ionice  $P-O^-$  se află de aceeași parte a inelului, formarea acestui izomer ar putea fi favorizată de o complexare cu un cation alcalin.

În fazele anterioare nu se observă reacții de izomerizare, probabil datorită faptului că acestea au loc prea lent în comparație cu scindarea hidrolitică, putând fi decelate doar la ultima treaptă, stabilă la hidroliză. Pe când primele faze, de hidroliză, sînt controlate cinetic, ultima fază, de izomerizare este controlată termodinamic. Nu putem face, la stadiul actual, precizări în legătură cu mecanismul de izomerizare.

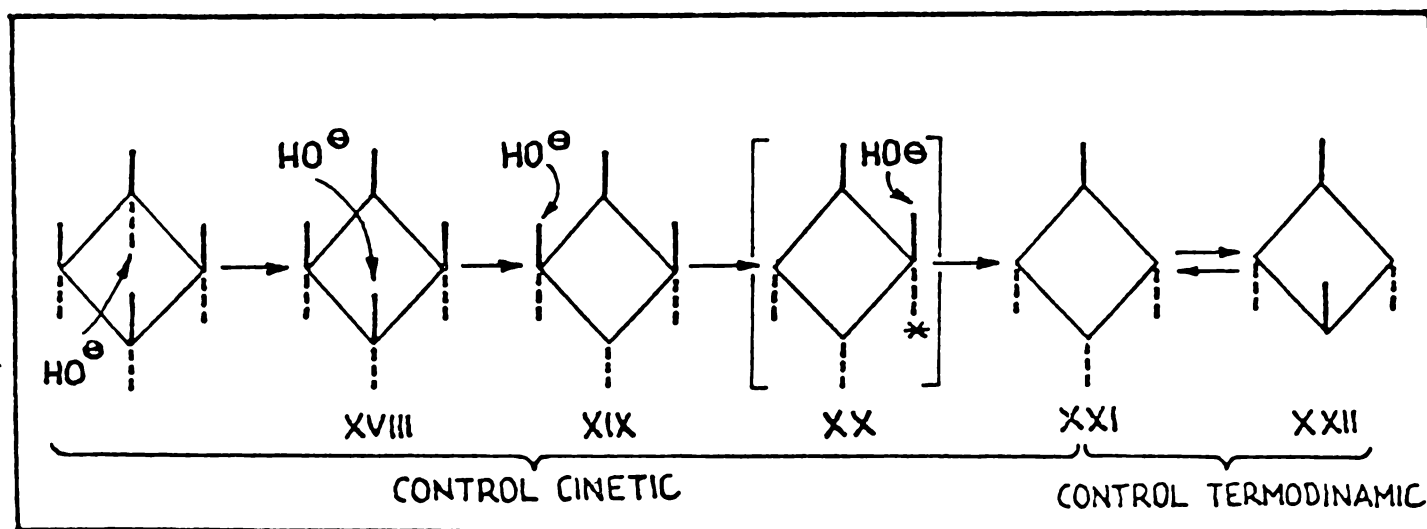


Fig.29. Schema de hidroliză propusă pentru  $[NP(OCH_3)_2]_4$ . (V. observațiile 1. și 2. de la pag. 58.)

Analog, și în cazul ciclului cu opt atomi, după primul pas de hidroliză, al doilea atac nucleofil este dirijat în

poziție "trans" la o grupare metoxi legată la atomul de fosfor diametral. Produsul (XIX') posedă patru grupări metoxi echivalente. Indiferent care este hidrolizată, rezultă compusul (XX'). Faza care urmează nu se încadrează întocmai în imaginea logică a schemei. La compusul (XX'), gruparea metoxi marcată cu un asterisc (v. fig.29.) pare a fi cea mai susceptibilă unui atac hidrolitic, ea fiind pe aceeași parte a inelului cu o singură grupare anionică, spre deosebire de grupa metoxi geminală, care are de aceeași parte a ciclului două grupe negative. Totuși, studiile de produs arată, că a doua variantă are loc în realitate. Probabil, că imaginea bazată pe efectul "cis"<sup>194,195</sup> aplicabilă cu succes la ciclul trimer, relativ rigid, nu se mai aplică strict la inelul tetramer, mult mai flexibil, care poate adopta diverse conformații pliate, favorizând de exemplu atacul nucleofilului în poziția menționată.(v.fig.29.) Nu excludem nici posibilitatea unui efect de complexare cu un ion alcalin, care ar diminua ecranarea prin cele două grupări anionice.

Si în acest caz apare, după un timp de contact îndelungat la 110°C (60 ore) specia (XXII'), decelabilă prin cromatografie în strat subțire la  $R_F = 0,30$  (tabelul 7.), izomeră cu (XXI'), probabil într-un proces de echilibru. Această izomerizare decurge foarte lent. Izomerizări asemănătoare nu s-au putut observa la fazele de hidroliză intermediare, fiindcă probabil sînt mult mai lente decît reacția de hidroliză, putînd fi pusă în evidență doar la treapta de hidroliză finală, stabilă.

Nici în acest caz, nu dispunem de argumente substanțiale pentru a putea propune un mecanism de izomerizare. Nu excludem



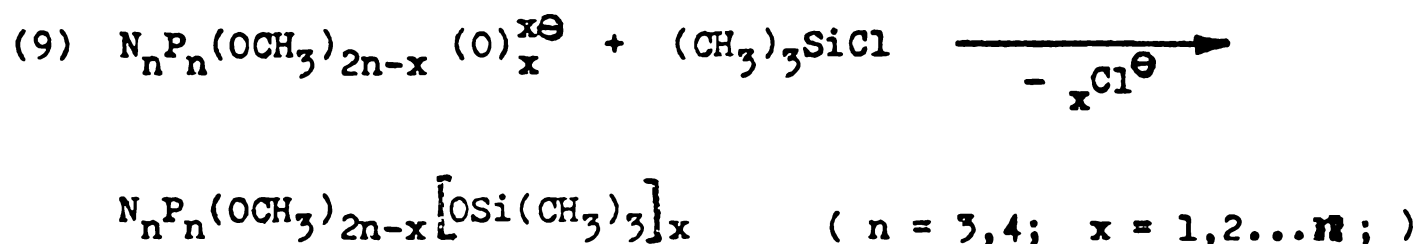
- 70 -

Însă posibilitatea unei scindări reversibile a inelului. După scindare, rotirea unei grupări terminale și reciclizare este posibilă trecerea de la un izomer la celălalt. Astfel de scindări-reciclizări au mai fost descrise la unele structuri fosfazanice ciclice.<sup>209</sup>

2.5.4. Studiul trimetilsiloxiderivatilor ciclofosfazenici.

Incă din 1962 s-au făcut încercări pentru sinteza unor trimetilsiloxiderivați în seria ciclofosfazenică, pornind de la clorciclofosfazene și trialchilsilanoli.<sup>210</sup> Aceste încercări au eșuat. Primii trimetilsililesteri ciclofosfazenici au fost descriși de noi în 1976.<sup>193</sup>

Ei sînt ușor accesibili pornind de la P-oxo-fosfaze și trialchilclorsilani în condiții extrem de anhidre:

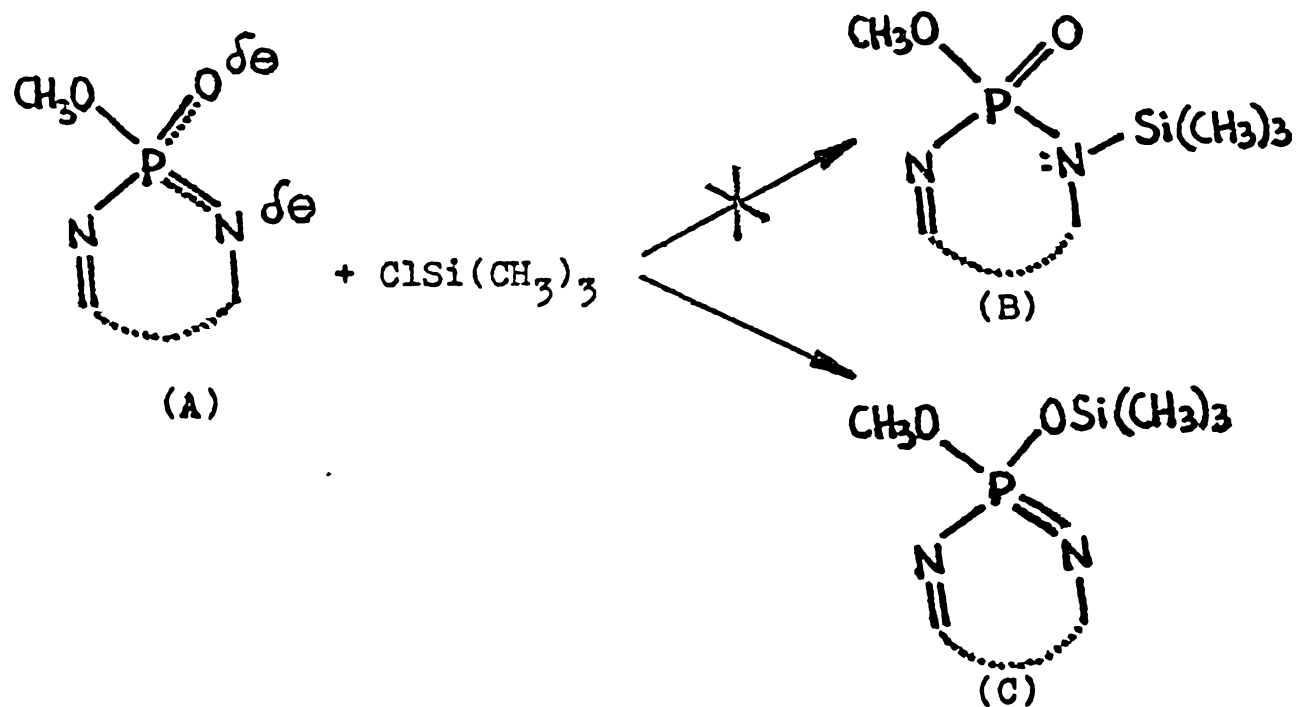


Analog, ei se pot obține și din speciile protonate corespunzătoare, în prezența unor amine terțiare, după metode cunoscute pentru trimetilsililarea unor acizi carboxilici.<sup>211, 212</sup>

Intreaga serie de produși hidrolizați a fost transformată în trimetilsiloxiderivați, prin reacție cu trimetilclorsilan și hexametildisilazan în eter etilic uscat pe sodiu. Acești derivați ridică probleme deosebite prin sensibilitatea lor extremă la umezeală. Ei au fost caracterizați prin spectre I.R., de masă și prin analiză elementară. Derivații sînt lichide limpezi, incolore, uleioase.

În principiu se pune problema, dacă gruparea trimetilsilil se leagă în aceste condiții la atomul de oxigen sau la atomul

de azot, deoarece s-a arătat mai sus, că alt electrophil, protonul, se leagă la azotul din inel.



Varianta (B) nu poate fi exclusă a priori, fiindcă se cunosc cicluri fosfazen-fosfazanice stabile, cu azotul alchilat.

Era de așteptat, ca spectrele I.R. să decidă care cale este urmată de reacție, deoarece (B) și (C) sînt structuri cu proprietăți I.R. foarte diferite. Faptul, că toți produșii prezintă în zona  $\nu_{P=N}$  o singură bandă, nestructurată, caracteristică mării de inel, este un argument decisiv în favoarea structurii (C). Formula (B) ar prezenta în acest domeniu un multiplet caracteristic, prin suprapunerea benzilor corespunzătoare unor vibrații P=N și P=O.

În tabelele 14. și 15. se prezintă rezultatele analitice referitoare la această serie de produși, fiind în concordanță cu structurile presupuse.

Tab.14. Rezultate analitice la metoxi-trimetilsiloxi-ciclofosfazene.

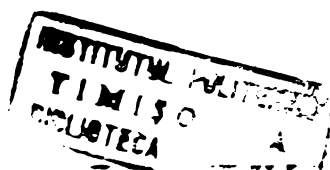
Nr. produs	Obținut din	Formula	Masa molec. calc./găsit	$\nu_{P=N}$ (cm <sup>-1</sup> )
XXIII	XIV	$N_3P_3(OMe)_5[OSi(Me)_3]$	379 / 379	1235
XXIV	XV	$N_3P_3(OMe)_4[OSi(Me)_3]_2$	437 / 437	1235
XXV	XVI	$N_3P_3(OMe)_3[OSi(Me)_3]_3$	495 / 495	1240
XXVI	XVII	$N_3P_3(OMe)_3[OSi(Me)_3]_3$	495 / 495	1240
XXVII	XVIII	$N_4P_4(OMe)_7[OSi(Me)_3]$	486 / 486	1330
XXVIII	XIX	$N_4P_4(OMe)_6[OSi(Me)_3]_2$	544 / 544	1330
XXIX	XX	$N_4P_4(OMe)_5[OSi(Me)_3]_3$	602 / 602	1335
XXX	XXI	$N_4P_4(OMe)_4[OSi(Me)_3]_4$	660 / 660	1335
XXXI	XXII	$N_4P_4(OMe)_4[OSi(Me)_3]_4$	660 / 660	1335

Observații:

1. Masele moleculare s-au determinat prin spectrometrie de masă, pe baza valorii m/e a ionului molecular.

2. In rubrica a doua a tabelii s-au trecut speciile, prin a căror reacție cu trimetilclorsilan s-a obținut seria de trimetilsiloxiderivați.

3. Perechile de produși (XXV)-(XXVI) și (XXX)-(XXXI) s-au obținut prin trimetilsililarea unor produse ciclice stereoizomere. Presupunem că trimetilsililarea are loc fără modificări de configurație și propunem pentru acești produși configurațiile



P-oxo-ciclofosfazenelor din care se obțin.

Tab.15. Rezultatele analizei elementare la metoxi-trimetil-siloxi-ciclofosfazene.

Nr. produs	C		H		N	
	găsit	calcul.	găsit	calcul.	găsit	calcul.
XXIII	25,25	25,33	6,20	6,33	10,98	11,09
XXIV	27,50	27,45	6,75	6,86	9,68	9,60
XXV	29,23	29,10	7,26	7,31	8,40	8,48
XXVI	29,31	29,10	7,09	7,31	8,34	8,48
XXVII	24,77	24,70	6,03	6,18	11,66	11,53
XXVIII	26,79	26,44	6,30	6,61	10,06	10,29
XXIX	28,00	27,92	7,00	6,97	9,41	9,30
XXX	29,02	29,10	7,38	7,28	8,53	8,48
XXXI	29,22	29,10	7,19	7,28	8,59	8,48

Spectrometria de masă s-a dovedit a fi o metodă foarte adecvată pentru studiul trimetilsiloxiderivaților. Acești compuși, cărora restul trimetilsilil le conferă o volatilitate accentuată, prezintă spectre de masă ușor interpretabile, cu abundențe mari ale ionului molecular, situație de altfel tipică pentru multe ciclofosfazene.

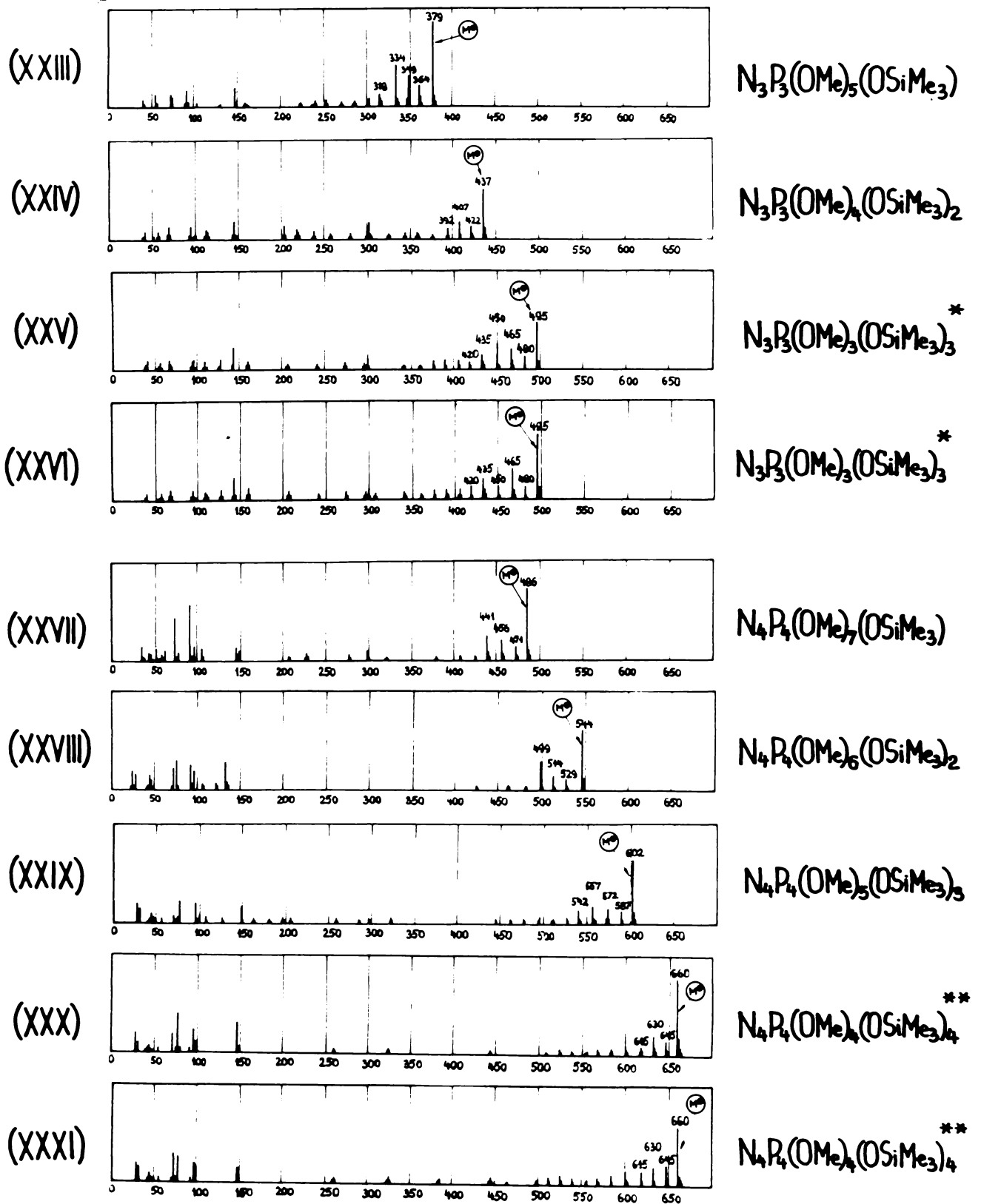
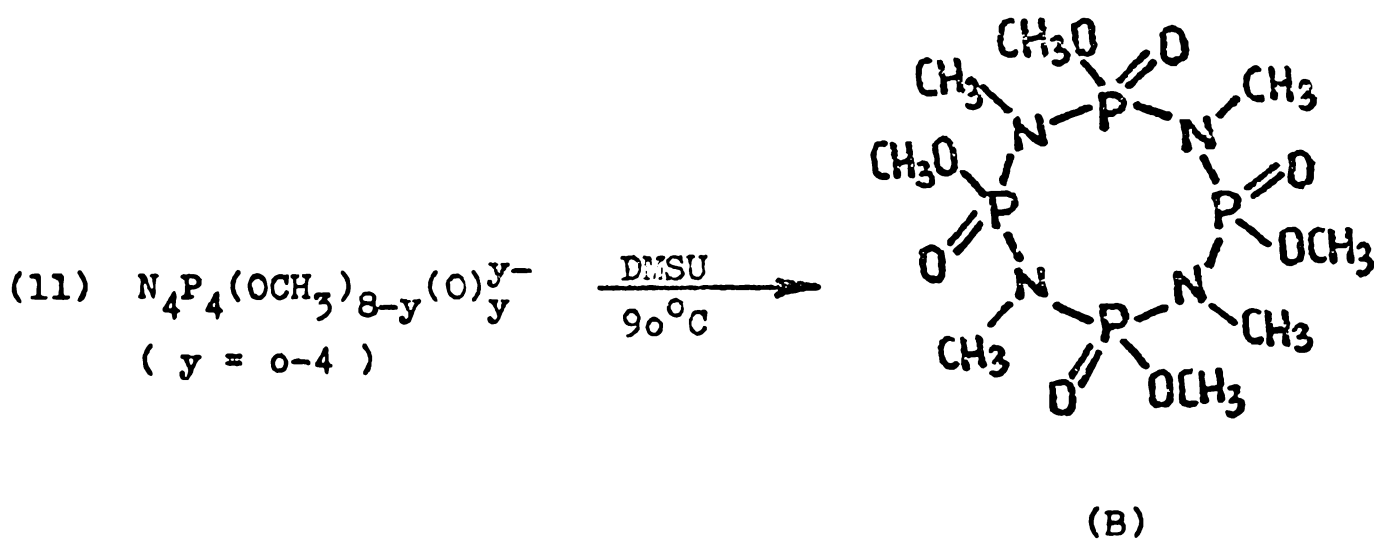
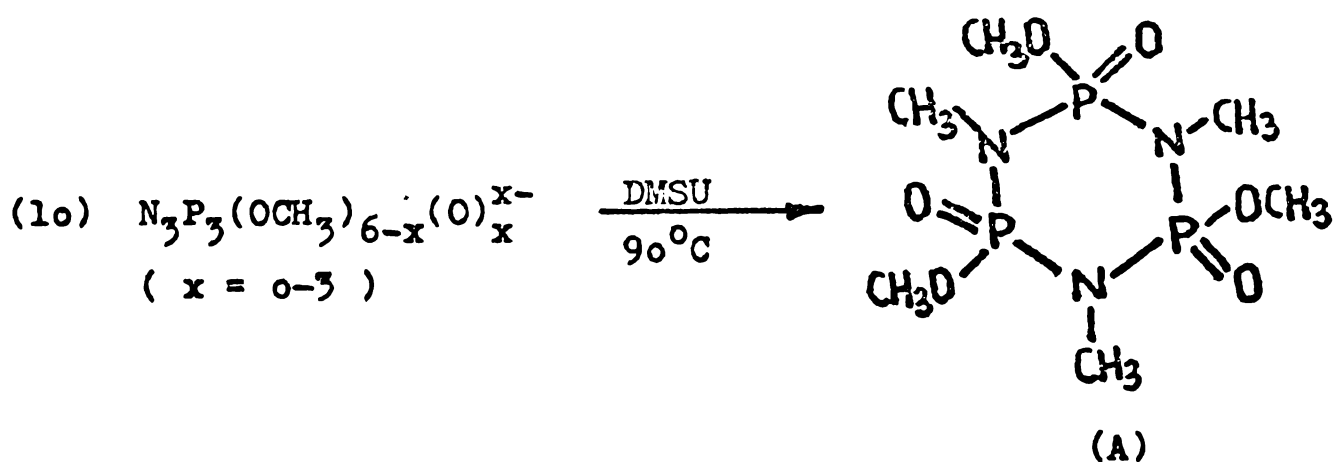


Fig.30. Spectrele de masă ale produșilor (XXIII)-(XXXI).

2.5.5. Reacții de metilare cu dimetilsulfat.

După cum arată schemele de reacție din paginile 41 și 42, produșii de hidroliză trec, prin metilare cu dimetilsulfat, în ciclo-(P-oxo-N-metilfosfazanii) corespunzători:

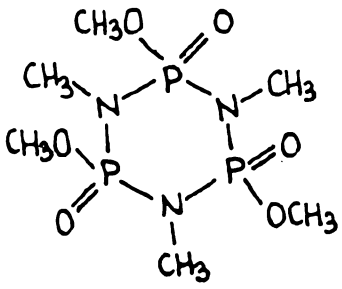
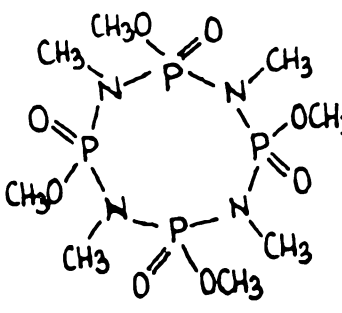


Acest lucru este valabil, după cum arată reacțiile (10) și (11), și la metoxi-ciclofosfazenele inițiale nehidrolizate, care suferă o transpoziție sub efectul catalitic al dimetilsulfatului, trecând în (A) respectiv în (B). În cazul produșilor hidrolizați are loc atât o metilare, cât și o transpoziție conducând în final la aceeași produși, fără ca cele două faze

să poată fi distinse.

In cazul particular al produșilor de pornire, nehidrolizați, este cunoscută o reacție de transpoziție la temperaturi înalte, care conduce la aceleași structuri (A) și (B).<sup>213-216</sup> In cazul nostru, temperatura la care are loc reacția este mult mai scăzută, prin efectul puternic alchilant al dimetilsulfatului. Chiar la 50°C, în 4 ore, reacția de transpoziție a  $[NP(OCH_3)_2]_n$ ,  $n = 3, 4$ , este practic terminată, conducând cu randament practic cantitativ la (A) respectiv (B). Comparativ, transpoziția termică, descrisă de SHAW, are loc la temperaturi în jur de 200°C, cu randamente mult mai mici.<sup>214</sup>

Tab.16. Caracterizarea produșilor de reacție cu dimetilsulfat.

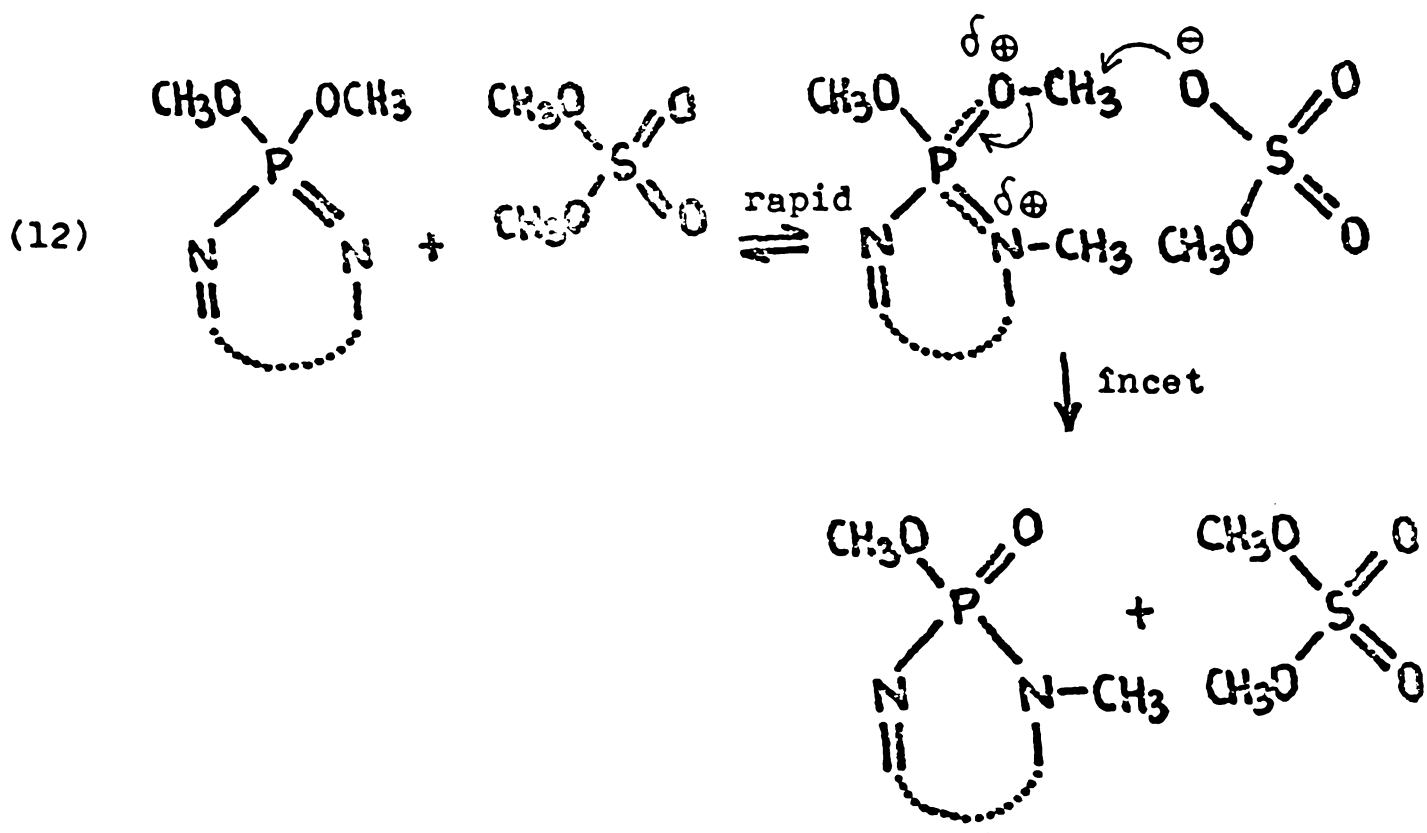
Formula	Punct de topire		$R_F$ <sup>1)</sup>	Masa molec. <sup>2)</sup>		$\nu_{P=O}$ <sup>3)</sup>	
	Lit.(214)	Găsit		Calc.	găsit	Liter.	găsit
	127-128 (°C)	126-128 (°C)	0,72	321	321	1250 cm <sup>-1</sup>	1250 cm <sup>-1</sup>
	235 (°C)	234-235 (°C)	0,63	428	428	1250 cm <sup>-1</sup>	1250 cm <sup>-1</sup>



Observații (la tab.16.)

- 1) Eluent: metanol p.a., plăci 4x9 cm, silicagel G CAMAG, vizualizare prin pulverizare cu sol. 1%  $\text{CoCl}_2$  în acetonă, încălzire.
- 2) Determinat prin spectrometrie de masă.
- 3) În soluție de  $\text{CCl}_4$ .

Pentru transpoziția termică, SHAW <sup>214</sup> a propus un mecanism intramolecular de atac nucleofil al azotului ciclic asupra carbonului grupei metil. În cazul nostru, propunem un mecanism bazat pe metilarea rapidă și reversibilă a azotului din ciclu, urmată de un atac nucleofil al anionului de monometilsulfat asupra atomului de carbon al grupei metil esterice.



2.5.6. Studii cinetice.

In literatura referitoare la ciclofosfazene au fost publicate puține studii cinetice. Cele mai importante sînt: Studiul reacției de schimb de clor al clorfosfazenelor ciclice cu ioni de clor marcați radioactiv, efectuat de SOWERBY <sup>217</sup>, reacții de aminoliză descrise de GOLDSCHMIDT și LICHT <sup>218-220</sup>, și reacții de hidroliză la perfluoralcoxi și ariloxiciclofosfazene, studiate de ALLCOCK și WALSH <sup>186-188</sup>. Există și un număr de rezultate cinetice mai vechi <sup>221-223</sup>, a căror interpretare este uneori problematică. <sup>218</sup>

In cazurile menționate s-a propus un mecanism de substituție nucleofilă bimoleculară la atomul de fosfor, SN2(P).

In cazurile, cînd s-a investigat comparativ ciclul trimer cu ciclul tetramer, s-a observat o creștere de 2-15 ori a vitezei de reacție la ciclul de opt atomi în comparație cu cel de șase atomi. (v. tab.17.)

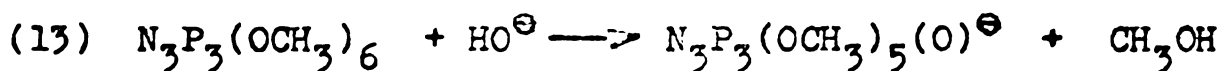
Tab.17. Raportul de reactivitate al ciclului tetramer și trimer la reacții de SN2(P); (date din literatură)

Ciclofosfazena (n = 3, 4)	Agent nucleofil	Temp. (°C)	$\frac{k_{\text{tetramer}}}{k_{\text{trimer}}}$	Literatura
$(\text{NPCl}_2)_n$	$\text{Cl}^\ominus$	35	16,5	217
$[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_n$	$\text{HO}^\ominus$	80	2	188
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$	$\text{HO}^\ominus$	80	9	187
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{C}_3\text{F}_7)_2]_n$	$\text{HO}^\ominus$	80	3	187

Valorile reprezentative ale raportului de reactivități din tabelul 17. variază între limite largi. Factori sterici, solvatarea și diferențe între agentul nucleofil și gruparea dezlocuită cauzează dispersia însemnată a valorilor, păstrându-se, totuși, o reactivitate superioară a inelului de opt atomi în toate cazurile cunoscute. Si din diverse studii preparative se cunoaște acest aspect caracteristic. 224-227

Acest efect a fost interpretat de diverși autori ca expresie a flexibilității superioare a inelului de opt atomi, care ușurează parcurgerea transformărilor conformaționale în procesul de substituție. 187,188,217,222

Prima treaptă a reacțiilor de hidroliză de la pag. 39, (1) și (2), sînt adecvate unui studiu cinetic, deoarece produșii inițiali pot fi determinați cu precizie în mediul de reacție prin gaz-cromatografie. Reacția se oprește în general la



prima specie anionică ciclică la temperaturi de pînă la 80°C, necesitînd condiții mai drastice (100°-110°C) pentru reacție în continuare.

Studiind aceste două reacții, (13) și (14), s-a constatat, că în mod neașteptat, ciclul de șase atomi reacționează de aproximativ 5 ori mai rapid decît ciclul de opt atomi în soluții alcoolico-apoase sau apoase de hidroxizi alcalini. Acest

fapt corespunde unui raport de reactivități, definit conform tabelului 17. de 0,2. Observăm deci o inversare a reactivității relative a celor două inele de mărime diferită, în comparație cu cazurile cunoscute pînă acum.

În același timp, se constată și o scădere dramatică a vitezei de hidroliză de la  $N_3P_3(OCH_3)_6$  la  $N_3P_3(OCH_2CH_3)_6$ . La  $80^\circ C$ , etoxiderivatul reacționează de 200 de ori mai lent decît metoxiderivatul în soluții etanolic-apoase de KOH (1 n).

Analizînd factorii, care influențează raportul de reactivitate între ciclul de șase și de opt atomi, este foarte concludentă discuția parametrilor de activare. În primul rînd, este cunoscut faptul, că în cele mai multe cazuri inelul de opt atomi, tetramer, este mai bazic decît cel trimer analog substituit.<sup>189,190</sup> Corespunzător, întîlnim la reacții de tip  $SN_2(P)$  la inelul tetramer entalpii de activare superioare.<sup>187,188</sup>

Acest factor în sine ar produce o scădere a reactivității inelului tetramer în comparație cu trimerul, ceea ce se află în contradicție cu rezultatele experimentale. În același timp însă entropia de activare este însemnat mai negativă la ciclul trimer<sup>187,188</sup> și acest efect entropic supracompensează efectul entalpic, rezultînd în final reactivitatea mai înaltă a tetramerului. Efectul entropic pare a fi expresia libertății conformaționale mai mari a inelului de opt atomi, adică a flexibilității lui superioare, cunoscute.

Rezultatele cinetice obținute pentru reacțiile (13) și (14) se prezintă în fig.31. și tabelul 18.

Constantele de viteză pseudomonmoleculare s-au determinat pentru ambii esteri la cîte trei temperaturi, la 70,75 și 80°C, urmărind reacțiile pînă la conversii de 80% în cel puțin 12 puncte, în soluții apoase 1-normale de KOH, hidroxidul alcalin fiind în foarte mare exces față de componenta fosfaze- nică.

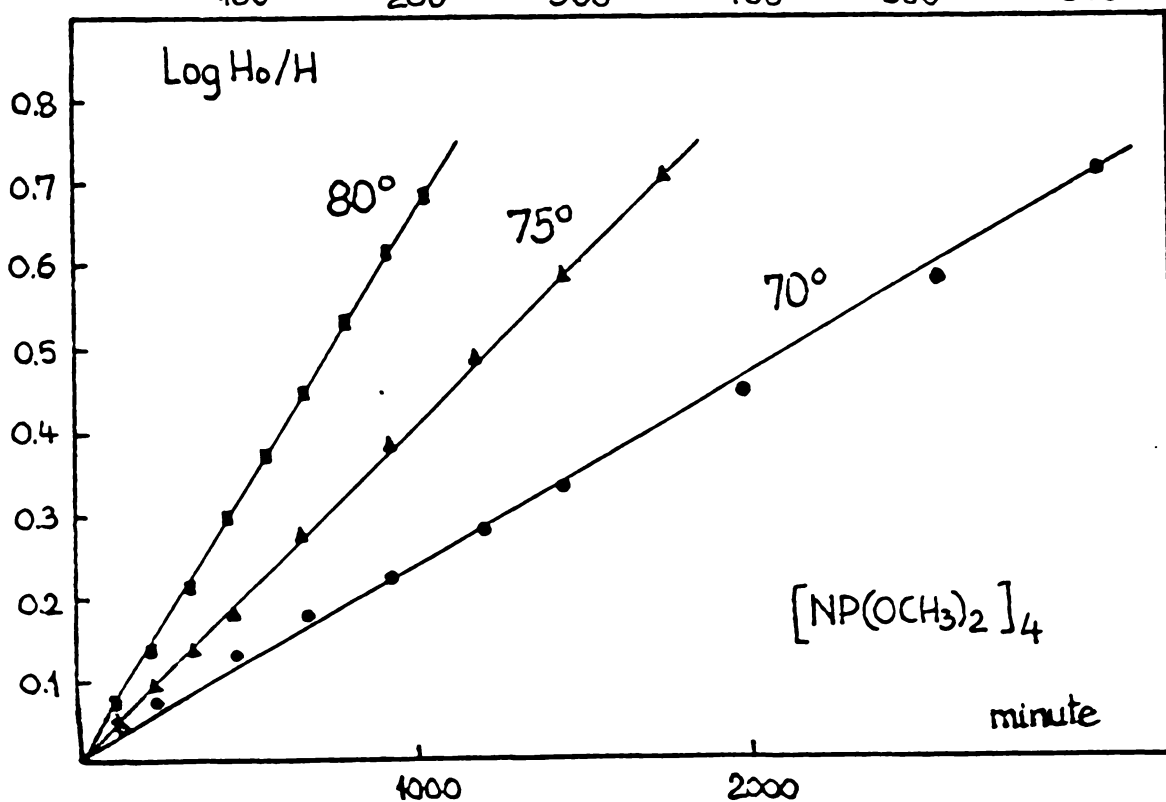
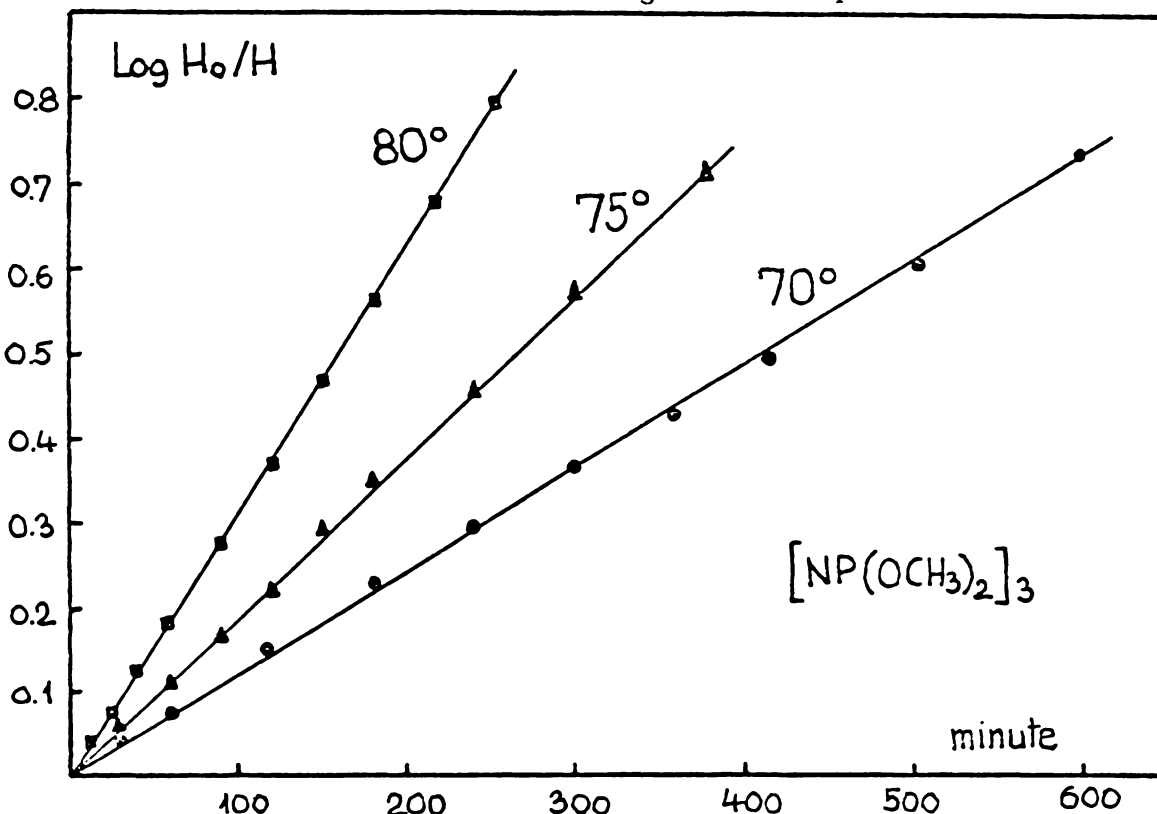


Fig.31. Rezultate cinetice. ( $H_0, H$  = înălțimi de pic gaz-cromat.)

Tab.18. Constantele de viteză pseudomonomoleculare la hidroliza alcalină a metoxiciclofosfazenelor.

Metoxi- ciclofosfazena	Temperatura (°C)	Conversia (%)	Constanta de viteză pseudomonomoleculară (sec <sup>-1</sup> )
$N_3P_3(OCH_3)_6$	70,0	82	$0,466 \times 10^{-4}$
	75,0	80	$0,732 \times 10^{-4}$
	80,0	84	$1,198 \times 10^{-4}$
$N_4P_4(OCH_3)_8$	70,0	82	$0,905 \times 10^{-5}$
	75,0	81	$1,499 \times 10^{-5}$
	80,0	79	$2,495 \times 10^{-5}$

Tab.19. Parametrii de activare la hidroliza alcalină a metoxiciclofosfazenelor.

Metoxi- ciclofosfazena	Condiții de reacție	$\Delta H^\ddagger$ (Kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (cal/mol·grad)
$N_3P_3(OCH_3)_6$	KOH apos ln	$22,0 \pm 0,6$	$-14,1 \pm 2$
$N_4P_4(OCH_3)_8$	KOH apos ln	$23,7 \pm 0,6$	$-12,5 \pm 2$

Studiul cinetic s-a efectuat cu concentrații foarte mici de metilesteri (cca. 0,2%) în soluții apoase relativ concentrate de hidroxid de potasiu. De aceea, cineticile urmează un ordin riguros întâi, reacțiile fiind "pseudomonomoleculare". Efectuând hidrolizele la diferite concentrații de hidroxid alcalin (cu păstrarea tăriei ionice prin adaosuri adecvate de azotat de potasiu), rezultă o dependență lineară și de concentrația KOH, ceea ce confirmă o cinetică globală de ordinul doi:

$$-\frac{d(\text{ester})}{dt} = k^{\text{II}} (\text{ester})(\text{OH}^{\ominus}) = k^{\text{PI}} (\text{ester})$$

unde  $k^{\text{II}}$  este constanta de viteză reală de ordinul doi, iar  $k^{\text{PI}}$  este constanta de viteză "pseudomonomoleculară". <sup>254</sup>

Tab.20. Constantele de viteză la diferite concentrații de KOH, la 80°C.

Concentrația KOH (moli/l)	( sec <sup>-1</sup> ) Constante de viteză pseudomonomolec.	
	N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub>
0,25	0,275 x 10 <sup>-4</sup>	0,600 x 10 <sup>-5</sup>
0,50	0,570 x 10 <sup>-4</sup>	1,212 x 10 <sup>-5</sup>
0,75	0,869 x 10 <sup>-4</sup>	1,850 x 10 <sup>-5</sup>
1,00	1,198 x 10 <sup>-4</sup>	2,495 x 10 <sup>-5</sup>

Observație: Tăria ionică a mediului de hidroliză s-a menținut constantă prin adaosuri de KNO<sub>3</sub>.

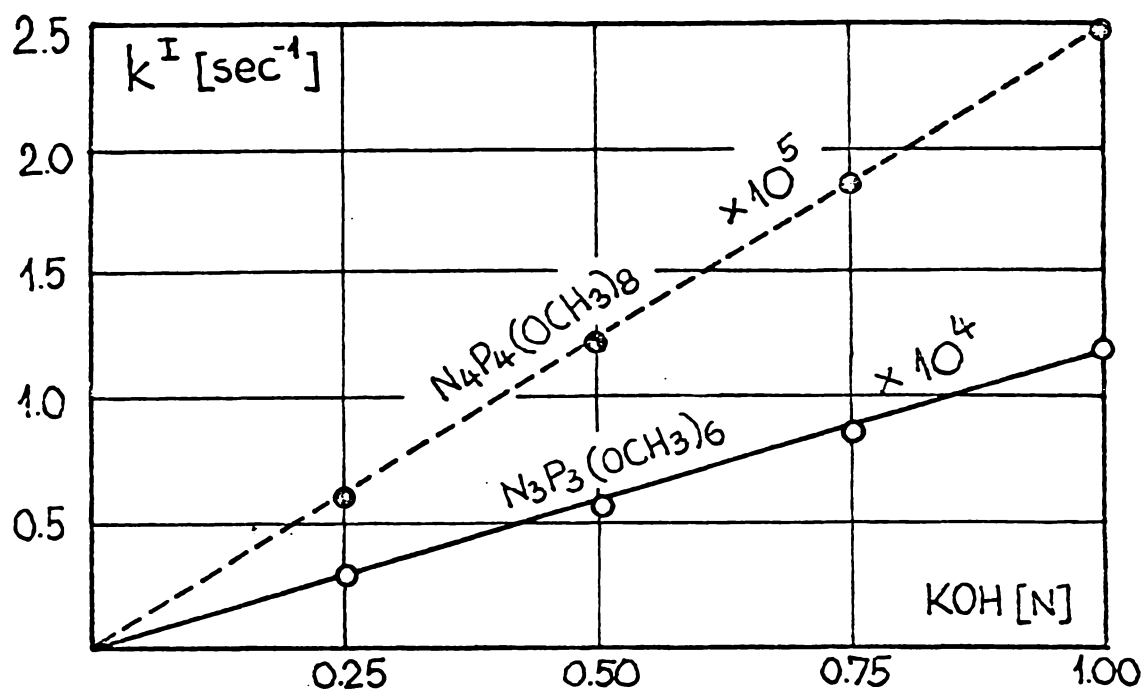
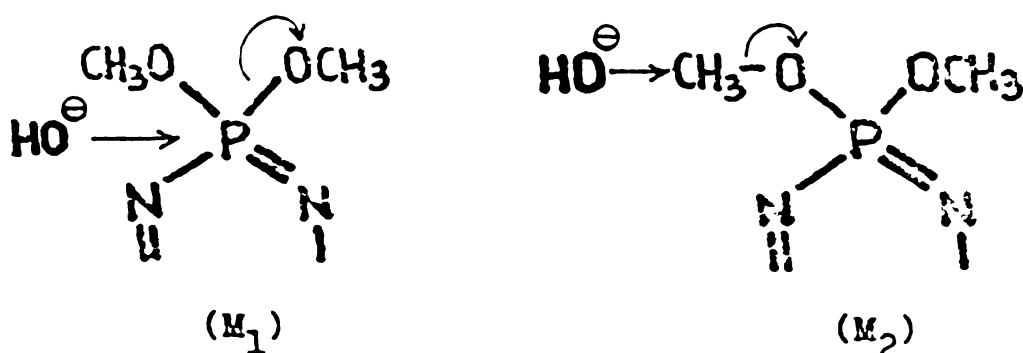


Fig.32. Dependența constantelor de viteză la hidroliza metoxi-ciclofosfazenelor, de concentrația hidroxidului alcalin.

Entalpia de activare mai mare la ciclul tetramer (v.tab.19. reflectă faptul, că agentul nucleofil atacă în acest caz o moleculă mai bazică. Acest aspect influențează în acest caz decisiv raportul de reactivitate. După cum se vede, raportul entropiilor de activare nu mai este suficient pentru a supracompensa efectul entalpic. În principiu, atacul ionului de hidroxil poate avea loc fie la atomul de fosfor din ciclu, fie la atomul de carbon  $\alpha$ :

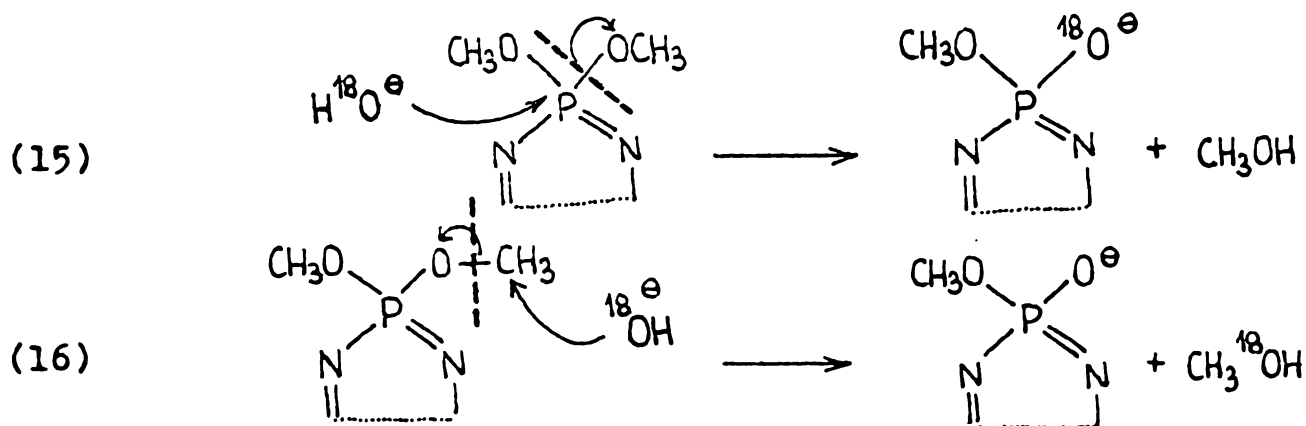




După cum reiese din literatură <sup>187,188,217,222</sup>, la un atac nucleofil asupra atomului de fosfor, prin SN<sub>2</sub>(P), s-ar evidenția flexibilitatea mai înaltă a ciclului tetramer, ceea ce s-ar reflecta într-un efect entropic mai puternic, decisiv asupra reactivității relative.

Mecanismul prin atac nucleofil asupra atomului de carbon al grupei metil, (M<sub>2</sub>), concordă mai bine cu valorile parametrilor de activare și cu inversarea observată a reactivității relative a ciclului trimer și tetramer. Deci mecanismul (M<sub>2</sub>) este compatibil cu rezultatele cinetice, concordând și cu scăderea dramatică a vitezei de hidroliză de la metilesteri la etilesteri.

Această ipoteză asupra mecanismului s-a confirmat prin studii de hidroliză în apă marcată cu <sup>18</sup>O. La hidroliză în acest mediu prin cele două mecanisme s-ar forma:



Investigația, efectuată cu apă marcată cu 10% H<sub>2</sub><sup>18</sup>O, a condus la metanol conținând cca.10% <sup>18</sup>O și produs de hidroliză fosfazenic fără <sup>18</sup>O. Hidroliza s-a realizat în fiole închise, analizând metanolul rezultat și izolat prin condensare capilară, prin spectrometrie de masă. Produsul hidrolizat s-a trimetilsili-

lat și s-a analizat deasemenea prin spectrometrie de masă. (fig.33 și fig.34.)

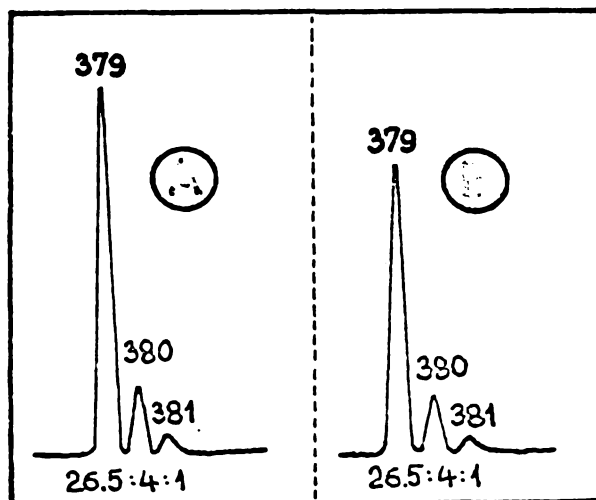


Fig.33. Ioni moleculari din spectrele de masă ale produsului de hidroliză trimetilsililat,  $N_3P_3(OCH_3)_5[OSi(CH_3)_3]$  la hidroliză în  $H_2O$  (A) și  $H_2^{18}O$  (10%) (B).

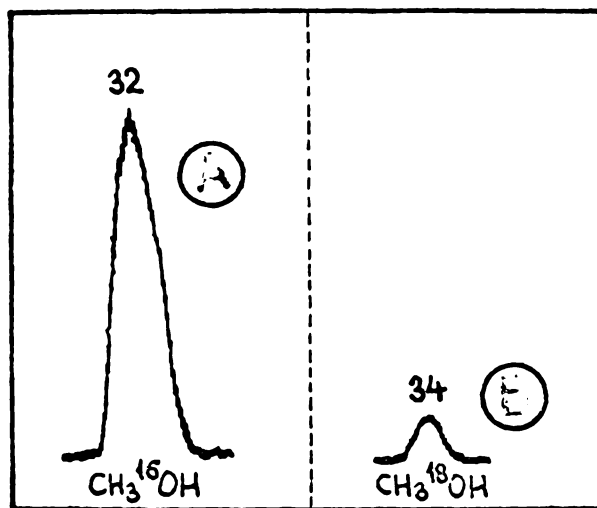


Fig.34. Ioni moleculari  $CH_3^{16}OH$  și  $CH_3^{18}OH$  din spectrul de masă de înaltă rezoluție a metanolului obținut la hidroliza metoxicilofosfazenelor în  $H_2^{18}O$  (10%).

Studiul hidrolizei în apă marcată cu  $^{18}\text{O}$  constituie un argument decisiv în favoarea mecanismului ( $M_2$ ), avînd loc rupe-rea unei legături carbon-oxigen și nu fosfor-oxigen.

S-a determinat experimental și efectul izotopic secundar de solvent, efectuînd hidroliza comparativ și în apă grea, la  $80^\circ\text{C}$ , în soluție 1-normală de KOH. (v. tabelul 21.)

Tab.21. - Efectul izotopic secundar de solvent la hidroliza metoxi-ciclofosfazenelor.

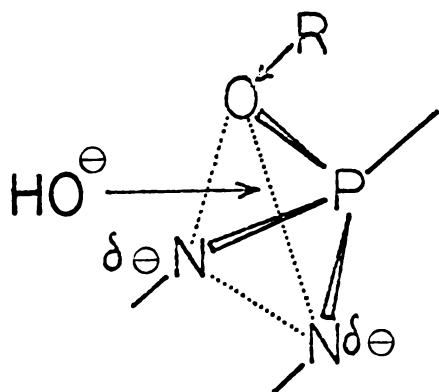
Compusul	Temperatura	$k_{\text{D}_2\text{O}}$	$k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$	Obs.
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OCH}_3)_6$	$80^\circ\text{C}$	$1,393 \times 10^{-4}$	0,860	sol.KOH (1 n)
$\text{N}_4\text{P}_4(\text{OCH}_3)_8$	$80^\circ\text{C}$	$2,900 \times 10^{-5}$	0,860	sol.KOH (1 n)

Valoarea efectului izotopic de solvent 0,860 concordă bine cu valori experimentale și calculate teoretic  $^{228,229}$ , pentru  $\text{SN}_2$  la atomul de carbon saturat. Bineînțeles că acest efect nu poate decide singur asupra valabilității unui mecanism. Coroborat însă cu celelalte rezultate se conturează însă clar, că mecanismul hidrolizei studiate constă în atacul ionului hidroxil asupra carbonului grupei metoxi.

Propunem și pentru următoarele trepte ale hidrolizei același mecanism, deoarece ciclul, devenind anionic, reduce posibilitatea unui atac nucleofil asupra atomului de fosfor.

Presupunem, că desfășurarea hidrolizei metoxi-ciclofosfazenelor după mecanismul arătat se datorează următoarelor motive:

1. Bazicitatea deosebit de mare a alcoxiciiclofosfazenelor în comparație cu clorfosfazenele, perfluoralcoxifosfazenele, etc.<sup>189-192</sup> La acești produși, diverse reacții de substituție nucleofilă (inclusiv hidroliza) au loc printr-un mecanism  $SN_2(P)$ , unde nucleofilul atacă o față a tetraedrului format de substituenții adiacenți la atomul de fosfor din ciclu:



Ori, la alcoxifosfazene acest atac este îngreunat de sarcini negative parțiale, care ecranează centrul electrolil.<sup>230</sup>

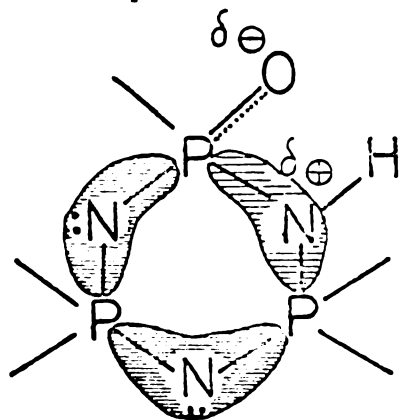
2. Susceptibilitatea deosebită a grupării metil esterice de a fi atacată nucleofil, prin condiții sterice favorabile și prin caracterul parțial de legătură multiplă al legăturii P-O, care pozitivează gruparea metil și mărește densitatea de electroni la atomul de fosfor.



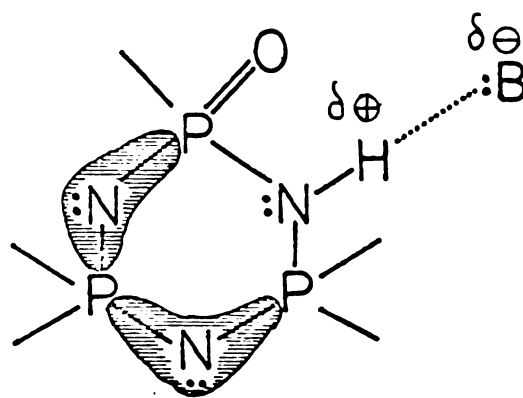
## 2.6. STUDIUL ASOCIERII PRIN LEGATURI DE HIDROGEN A UNOR P-OXO-N-HIDROGEN-CICLOFOSFAZENE.

Clasa P-oxo-N-hidrogen-ciclofosfazenele constituie o serie cu un număr de trăsături interesante. Studiile în I.R. și R.M.N. reprezintă argumente în favoarea faptului, că protonul este legat de un atom de azot din ciclu, adiacent grupei fosforilice.<sup>186-188</sup> Nu s-a putut pune în evidență tautomerul "hidroxifosfazenic", cu protonul la oxigen.<sup>184</sup>

În legătură cu banda de vibrație N-H în acești compuși (v.tab.10.) se remarcă o deplasare extrem de accentuată spre numere de undă mici, în domeniul  $2600-2700\text{ cm}^{-1}$ . SHAW și FITZSIMMONS<sup>184</sup> consideră, că această deplasare ar fi cauzată de donarea perechii de electroni neparticipante a azotului în



SHAW și FITZSIMMONS<sup>184</sup>  
(1967)



ALLCOCK și WALSH<sup>187</sup>  
(1972)

orbitali 3d de simetrie compatibilă ai fosforului, generând o "insulă Dewar" stabilizantă. (Tendință de "aromatizare") Astfel,

azotul ar fi puternic pozitivat, efectul fiind o deplasare a  $\nu_{\text{N-H}}$  de ordinul celei observate la azotul cuaternar.<sup>184</sup>

După ALLCOCK și WALSH, deplasarea s-ar datora unor legături puternice de hidrogen. În opinia noastră, situația reală poate fi cel mai bine descrisă, combinând cele două explicații. Donarea parțială a perechii de electroni către fosfor polarizează legătura N-H, făcând-o capabilă de a stabili legături de hidrogen intermoleculare puternice. Aceste punți de proton la rândul lor polarizează respectiv slăbesc și mai mult legătura N-H, favorizând delocalizarea "insulară" a perechii de electroni ai azotului.

Cu privire la seria de produși (XIV)-(XXII), investigațiile noastre au arătat, că (XIV) și (XVIII) prezintă în soluție benzenică prin crioscopie mase moleculare duble față de cele

Tab.22. Masa moleculară a produșilor (XIV) și (XXII), determinată prin diverse metode.

Produs nr.	Formula	Masa moleculară			
		teoret.	spectr. masă	crioscop. în C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	
				0,04 m	0,08 m
(XIV)	N <sub>3</sub> (H)P <sub>3</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> O	307	307	600±20	620±15
(XVIII)	N <sub>4</sub> (H)P <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>7</sub> O	414	414	800±20	830±20

determinate prin spectrometrie de masă respectiv calculate teo-

retic.(v. tab.22.) Aceasta a condus la presupunerea, în solvenți nepolari, a unor asociații preponderent dimere, legate prin câte două punți de proton. Studiul de față se referă la investi-

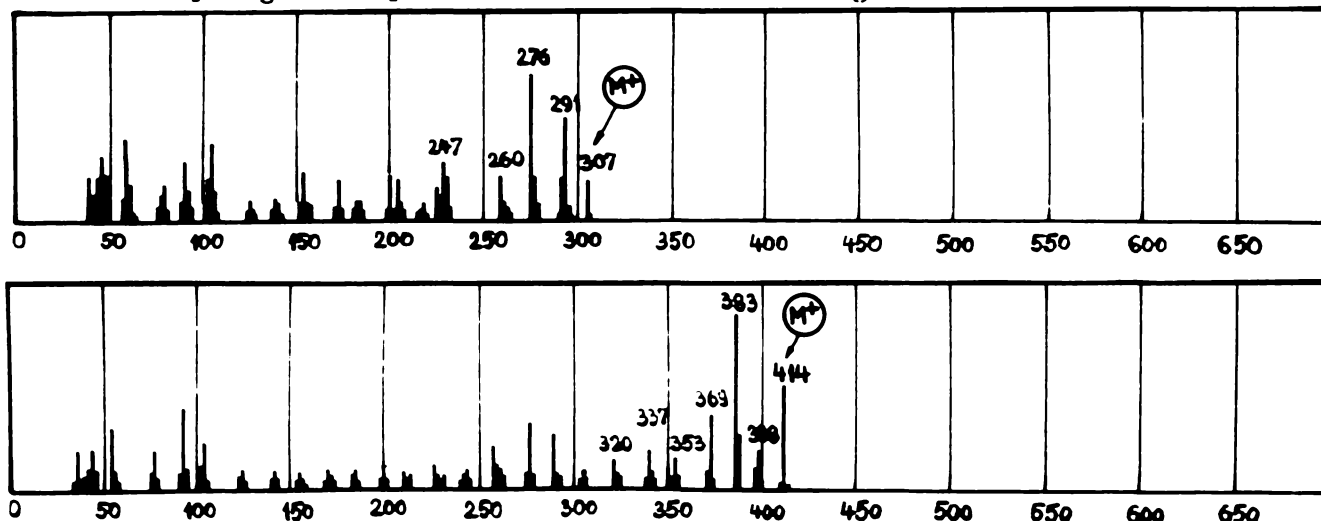


Fig.35. Spectrele de masă ale produșilor (XIV) și (XVIII).

gația spectrofotometrică în I.R. a asocierii în soluție a acestor derivați.

Legăturile de proton în chimia fosforului sînt în general mai puternice decît în cazul analogilor carboxilici <sup>232</sup>. Numeroși acizi ai fosforului sînt puternic asociați <sup>233-237</sup>. Și în cazul unor amide ale acizilor fosforului s-au pus în evidență legături de hidrogen intense, care se manifestă prin deplasări puternice ale benzii de vibrație N-H, <sup>238,239</sup> banda corespunzătoare N-H neasociat putîndu-se pune în evidență prin diluție progresivă în solvenți nepolari. <sup>239</sup>

În cazul compușilor (XIV) și (XVIII), nici o diluție la 0,0005 moli/litru în CCl<sub>4</sub> (limita de detecție în condițiile investigației) nu duce la o disociere apreciabilă a asociatului ipotetic, astfel ca în spectrul I.R. nu apare o bandă nouă, atribuibilă N-H neasociat. S-a tras de aici concluzia, că în

cazurile studiate legăturile de hidrogen sînt deosebit de puternice, și o disociere a asociațiilor moleculare va avea loc doar în solvenți capabili să solvateze moleculele monomere, în speță să solvateze selectiv gruparea fosforilică. Incercări în cloroform au confirmat această presupunere. Spectrele I.R. ale compușilor (XIV) și (XVIII) în cloroform prezintă, pe lîngă banda atribuită lui N-H asociat și o bandă, care s-a atribuit lui N-H neasociat, a cărei pondere crește cu diluție progresivă.<sup>193</sup>

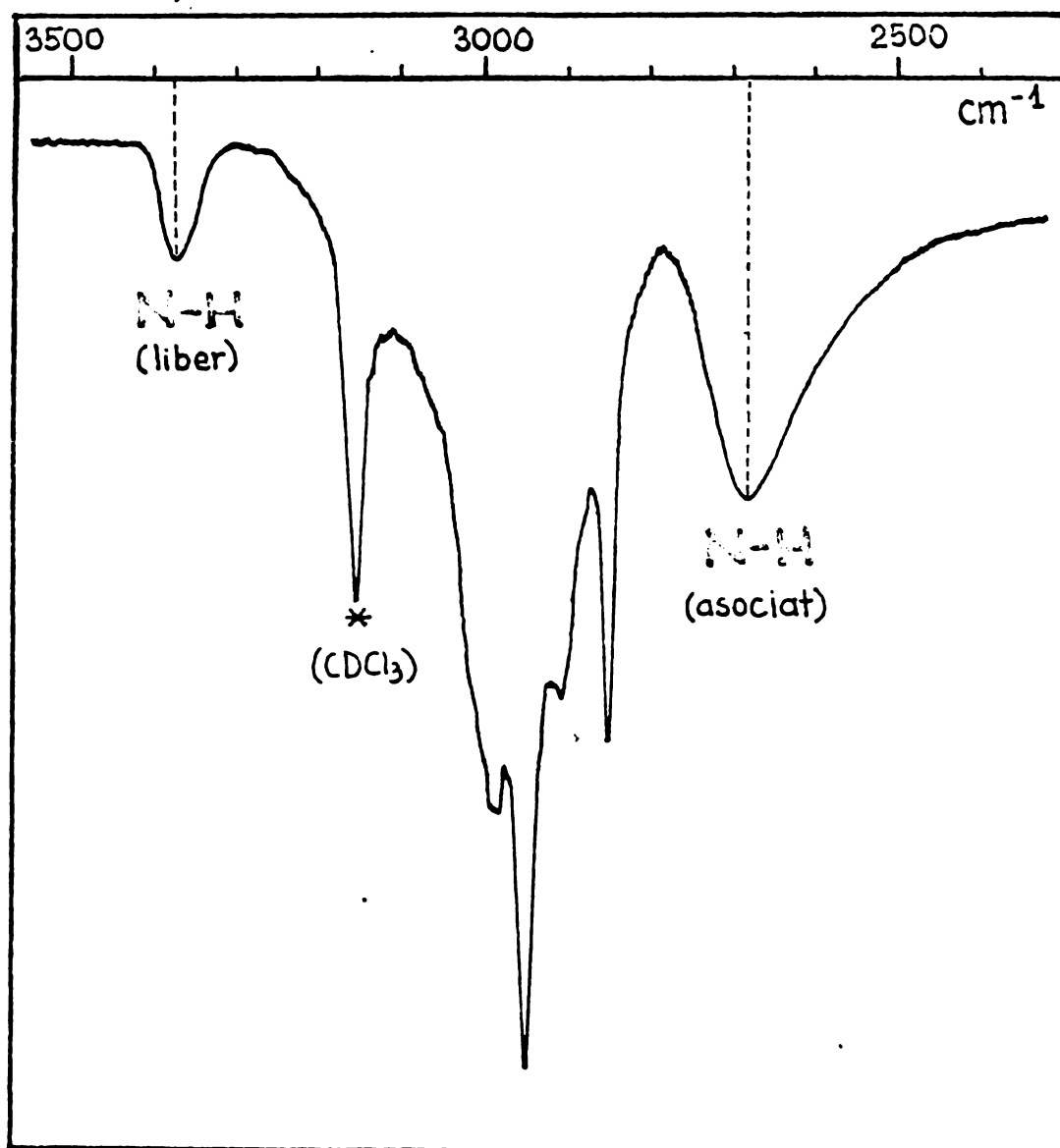


Fig.36. Fragment din spectrul I.R. al (XVIII) în  $\text{CDCl}_3$  (0,05 m,  $37,5^\circ\text{C}$ )



Fiindcă cloroformul prezintă el însuși benzi de absorbție în zona respectivă, s-a utilizat ca solvent cu succes deuterochloroformul, care permite evaluări cantitative precise. (v.fig.36.) S-a dovedit întii experimental, că deuterochloroformul nu schimbă deuteriul cu produșii (XIV) și (XVIII),<sup>243</sup> în condițiile

Tab.23. Benzile caracteristice ale vibrației N-H asociate și neasociate, în deuterochloroform, a (XIV) și (XVIII).

Compus nr.	Formula	Banda de vibrație (cm <sup>-1</sup> )	
		N-H asociat	N-H liber
XIV	N <sub>3</sub> (H)P <sub>3</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> O	2660	3365
XVIII	N <sub>4</sub> (H)P <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>7</sub> O	2680	3375

temperaturii și duratei determinărilor spectroscopice.

Forma relativ îngustă a benzii N-H asociat indică o stare de legătură uniformă a hidrogenului din gruparea N-H imidică, în concordanță cu o presupusă dimerizare. Rezultatele experimentale confirmă existența unui echilibru de dimerizare în deuterochloroform, în condițiile experimentale. (22,5-52,5°C, soluții între 0,1 și 0,01 moli/litru).

Concentrațiile speciilor asociate și neasociate s-au determinat, pornind de la intensitățile integrate ale semnalelor I.R. Valorile concentrațiilor rezultă indirect, folosindu-se următo-

rea metodă de calcul:

$$c_S = c_M + 2 c_D \quad \text{unde}$$

$c_S$  este concentrația de substanță calculată din cantitatea cântărită, masa moleculară și volumul soluției;

$c_M, c_D$  sînt concentrațiile molare de monomer și dimer.

$$c_S = k_M S_M + 2 k_D S_D \quad \text{unde}$$

$S_M, S_D$  sînt semnalele I.R. pentru banda de asociat și neasociat

$k_M, k_D$  sînt factori, care înmulțiți cu semnalele dau concentrațiile molare.

$$\frac{c_S}{S_M} = 2 \frac{S_D}{S_M} k_D + k_M$$

Reprezentarea grafică a lui  $c_S/S_M$  în funcție de  $S_D/S_M$  dă o dreaptă, din care rezultă valorile  $k_D$  și  $k_M$ . (v.tab.24.)

Tab.24. Exemplificarea modului de calcul.((XVIII) la 37,5°C;)

$c_S$ (moli/l)	$S_M$	$S_D$	$c_S/S_M$	$S_D/S_M$
0,100	9,3	40,8	0,01075	4,387
0,080	8,4	31,9	0,00952	3,798
0,060	7,0	23,0	0,00857	3,328
0,040	5,5	14,0	0,00727	2,545
0,020	3,6	6,0	0,00555	1,666
0,010	2,3	2,4	0,00435	1,043

Din datele tabelului 24. rezultă reprezentarea grafică din figura 37.:

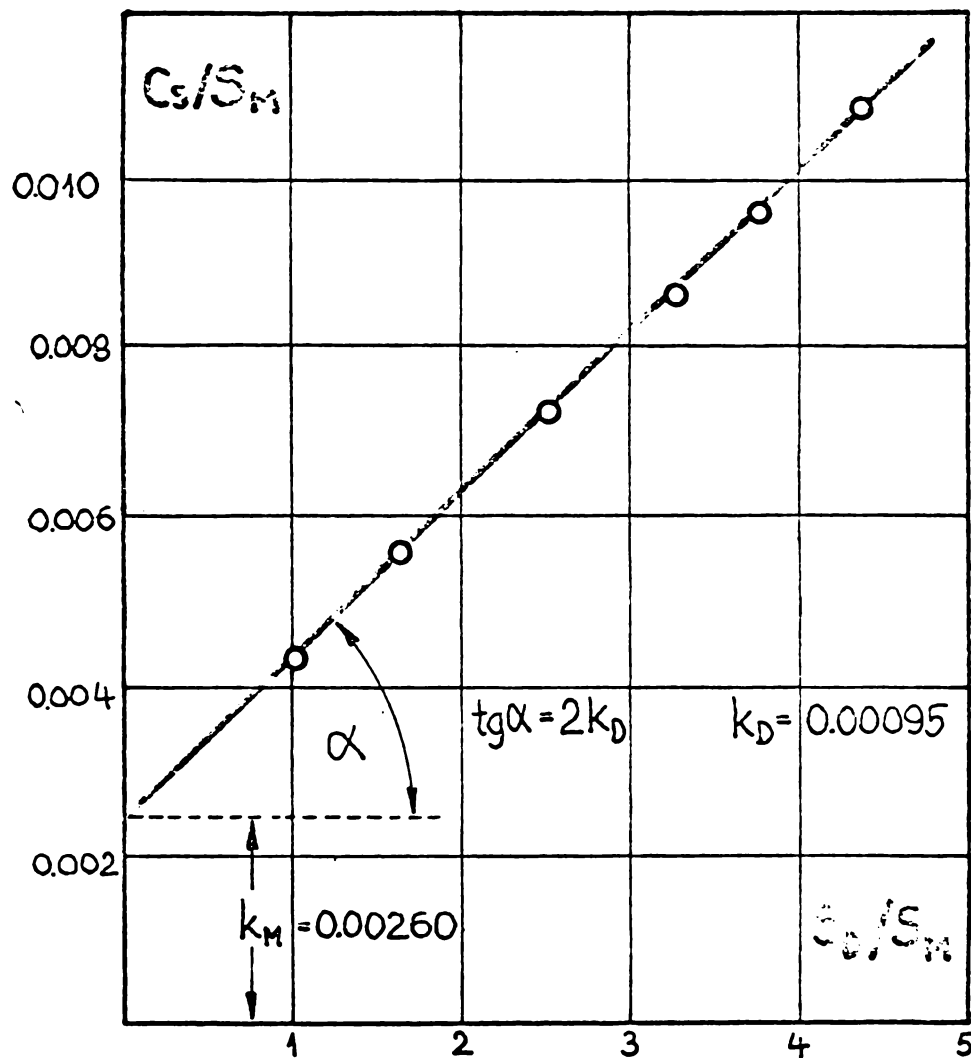
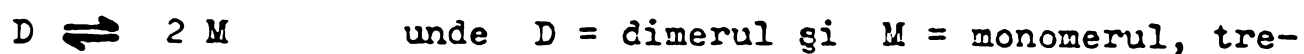


Fig.37. Reprezentarea grafică a  $c_S/S_M$  în funcție de  $S_D/S_M$ . Valorile sînt luate din tabelul 24.

Presupunînd, conform ipotezei de dimerizare, că:



buie, ca valorile concentrațiilor să satisfacă relația:

$$\frac{c_M^2}{c_D} = K ; \quad \text{sau} \quad \frac{k_M^2}{k_D} \cdot \frac{S_M^2}{S_D} = K ;$$

unde notăm cu:

$$k = \frac{k_M^2}{k_D}, \quad \text{și cu} \quad K^* = \frac{S_M^2}{S_D};$$

Rezultă pentru (XVIII) la 37,5°C în deuterocloroform:

Tab.25. Calculul constantei de echilibru la dimerizare.  
(XVIII), la 37,5°C.)

$c_S$ (moli/l)	$S_M$	$S_D$	$K^* = \frac{S_M^2}{S_D}$	$K = k K^* \quad 1)$
0,100	9,3	40,8	2,12	15,10
0,080	8,4	31,9	2,21	15,73
0,060	7,0	23,0	2,13	15,18
0,040	5,5	14,0	2,16	15,40
0,020	3,6	6,0	2,16	15,40
0,010	2,3	2,4	2,20	15,68

<sup>1)</sup> k s-a calculat cu valorile din fig.37., avînd valoarea de 7,12.

Valorile medii ale constantelor de echilibru sînt cuprinse în tabelul 26.

Tab.26. Valorile medii ale constantelor de echilibru.

Compusul	Constanta de disociere a dimerului		
	22,5°C	37,5°C	52,5°C
(XIV)	1,51	2,53	4,41
(XVIII)	9,97	15,41	24,78

Entalpiile de disociere rezultă din fig.38. (v.tab.27.)

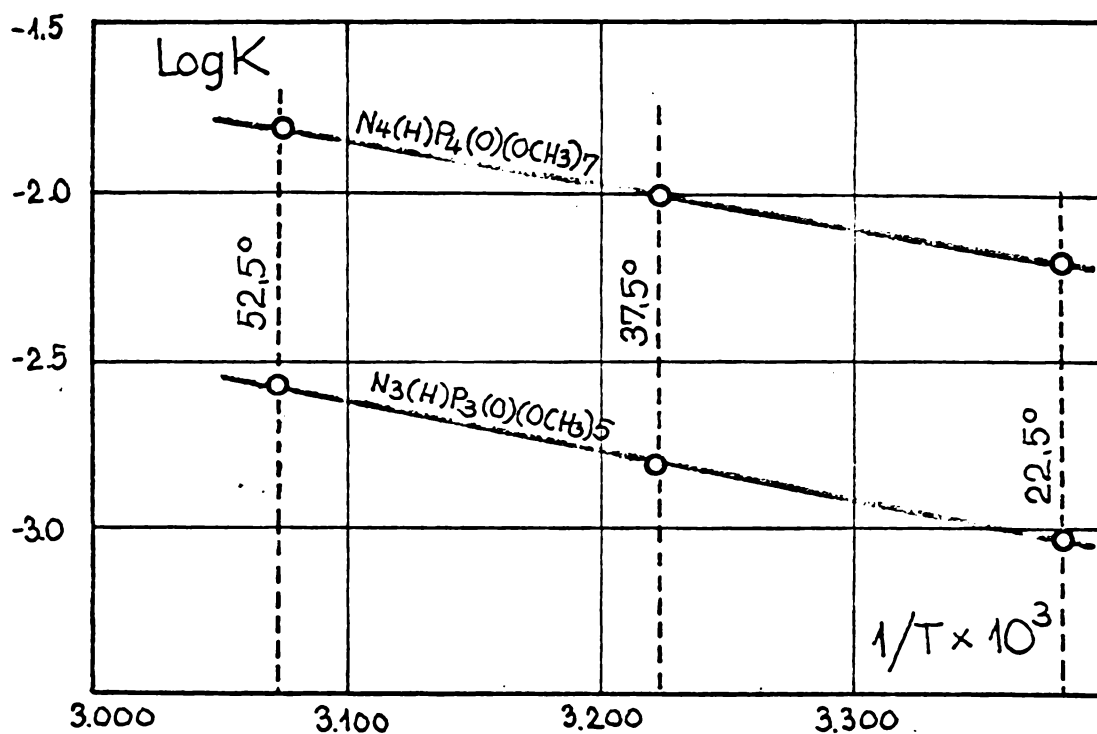


Fig.38. Reprezentarea log K în funcție de 1/T pentru determinarea entalpiilor de disociere a dimerilor în cloroform.

Tab.27. Entalpiile de disociere a dimerilor în deuterochloroform

Compusul	Entalpia de disociere a dimerului (Kcal/mol)
(XIV)	6,80 ± 0,40
(XVIII)	5,80 ± 0,40

După cum s-a arătat la pag.50., protonul imidic în produșii (XIV)-(XXII) are un pronunțat caracter acid.<sup>193</sup> (XIV) este mai acid decât (XVIII) cu aproximativ o unitate pK<sub>a</sub>. Aciditatea

protonului imidic este o expresie a polarizării legăturii N-H. Aciditatea mai mare a lui (XIV) ar fi deci expresia unei polarizări mai accentuate. Legătura de proton poate fi descrisă cu bună aproximație ca interacțiune dipol-dipol.<sup>240</sup> Din acest motiv este firesc, ca entalpia de disociere să fie mai mare la (XIV) și constantele de disociere să fie mai mici la acest produs.

În ansamblu, situația mai este influențată și de efecte de solvatare și de efecte sterice, care diferențiază întrucâtva ciclul trimer de cel tetramer.

Semnificative sînt valorile entalpiilor de disociere. Ele corespund ca mărime entalpiilor de disociere ale dimerilor acizilor carboxilici inferiori în soluții nepolare,<sup>240</sup> și a unor amide ciclice,<sup>241</sup> constituind un argument pentru existența a două legături de hidrogen în dimer.

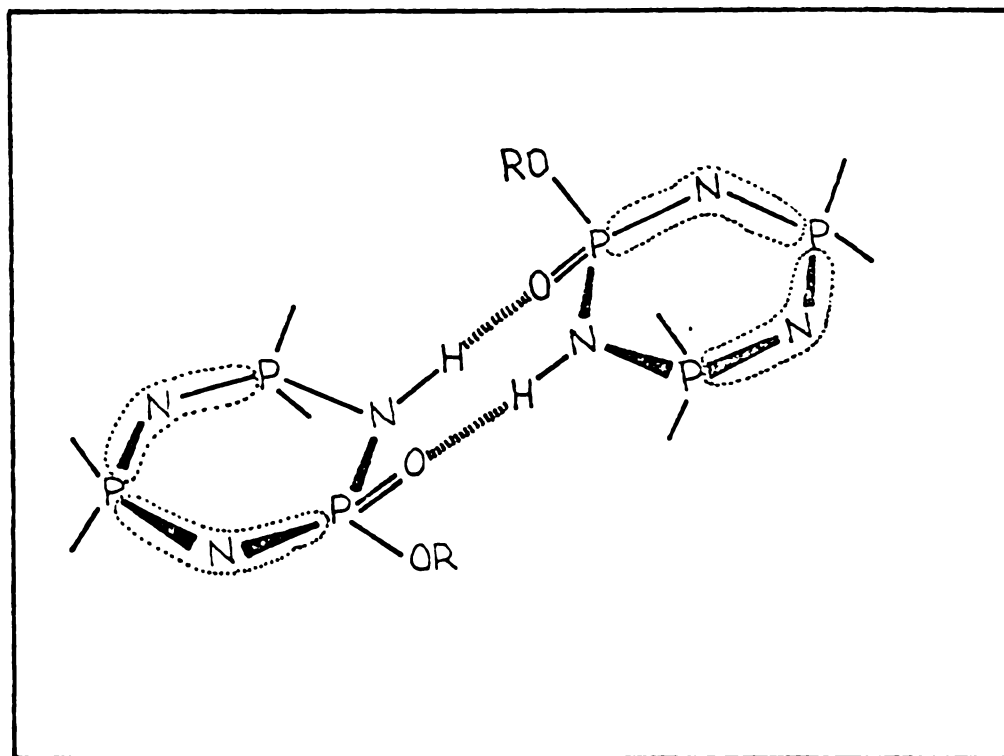


Fig. 39. Imaginea spațială a conformației propuse pentru dimerul format, (XIV).

Si factorii sterici par să favorizeze formarea unor legături de hidrogen puternice între două molecule ciclice. Pornind de la studii de difracție de raze X, efectuate la unele combinații ciclice comparabile <sup>242</sup>, se poate presupune o conformație aproape coplanară a secvenței de inel -P(O)-N(H)-, unghiul între P=O și N-H fiind foarte mic în conformația "cis".

Astfel, propunem pentru dimerii descriși o conformație plauzibilă, reprezentată în fig.29., în care inelele se dispun aproximativ paralel, și interacțiunea prin legăturile de hidrogen este cea mai puternică.<sup>243</sup>

## 2.7. CIAN-ALCHILESTERII CICLOFOSFAZENICI.

Reacția clorciclofosfazenelor cu alcooli a condus la un număr însemnat de derivați, cu aplicații interesante. În investigația de față, s-a încercat o esterificare cu cian-alcanoli în diferite condiții. Dată fiind sensibilitatea la reacții secundare și la polimerizare a cian-alcanolilor inferiori, s-a lucrat în condiții cât mai blânde.

S-a pornit de la  $(\text{NPCl}_2)_3$  și de la  $(\text{NPCl}_2)_4$  încercând o esterificare cu glicolonitril ( $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ ) și cu etilencianhidrină ( $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ ). S-au investigat atât esterificări exhaustive cât și parțiale respectiv mixte, cu alți alcooli alifatici lineari. Tabelul 28. prezintă rezultatele încercărilor de esterificare exhaustivă.

Tab.28. Încercări de esterificare cu cian-alcanoli.

Metoda de esterificare	Reactanți		Reacția	Produsi izolați
	Clorfosfaza	Cian-alcanolul		
Sodare alcool, reacție la temperaturi joase în THF.	$(\text{NPCl}_2)_3$	$\text{HOCH}_2\text{CN}$	R.secund.	struct.amidice
		$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	descomp.	-
	$(\text{NPCl}_2)_4$	$\text{HOCH}_2\text{CN}$	R.secund.	struct.amidice
		$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	descomp.	-



Tab.28. (continuare)

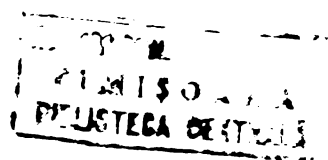
Reacția cu clor- fosfazena la temp. joase în mediu de piridină anhidră	$(\text{NPCl}_2)_3$	$\text{HOCH}_2\text{CN}$ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	polimer. esterif.	- (XXXII)
	$(\text{NPCl}_2)_4$	$\text{HOCH}_2\text{CN}$ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	polimer. esterif.	- (XXXIII)

Se observă, că numai varianta cu piridină, pornind de la etilencianhidrina a condus la produși de esterificare bine definiți. (Tab.28.) Ei sînt prezentați în tabelul 29.

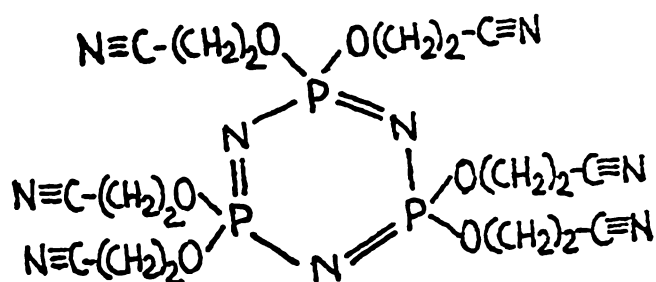
Tab.29. 2-cian-etoxi-ciclofosfazenele obținute. Rezultate analitice.

Compus nr.	Randa- ment	$R_F^{1)}$	$n_D^{20}$	Analiza elementară				calcul găsit
				C %	H %	P %	Cl %	
(XXXII) <sup>2)</sup>	69 %	0,47	1,5040	38,9	4,33	16,75	0,0	
				38,62	4,15	16,72	0,0	
(XXXIII) <sup>3)</sup>	78 %	0,57	1,5150	38,9	4,33	16,75	0,0	
				38,69	4,20	16,65	0,0	

<sup>1)</sup> Eluent:  $\text{CH}_3\text{CH}/\text{CHCl}_3 = 1/1$ , plăci 4x9 cm, silicagel G/CAMAG; vizualizare: v.tab.6.

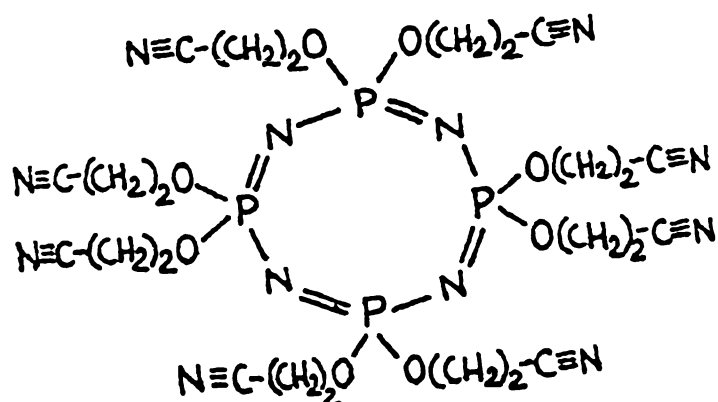


2,



(XXXII)

3,



(XXXIII)

Viteza de reacție a cloriciđofosfazenelor cu cian-alcoolii studiați fiind mică, și folosirea unui exces mare de cian-alcool fiind dezavantajoasă prin formarea unor produși secundari poli-meri, greu de separat de produsul principal, soluția adoptată final constă în reacția componentei clorfosfazenice cu un exces mic de cian-alcool, folosind durate de reacție de ordinul câtorva zeci de ore la temperatura ambiantă. În aceste condiții are loc o substituție exhaustivă a atomilor de clor. (v. tab. 29.)

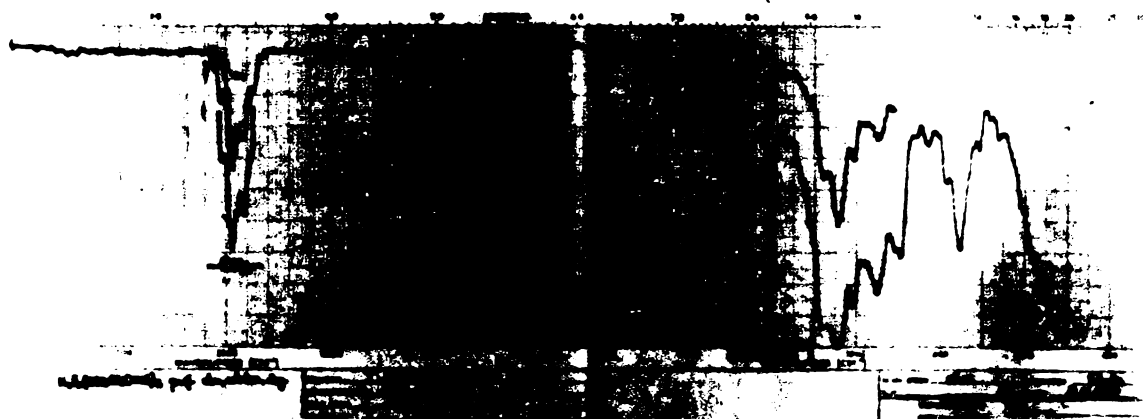


Fig. 40. Spectrul I.R. în film lichid al produsului (XXXII).

Spectrele I.R. confirmă structura presupusă a produșilor, dovedind clar conservarea structurii ciclice la esterificare, prin existența benzii de la  $1240\text{ cm}^{-1}$  la ciclul cu șase, și la  $1320\text{ cm}^{-1}$  la ciclul cu opt atomi. Banda puternică corespunzătoare grupării cian și alte benzi tipice constituie dovezi structurale concludente. (Fig.40. și 41.)

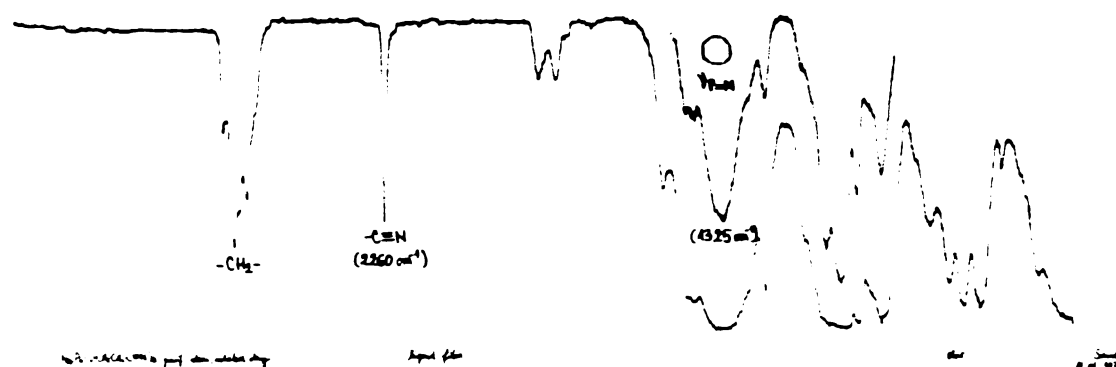


Fig.41. Spectrul I.R. în film lichid al produsului (XXXIII).

Produșii (XXXII) și (XXXIII) sînt lichide uleioase, incolore, extrem de polare, solubile numai în apă, alcooli inferiori și cloroform. Au o tensiune de vapori foarte scăzută.

Acești derivați au fost studiați referitor la comportarea lor termică, prin termogravimetrie, și referitor la comportarea lor hidrolitică, constatîndu-se o serie de caracteristici înțersante.

### 2.6.1. Studiul descompunerii termice a 2-cian-etoxi-ciclofosfazenelor.

Un studiu termogravimetric al pirolizei produşilor (XXXII) şi (XXXIII) a condus la următoarele constatări: Produşii puri se descompun peste 200°

într-un proces exoterm, pierzînd în jur de 56 % din greutate.

Fig.42. prezintă piroliza lui (XXXIII), în creuzet de platină, în atmosferă de gaz inert.

Analiza termogravimetrică diferenţială realizează transformări chimice în regim neizoterm, permiţînd evaluarea unor procese de piroliză în intervale largi de temperatură. În cazul produşilor studiaţi, curbele G şi DTA (fig.42.) indică un singur proces

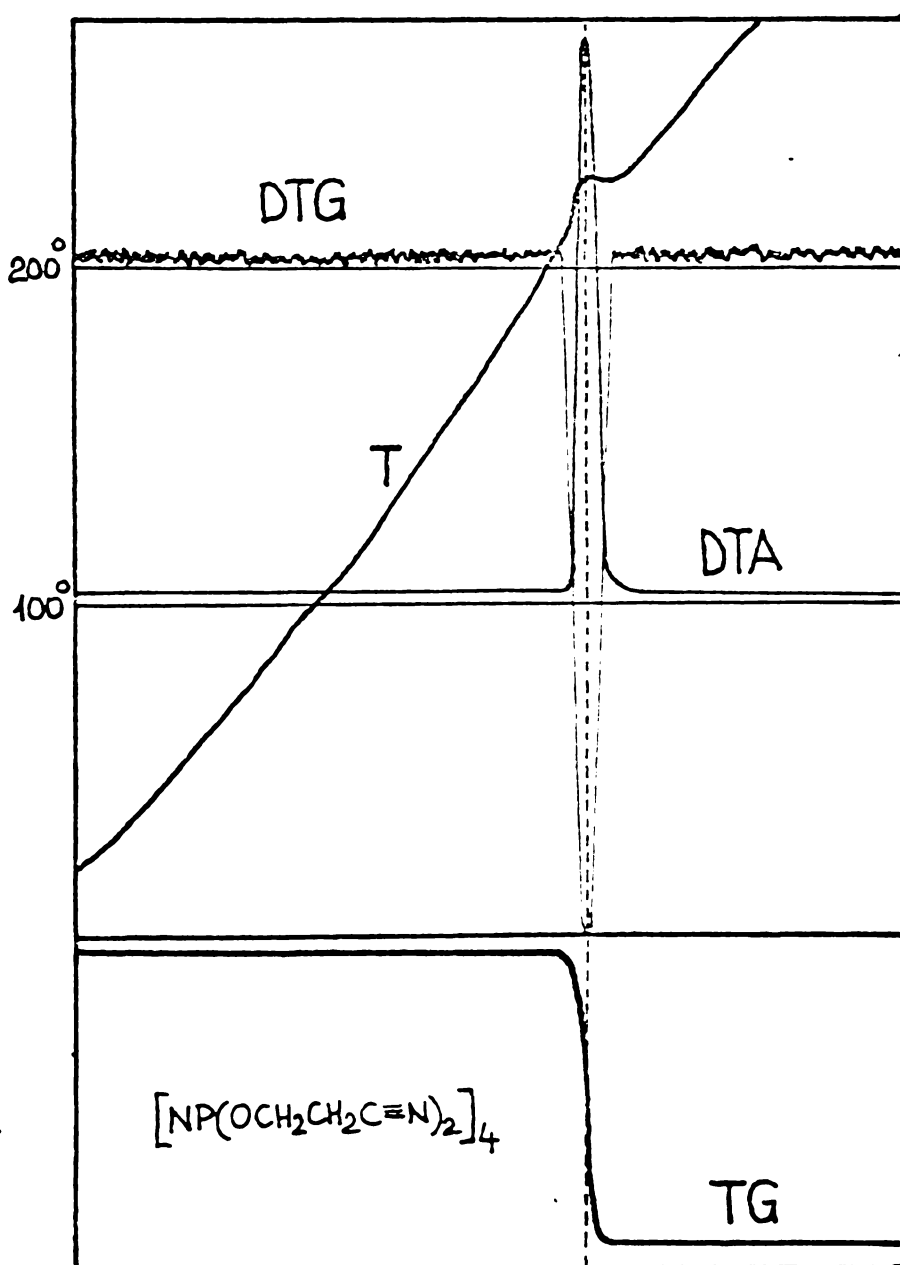


Fig.42. Piroliza lui (XXXIII).

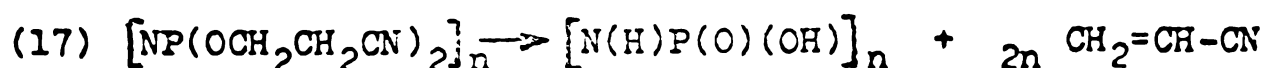
exoterm, în intervalul de temperatură 18-300°C. Determiările s-au efectuat la un derivatograf de tip Paulik-Paulik-Erdey (MOM).

Tab.30. prezintă principalele concluzii, la care s-a ajuns.

Tab.30. Rezultatele analizei termale diferențiale la (XXXII) și (XXXIII).

Compus nr.	Domeniul de temp.	Viteza de încălzire	Greutate (mg)		Pierdere (%)	Picul curbei DTA
			inițial	final		
(XXXII)	18-300°C	6°C/minut	137	57	58,5	220°C
(XXXIII)	18-300°C	6°C/minut	167	77	54,0	220°C

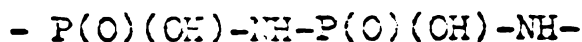
Pornind de la constatarea, că în decursul acestei transformări exoterme se pierde în medie cca. 56 % din greutatea probei în ambele cazuri, s-a luat în discuție următoarea reacție de piroliză posibilă:



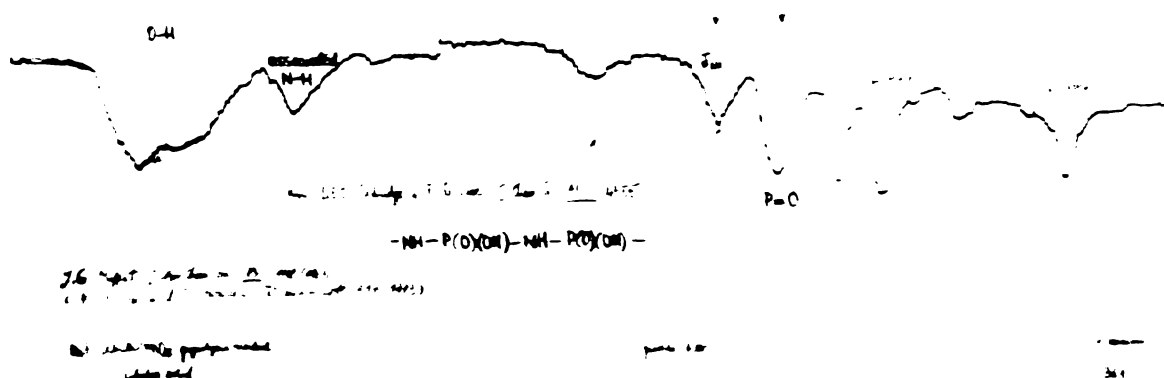
La această reacție pierderea teoretică prin eliminare de acrilonitril este de 56 %. Pentru verificarea ipotezei de mai sus s-a realizat piroliza produșilor (XXXII) și (XXXIII) în fiole închise, la 200°C (baie de ulei siliconic) captând produși volatili for-

mați prin condensare capilară. S-a pornit de la câte 200 mg produs inițial și s-a colectat în ambele cazuri un distilat limpede, incolor, în cantitate de peste 90 mg în 15 minute. Analiza distilatelor și a reziduiilor confirmă ipoteza exprimată prin reacția (17).

Spectroscopia în I.R. și gaz-cromatografia arată, că fracția volatilă este formată din acrilonitril de peste 95 %. Rezi- diul solid, insolubil în solvenți organici, solubil în alcalii, s-a dovedit a fi acid fosfomic polimer. Spectrul I.R. confirmă structura:



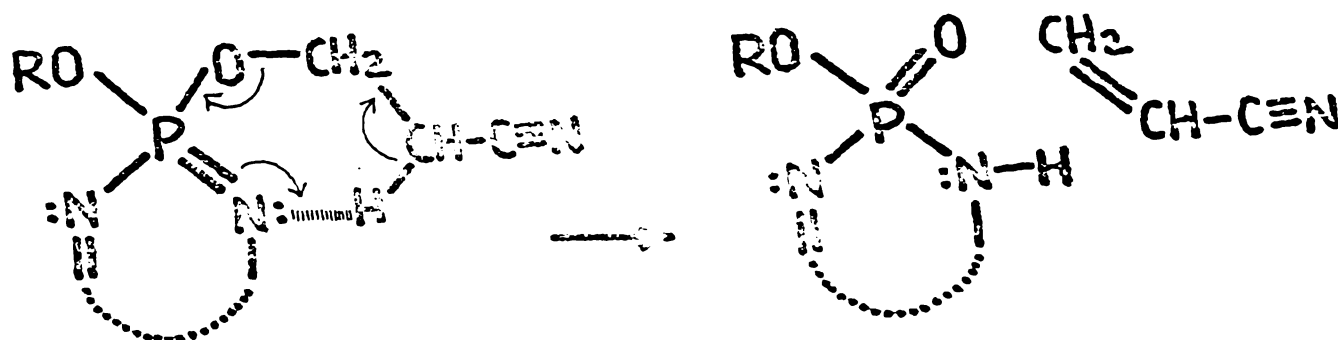
prin existența benzilor  $\nu_{OH}$ ,  $\nu_{NH}$  asociat,  $\nu_s$  PNHP,  $\nu_{as}$  PNHP și  $\nu_{P=O}$ . 246,247



**Fig.43.** Spectrul I.R. în pastilă KBr a produsului de piroliză solid obținut din (XXXIII) la 200°C.

Scindarea decesebit de netă, cu randament practic cantitativ a produșilor studiați, după reacția (17), pune problema mecanis- mului prin care are loc acest proces. Se cunosc din literatură procese de eliminare a acrilonitrilului din esteri 2-cian-etilici în cataliză bazică.<sup>248-250</sup> În cazul esterilor studiați, propunem

un mecanism de eliminare intramolecular, bazat pe caracterul pronunțat bazic al azotului din ciclul fosfazenic.<sup>189,190</sup>



Presupunem, că azotul din ciclu interacționează prin electronii neparticipanți cu un proton acid din poziție  $\alpha$  față de grupa cian, realizând o stare de tranziție ciclică de șase atomi, favorizată steric.

Pentru a verifica această ipoteză, s-a determinat ordinul de reacție față de componenta fosfazenică prin metoda "vitezei inițiale".<sup>251</sup> Realizând piroliza produsului (XXXIII) în etilen-glicol (solvent cu punct de fierbere înalt, în care (XXXIII) este solubil), la trei concentrații diferite, s-a stabilit printr-o metodă grafică faptul, că reacția prezintă o cinetică de ordinul întâi. Astfel se exclude o posibilă reacție de eliminare catalizată intermolecular.

Aplicarea metodei "vitezei inițiale" a fost necesară prin faptul, că reacția implică mai multe faze succesive de eliminare, cu viteze diferite.

Tabelul 31. prezintă rezultatele cinetice obținute cu ajutorul figurii 44.

Urmărirea reacției s-a făcut prin analiza gaz-cromatografică a amestecului de reacție, determinând acrilonitrilul format prin piroliză.

Tab.31. Rezultate cinetice la piroliza (XXXIII) în etilen-glicol la 190°C.

n	Concentr. init.prod. (XXXIII) $c_{no}$	Timp de contact (sec)	CH <sub>2</sub> CHCN format (moli/l) 1)	Viteza <sup>2)</sup> inițială (moli/sec) $v_{no}$	Log $v_{no}/v_{10}$	Log $c_{no}/c_{10}$
1	0,025	60	0,075	$0,639 \cdot 10^{-3}$	0,000	0,000
		120	0,140			
		180	0,207			
2	0,050	60	0,155	$1,320 \cdot 10^{-3}$	0,316	0,301
		120	0,300			
		180	0,435			
3	0,100	60	0,300	$2,590 \cdot 10^{-3}$	0,590	0,602
		120	0,587			
		180	0,865			

1) Determinările s-au făcut gaz-cromatografic.

2) Valorile rezultă din figura 44.

Prin construirea unor tangente în originea curbelor din fig.44, se obțin valorile vitezei "inițiale" a reacției de piroliză.



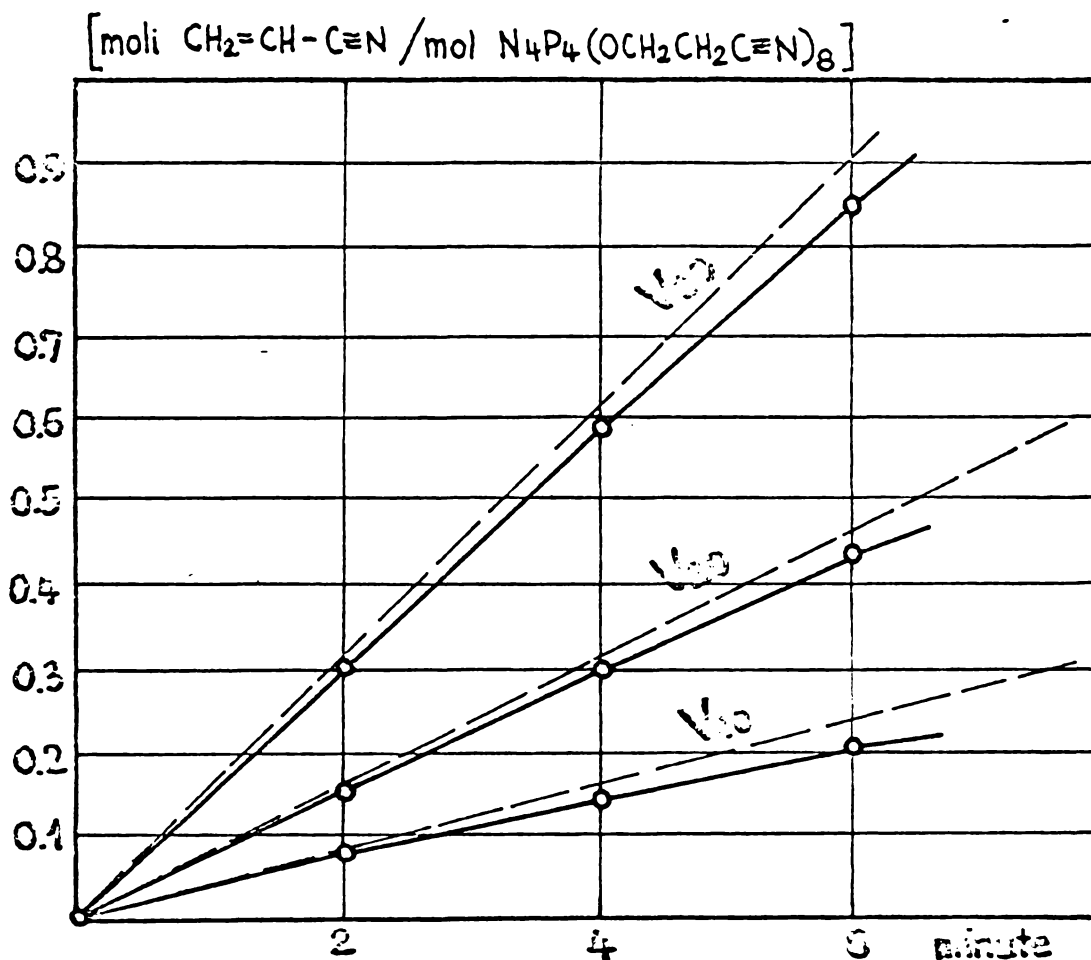


Fig.44. Determinarea grafică a "vitezei inițiale" a reacției de eliminare pirolitică.

Deoarece:  $v_{no} = k (c_{no})^x$  unde  $x$  este ordinul de reacție față de esterul fosfazenic, iar

$$v_{10} = k (c_{10})^x \quad \text{rezultă}$$

$$\text{Log}(v_{no}/v_{10}) = x \text{Log}(c_{no}/c_{10}) \quad \text{unde } n = 1,2,3.$$

Referitor la notații, v.tab.31. Reprezentând grafic ultima ecuație, rezultă o dreaptă, a cărei pantă constituie ordinul de reacție față de esterul ciclofosfazenic. (v.fig.45.)

Rezultă, că reacția este de ordinul întâi, ceea ce este un

argument pentru o reacție de eliminare intramoleculară. Această concluzie este valabilă în cazul, că mediul de reacție nu conține

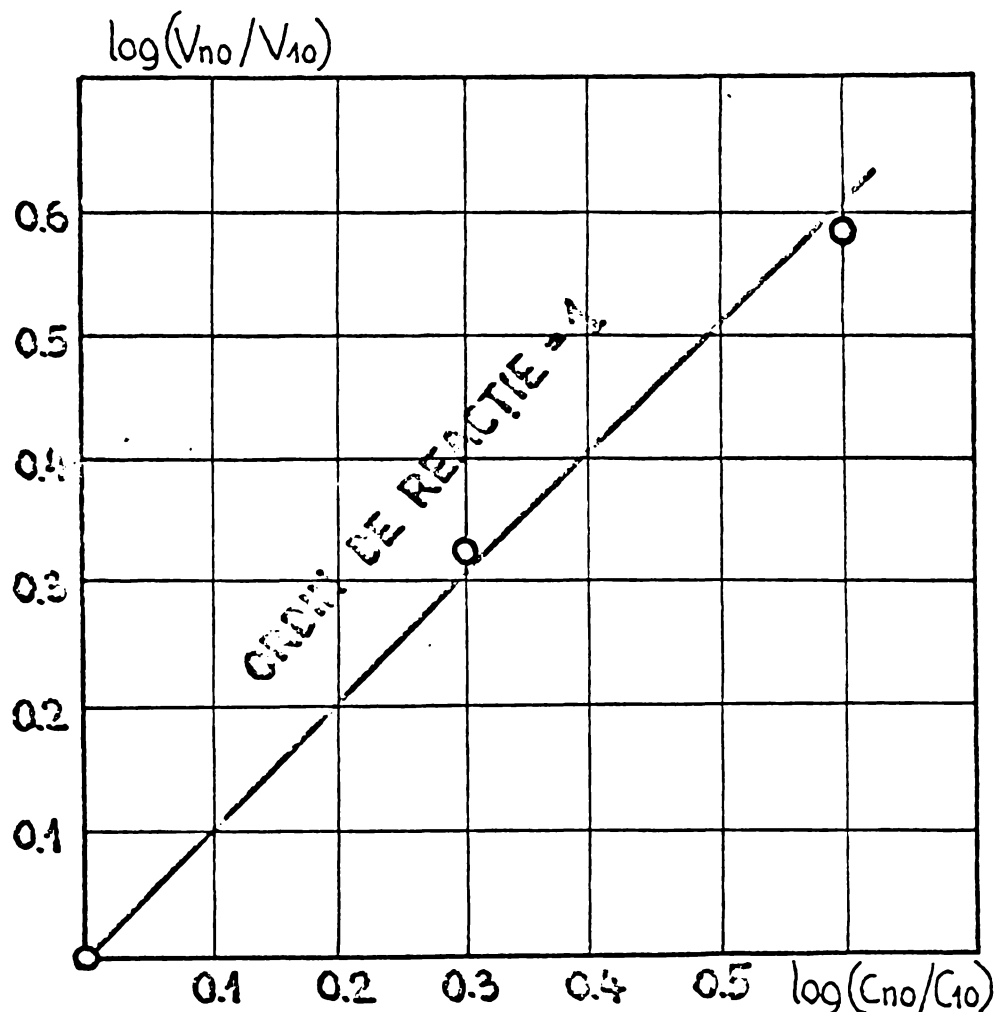
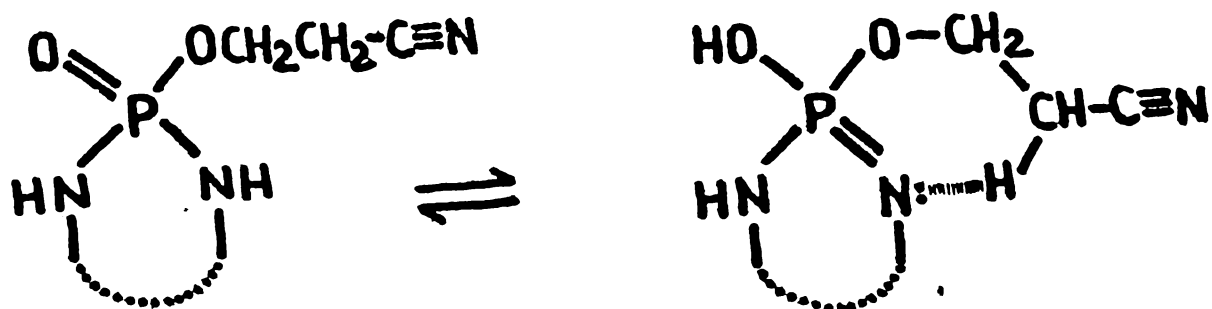


Fig.45. Determinarea grafică a ordinului de reacție la piroliza produsului (XXXIII) în mediu de etilenglicol.

altă specie suficient de bazică pentru a cataliza eliminarea. Considerăm exclusă această posibilitate prin faptul, că în cazul dat specia cea mai bazică din mediul de reacție este însăși componenta fosfazenică, prin azotul din ciclu, care și din punct de vedere steric dispune de condiții optime pentru realizarea unei stări de tranziție ciclice, netensionate.

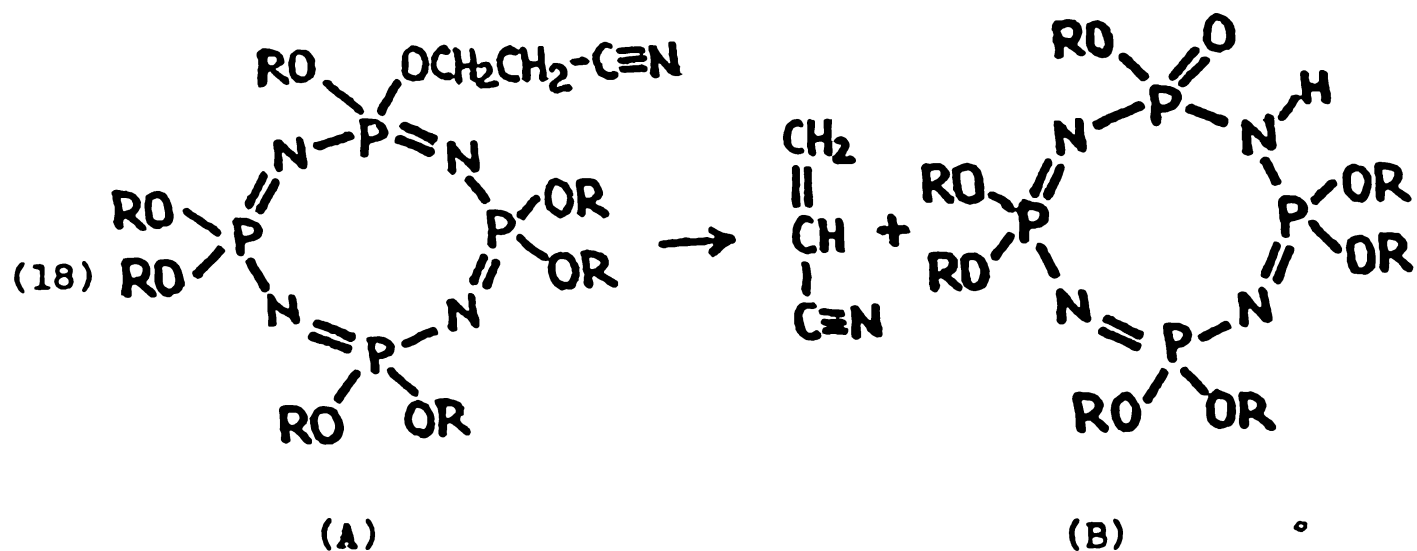
Prin eliminarea succesivă pirolitică a câte unei grupări

esterice de la fiecare atom de fosfor, rezultă un inel "oxo-fosfa-  
zanic". Experiența arată, că eliminarea nu se oprește aici, ci  
continuă rapid pînă la scindarea exhaustivă. De la această fază,  
reacția poate avea loc de exemplu la tautomerul "hidroxifosfa-  
zenic", cu atomul de azot mai bazic.

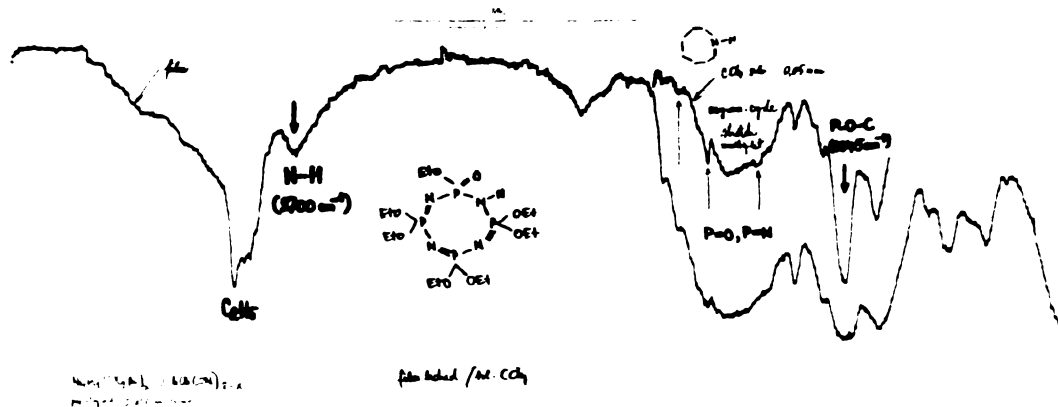


Cu toate că la reacțiile de eliminare studiate dispare  
starea de delocalizare ciclofosfazenică, stabilizantă, ele sînt  
exoterme. Se pare că cel puțin parțial, schimbarea structurală  
este suportată de formarea legăturilor P=O, puternice.

Eliminarea de acrilonitril rămîne valabilă și la esterii  
ciclofosfazenici parțial 2-cian-etilați. De exemplu esterul  
lichid  $N_4P_4(OCH_2CH_2CN)(OCH_2CH_3)_7$  scindează la piroliză extrem  
de ușor un mol de acrilonitril :



Rezultă un ciclu fosfazen-oxofosfazanic, care constituie rezidiul de piroliză, sub forma unui lichid limpede, al cărui spectru I.R. confirmă structura presupusă. v. fig.46.



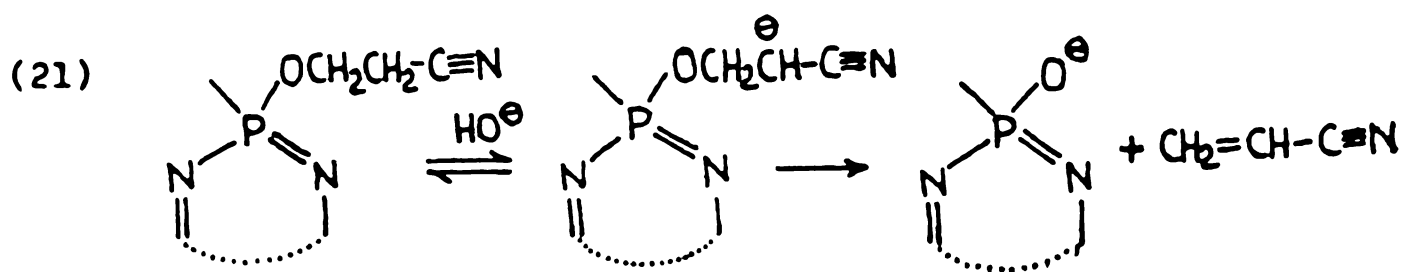
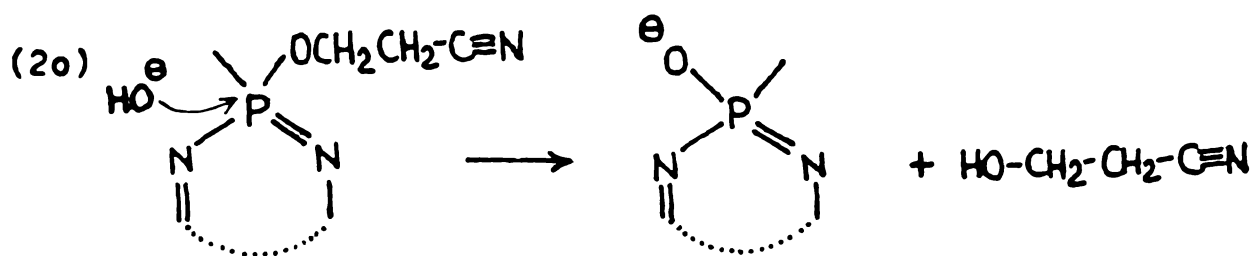
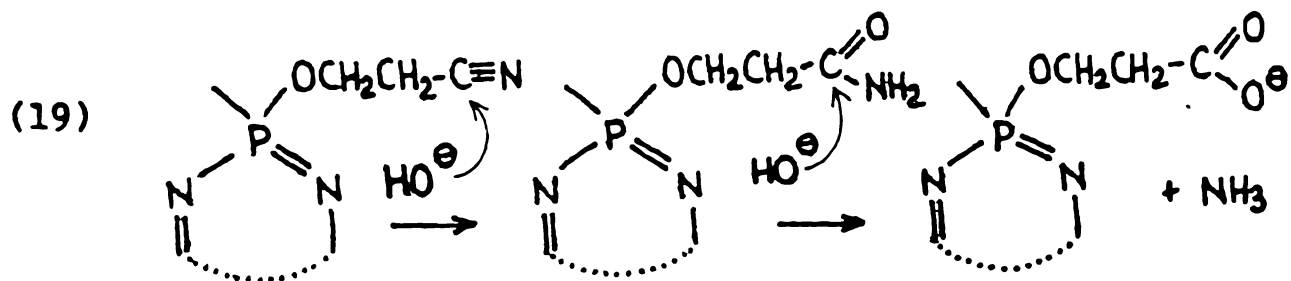
**Fig.46.** Spectrul I.R. în film lichid al rezidului de piroliză (B),  $N_4(H)P_4(OC_2H_5)_7(O)$ , format la  $175^\circ C$  în atmosferă de gaz inert.

Dispariția completă a benzii  $\nu_{CN} = 2260\text{ cm}^{-1}$  arată, că eliminarea este completă. Banda de vibrație N-H de la  $2700\text{ cm}^{-1}$  și banda structurată în jurul a  $1325\text{ cm}^{-1}$  dovedesc structura N-hidrogen-P-oxo-fosfazanică.

2.6.2. Hidroliza alcalină a 2-cian-etoxyderivatilor ciclofosfazenici.

Incercări de hidroliză a derivaților (XXXII) și (XXXIII) în medii apos-alcoolice, alcaline au pus în evidență o reacție de hidroliză extrem de rapidă, care în scurt timp elimină, la temperatură ambiantă, toate resturile esterice din moleculă.

În principiu, atacul hidrolitic asupra unor 2-cian-etoxyfosfazene poate avea loc pe mai multe căi:

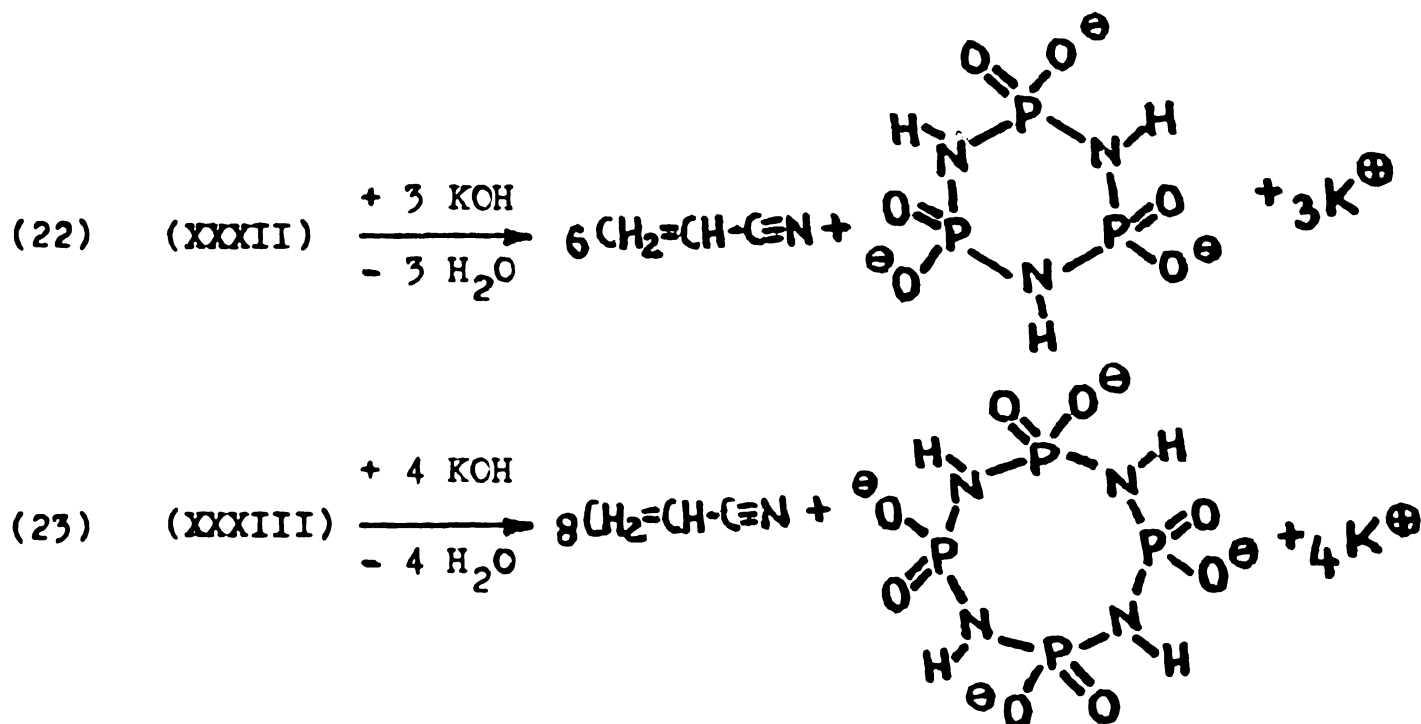


In varianta (19), atacul hidrolitic are loc asupra grupării nitril. Astfel de reacții se întâlnesc frecvent.<sup>252</sup> Ele se opresc de obicei în faza de amidă.

In varianta (20), nucleofilul atacă atomul de fosfor din ciclu. Se cunosc numeroase astfel de reacții. In acest caz, efectul inductiv al grupării nitril ar părea că favorizează un astfel de proces. Totuși, astfel de reacții sînt în general lente, chiar în prezența unor resturi perfluoralcoxi, puternic atrăgătoare de electroni.<sup>186,188</sup>

In varianta (21), care este o reacție de eliminare bimoleculară, are loc scindarea unei molecule de acrilonitril. Astfel de reacții sînt cunoscute și la alți esteri 2-cian-etilici.<sup>248-250</sup>

Studiul produșilor formați a confirmat că reacția urmează calea descrisă de (21).



Acrilonitrilul format s-a pus în evidență gaz-cromatografic, iar identitatea tri- și tetrametafosfimatului, care s-au izolat

in stare cristalizată, s-a dovedit prin spectre I.R., care sînt identice cu cele din literatură.<sup>246,247</sup>

Analog suferă hidroliză și esterii mixti. Pornind de la  $N_4P_4(OC_2H_5)_7(OCH_2CH_2CN)$ , el trece prin hidroliză în soluție de 10% KOH în apă-etanol (1/2), la 60°C în 2 ore într-un produs cu restul 2-cian-etil eliminat sub formă de acrilonitril (gaz-cromatografic). După acidulare și extracție cu cloroform urmată de evaporare, se obține N-hidrogen-P-oxo-ciclofosfazena corespunzătoare.

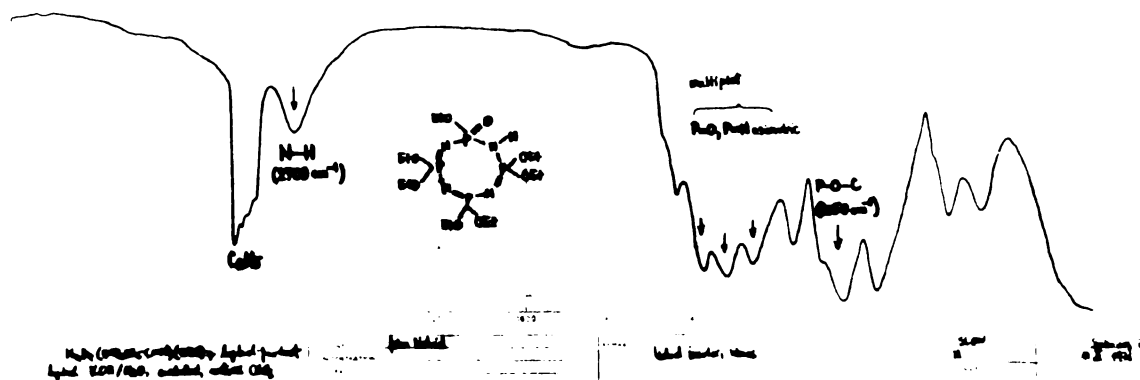
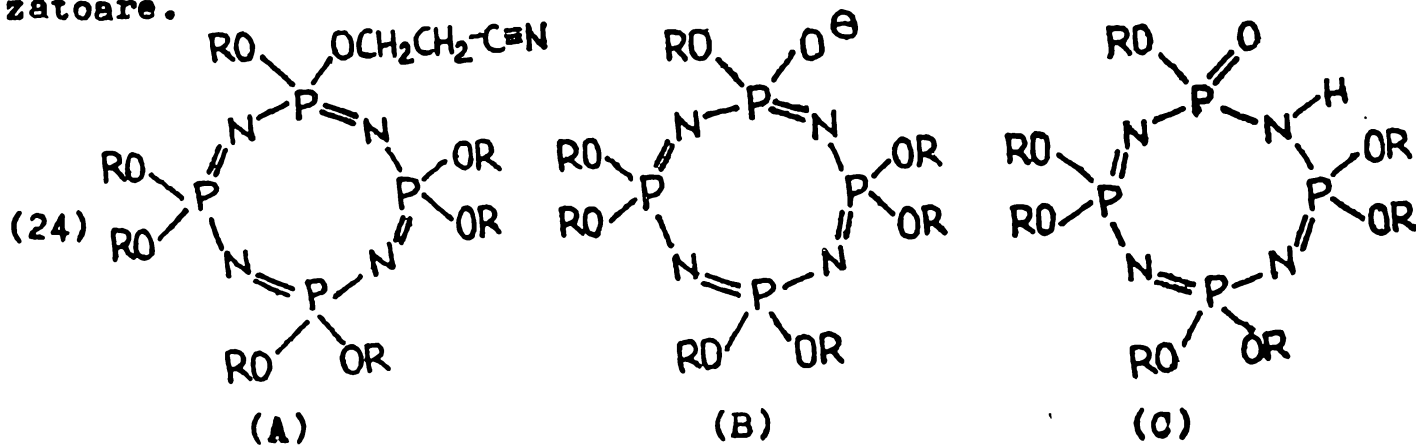


Fig.47. Spectrul I.R. în film lichid al produsului de hidroliză (C).

Spectrul produsului (C) arată, prin dispariția benzii CN, că hidroliza a fost exhaustivă, și prezintă toate benzile tipice structurii presupuse.

SECRET  
 INSTITUTUL DE  
 RESEARCH  
 CHEMISTRY  
 BUCHAREST

### 3. ASPECTE APLICATIVE. STUDII PRIVIND OBTINEREA LA SCARA PILOT A UNOR IGNIFUGANTI CICLOFOSFAZENICI.

Pentru un studiu al posibilităților de realizare la scară mai mare, industrială a sintezei clorfosfazenelor ciclice și a esterificării lor, s-au studiat principalii parametri în laborator și pe o instalație micropilot.<sup>255</sup> La baza procesului tehnologic elaborat a stat studiul comparativ al procedeelor de laborator, modificate pentru optimizarea următoarelor aspecte:

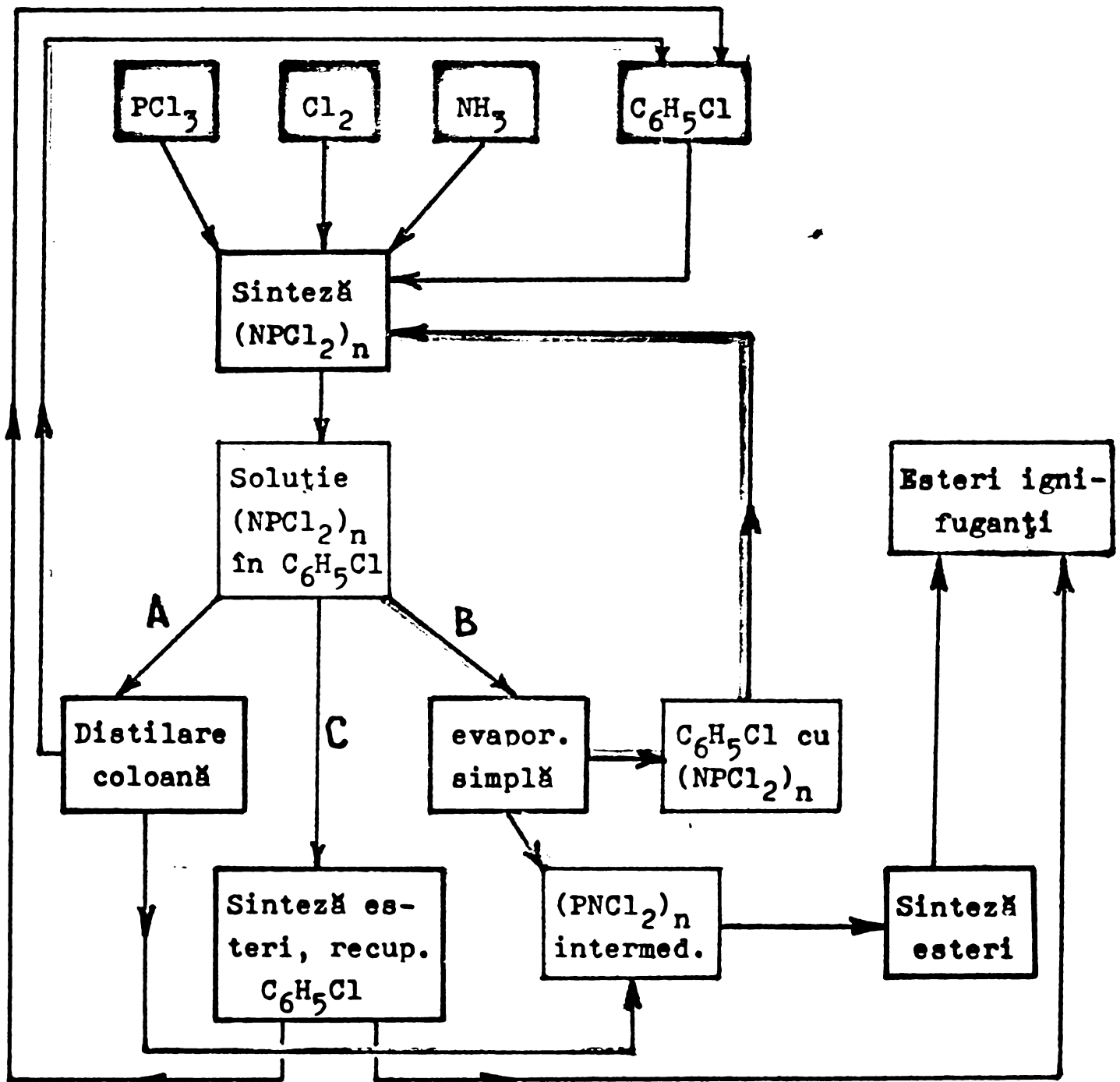
- obținerea economică a intermediarului clorfosfazenic și a derivaților substituiți;
- evitarea sau reducerea pericolozității unor faze tehnologice dificile;
- reducerea cantității de rezidii formate.

Tehnologia adoptată în final și micropilotată se caracterizează prin:

- obținerea clorciclofosfazenelor din  $\text{PCl}_3$ , clor și amoniac într-un proces relativ simplu, cu un randament de 85 %.
- evitarea pierderilor de clorfosfazene la evaporarea solvențului, prin :
  - A. fracționarea soluției de clorfosfazene pe o coloană;
  - B. recircularea clorbenzenului obținut prin evaporare simplă;
  - C. utilizarea directă, în reacția de esterificare, a soluției clorbenzenice de intermediar, solventul recuperându-se abia după această fază.



Schema variantelor de reducere a pierderii de clorfosfazene și de recuperare a clorbenzenului.

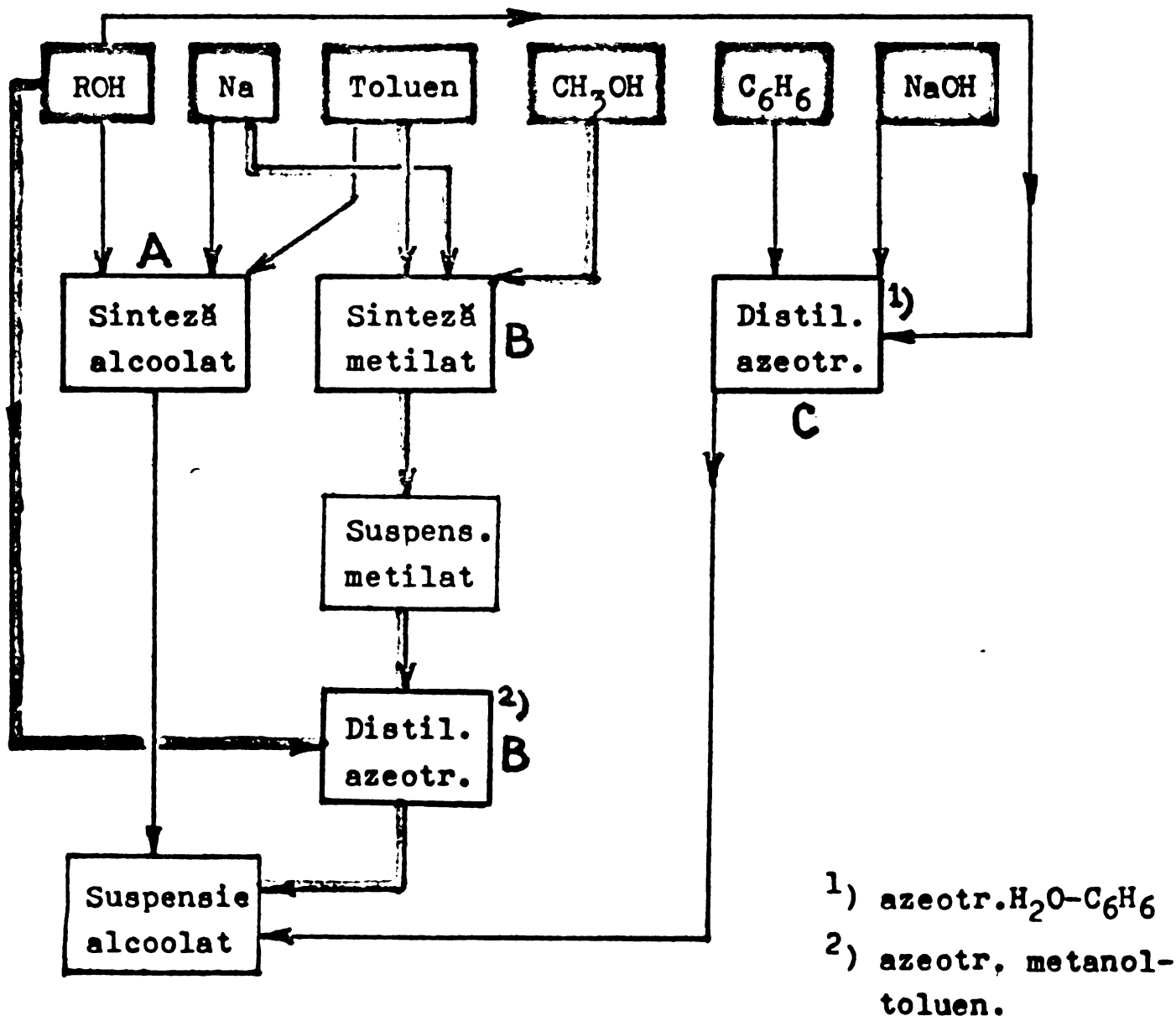


Esterificarea în procesul adoptat se face prin reacția clorfosfazenelor ciclice cu suspensie de alcoxizi și nu cu alcooli în mediu de amină terțiară, ca piridină. Metoda cu amine terțiare necesită excese mari de amină, este neeconomică, poluantă și ridică probleme suplimentare la recuperarea aminei. S-a studiat

obținerea alcoxizilor prin următoarele variante:

- A. din alcooli și sodiu metalic în toluen;
- B. din alcooli prin reacție de schimb cu metilat de sodiu;
- C. din alcooli, hidroxid alcalin și benzen, prin distilarea azeotropică a apei la echilibru.

Schema variantelor de obținere a alcoxizilor pentru esterificarea clorfosfazenelor.



Toate variantele menționate în schemele de mai sus au fost experimentate în laborator.

S-au elaborat date privind principalele faze ale procesului tehnologic. Se dau în continuare rezultatele obținute.

#### Date de echilibru.

Sinteza clorciclofosfazenelor are loc în mediu clorbenzenic. După o variantă tehnologică, soluția filtrată de clorfosfazene se evaporă la presiune redusă pentru obținerea unei topituri de intermediar clorfosfazenic. Deoarece din amestecul de clorfosfazene ciclice trimerul, componenta cea mai valoroasă, are tensiunea de vapori cea mai mare, pierderile din această componentă pot deveni apreciable, depășind în unele cazuri chiar 10 % din conținutul inițial de trimer. Acest aspect important a fost neglijat în procedeele descrise în literatură.

Pentru calculul de dimensionare a unei coloane de fracționare, care să permită o separare eficientă a solventului, s-au elaborat date de echilibru pentru sistemele  $(\text{NPCl}_2)_3$ -clorbenzen și  $(\text{NPCl}_2)_4$ -clorbenzen, la presiune normală.

Din datele de echilibru reiese, că și pierderile de tetramer pot deveni semnificative, cu toate că el posedă o presiune de vapori mult mai mică decât trimerul.

Datele de echilibru sînt prezentate în tabelele 32 și 33, precum și în figurile 48 și 49.

**Tab.32.** Date de echilibru pentru sistemul clorbenzen- $(NPCl_2)_3$  la 760 mm Hg.

nr. crt.	X % greut. PhCl în faza lichidă	Y % greut. PhCl în faza de vapori	t (°C)
1	0	0	252
2	5	59,0	214
3	10	75,1	197
4	20	89,0	180
5	33	93,7	164
6	50	96,0	151
7	60	97,5	146
8	75	99,00	139
9	80	99,50	137
10	85	99,76	134
11	90	99,90	133
12	95	99,97	132
13	100	100	131

**Observație:** Analizele s-au efectuat gaz-cromatografic.

La concentrații de peste 90% clorbenzen, în amestecul analizat s-a determinat conținutul în  $(NPCl_2)_3$ .

Datele de echilibru s-au determinat cu un aparat clasic, luându-se anumite măsuri de precauție, ca izolarea termică eficientă, pentru evitarea depunerii de clorfosfazene solide în părțile mai reci ale aparaturii.

Tab.33. Date de echilibru pentru sistemul clorbenzen- $(NPCl_2)_4$  la 760 mm Hg.

nr. crt.	X % greut. PhCl în faza lichidă	Y % greut. PhCl în faza de vapori	t (°C)
1	0	0	325
2	2	81,5	290
3	5	90,5	260
4	10	95,5	213
5	20	97,9	202
6	30	99,5	187
7	40	99,7	173
8	50	99,85	160
9	60	99,95	150,5
10	100	100	131

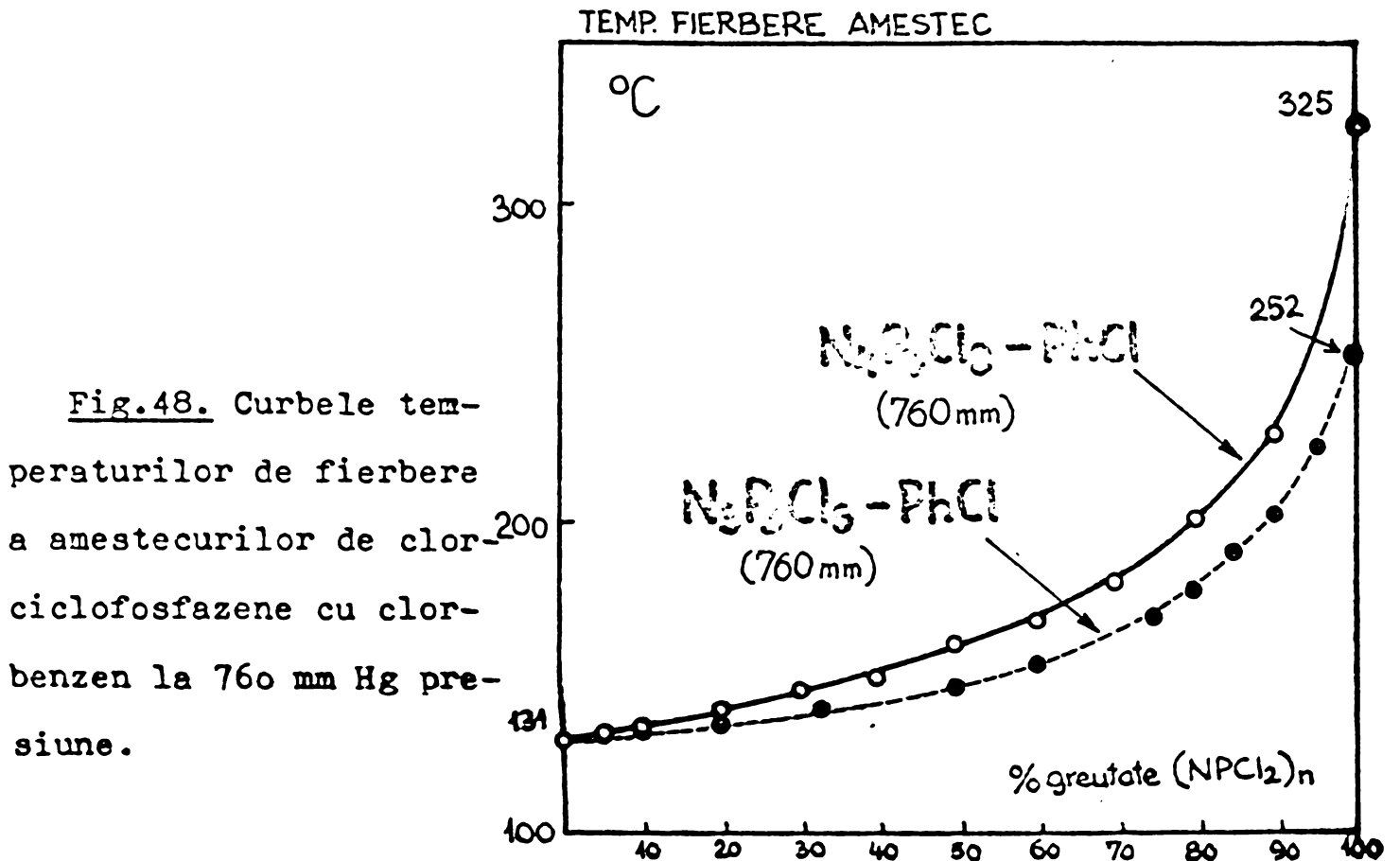
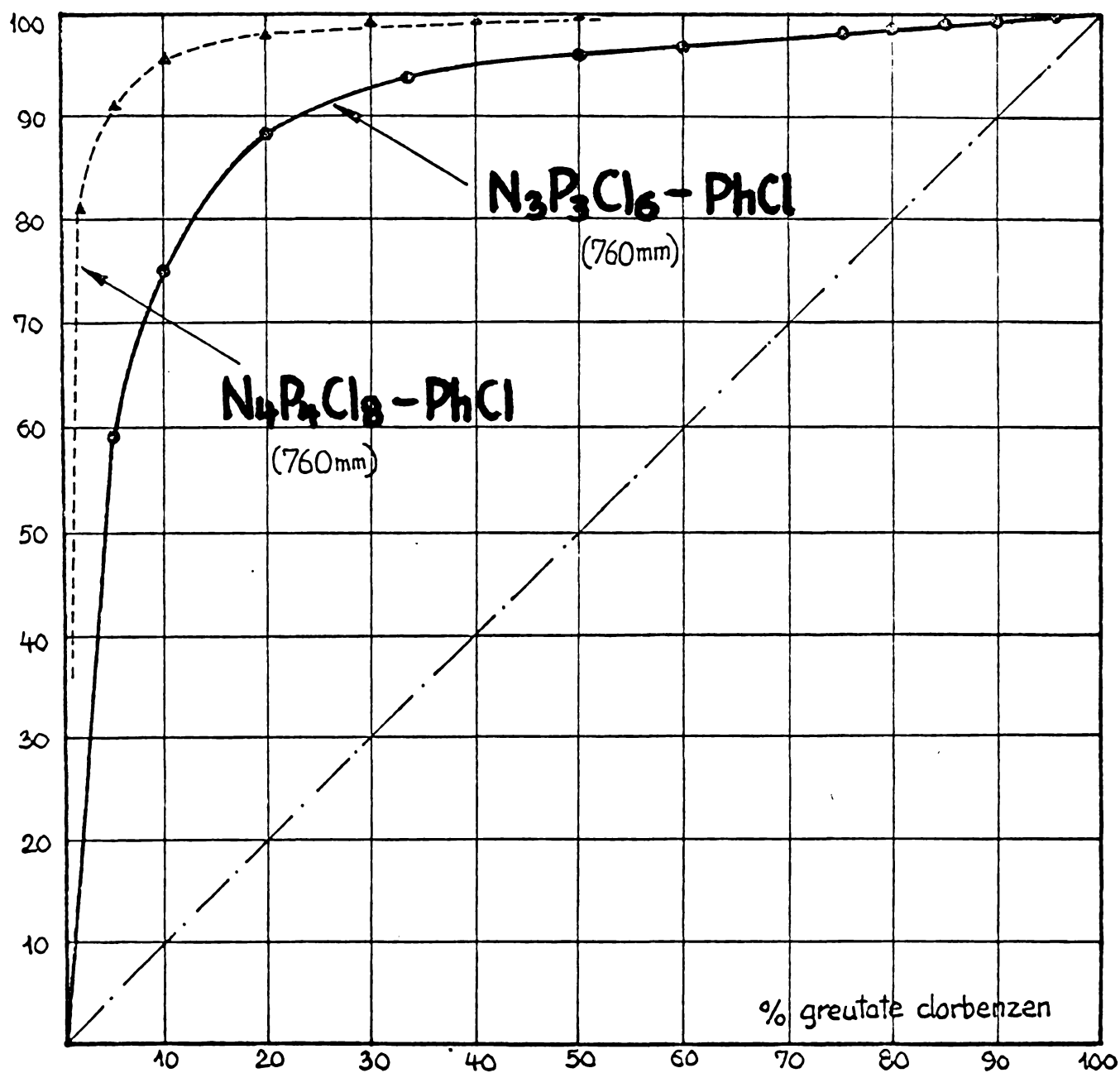


Fig.49. Curbele de echilibru X-Y ale sistemelor  $(\text{NPCl}_2)_3$ -clorbenzen și  $(\text{NPCl}_2)_4$ -clorbenzen.



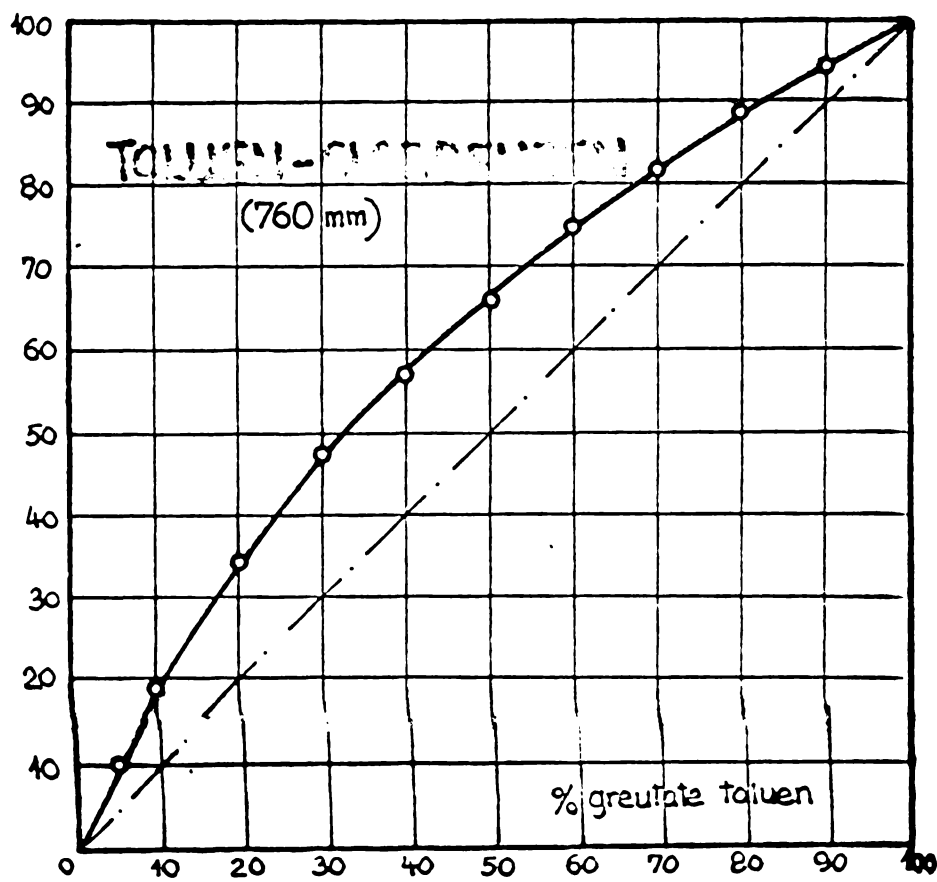
In cazul utilizării soluției clorbenzenice de clorciclofosfazene la esterificare, fără distilarea prelabilă a clorbenzenului, se obțin amestecuri de clorbenzen și toluen, care în faza de recuperare trebuie separate prin fracționare. Datele de echilibru pentru sistemul toluen-clorbenzen sînt prezentate în tab.34.

Tab.34. Date de echilibru pentru toluen-clorbenzen la 760 mm Hg

nr. crt.	X % greut.toluen în faza lichidă	Y % greut.toluen în faza de vapori	t (°C)
1	0	0	131,0
2	5	10,6	129,5
3	10	19,0	128,0
4	20	34,5	125,5
5	30	47,2	123,0
6	40	57,3	121,5
7	50	66,0	118,7
8	60	74,2	116,6
9	70	81,7	115,0
10	80	88,5	113,0
11	90	94,5	111,3
12	100	100	110,0

Observație: Determinările s-au făcut gaz-cromatografic.

Fig.50. Curba de echilibru X-Y a sistemului toluen-clorbenzen la 760 mm presiune.



Aspecte cinetice.

In varianta optimizată a sintezei esterilor ciclofosfazenici ignifuganți au loc o serie de procese chimice care se desfășoară cu viteze diferite în condițiile adoptate.

Tab.35. Vitezele de desfășurare a fazelor procesului tehnologic.

nr. crt.	Reacția	Temp. (°C)	Viteza de desfășurare a fazei	Factori limitativi ai vitezei procesului
1	$PCl_3 + Cl_2 \rightarrow PCl_5$	30-90	f.rapid	Transfer de căld.
2	$PCl_5 + NH_3 \rightarrow$	110	f.rapid	Reacții secundare
3	ciclizare, elim.HCl	120-130	fază lentă	Intens.reflux și eficiența agitării
4	ROH + Na/ toluen	110	fază lentă	Spumarea mediului de reacție
5	$(NPCl_2)_n + 2n RONA \rightarrow$	117	fază lentă	I.fază: transfer termic; II.fază: viteza mică de substituție;

Deoarece în procesele 1,2 și 4 viteza cu care se desfășoară operația depinde de transferul termic, ponderea unor reacții secundare respectiv spumarea amestecului de reacție, în calculul instalațiilor respective nu intervine direct cinetica reacțiilor.



În schimb, fazele 3 și 5 sînt procese lente, care trebuie urmărite analitic pentru a se stabili perfectarea lor.

Reacția de ciclizare are loc în timpul refluxării suspensiei clorbenzenice de clorfosfazene lineare, insolubile, prin eliminare de acid clorhidric gazos. Faza se poate considera terminată odată cu terminarea degajării de acid clorhidric. S-a stabilit experimental, că intensități mari de reflux pot scurta substanțial timpul de reacție.

Cinetica eliminării s-a urmărit gravimetric, pornind de la faptul, că prin eliminarea de acid clorhidric, amestecul de reacție pierde în jur de 15% din greutate. Figura 51. prezintă

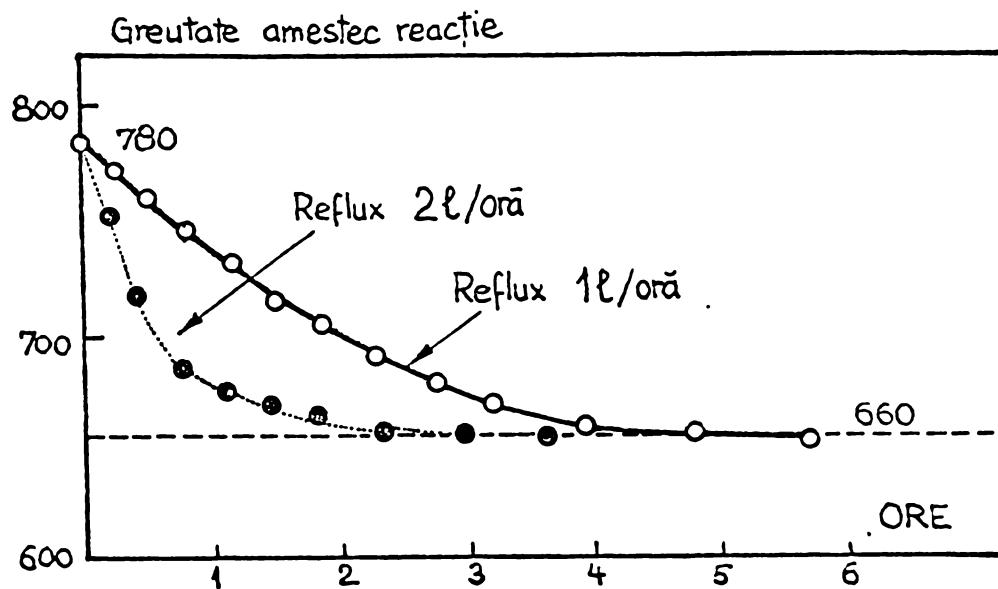


Fig.51. Cinetica ciclizării clorfosfazenelor în clorbenzen la reflux. Cantitățile sînt raportate la 1 mol de  $\text{PCl}_5$  inițial.

curbele cinetice la două debite de reflux diferite. Se vede clar, că procesul poate fi accelerat prin adoptarea unor intensități de reflux mari. Perfectarea reacției, deci încetarea completă

a degajării de acid clorhidric are loc în timpul din tabelul 36.

Tab.36. Durata fazei de refluxare a suspensiei de clorfosfazene lineare în clorbenzen.

nr. crt.	<u>litri reflux/oră</u> litri amest.react.	Durata reacției (ore)
1	3	2,5
2	2	3
3	1	4
4	0,5	6
5	0,25	12

Duratele se referă la o eliminare a acidului clorhidric atât de avansată, încât testul cu amoniac rămâne negativ.

O variantă simplă și economică de esterificare a clorciclofosfazenelor constă în reacția cu suspensie de alcoolat în amestec de toluen-clorbenzen. Problema constă în vitezele în general mici, cu care se desfășoară această reacție chiar la temperaturi peste 100°C. Un alt aspect este faptul, că inelele clorfosfazene de mărimi diferite se substituie cu viteze foarte diferite, cel mai lent reacționând componenta majoră din amestec,  $N_3P_3Cl_6$ . Din acest motiv, factorul limitativ al esterificării clorfosfazenelor constă în viteza scăzută de esterificare exhaustivă a ciclului trimer.<sup>217</sup>

În funcție de compoziția amestecului de toluen-clorbenzen, temperatura de reacție variază în general între 110 și 120°C. Curbele cinetice din figura 52. redau formarea ciclului trimer și tetramer esterificat exhaustiv, prin reacție cu suspensie de propilat de sodiu, la cele două temperaturi extreme, 110 și 120°C.

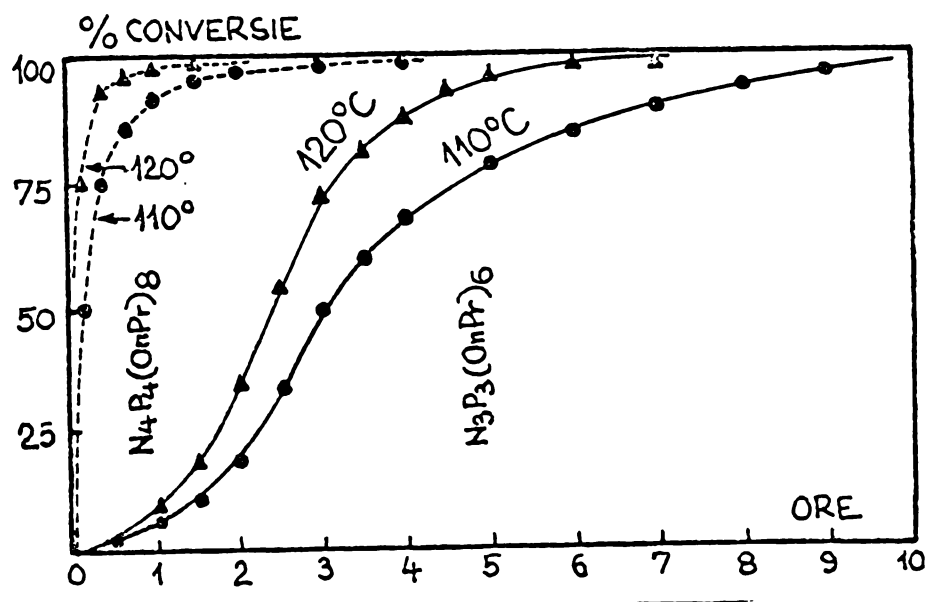


Fig.52. Cinetica esterificării exhaustive a ciclului trimer și tetramer la două temperaturi, cu suspensie de propilat de sodiu în toluen-clorbenzen.

Din figura 52. se vede, că ciclul trimer reacționează în jur de zece ori mai lent decât cel tetramer. Curbele redau doar formarea derivatului complet substituit, fără clor remanent.

#### Aspecte termochimice.

În fluxul tehnologic discutat, unele faze sînt puternic exoterme. Pentru proiectarea unor instalații productive, a fost necesară determinarea căldurilor de reacție în condiții de tempe-

ratură, presiune și mediu de reacție cât mai apropiate de condițiile procesului tehnologic. Determinările s-au executat într-un aparat clasic, cu agitare magnetică și încălzitor electric. Rezultatele sînt cuprinse în tabelul 37.

Tab.37. Călduri de reacție.

nr. crt.	Reacția	Temp. (°C)	Mediul	Căldura de reacție (kcal/mol)	Observații
1	$\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ <sup>1)</sup>	90	PhCl	32	Literat. (253)
2	$\text{PCl}_5 + \text{NH}_3$	110	PhCl	16,3	10% exces amoniac
3	$n\text{PrOH} + \text{Na}$ <sup>2)</sup>	100	toluen	29,6	10% exces propanol
4	$(\text{NPCl}_2)_n + 2n \text{PrONa}$ <sup>3)</sup>	90	toluen/ PhCl <sup>4)</sup>	36,4 <sup>5)</sup>	10% exces propilat

<sup>1)</sup>  $\text{PCl}_5$  fiind greu solubil în PhCl, răcirea trebuie astfel reglată, ca temperatura să nu scadă sub 80°C, cînd  $\text{PCl}_5$  se depune.

<sup>2)</sup> Reacția are loc la reflux intens. După topirea Na, se conduce reacția în regim autoterm prin adăugare controlată de alcool pînă la introducerea cca. a 50% din cantitatea teoretică, cînd se reia treptat încălzirea pentru menținerea refluxului.

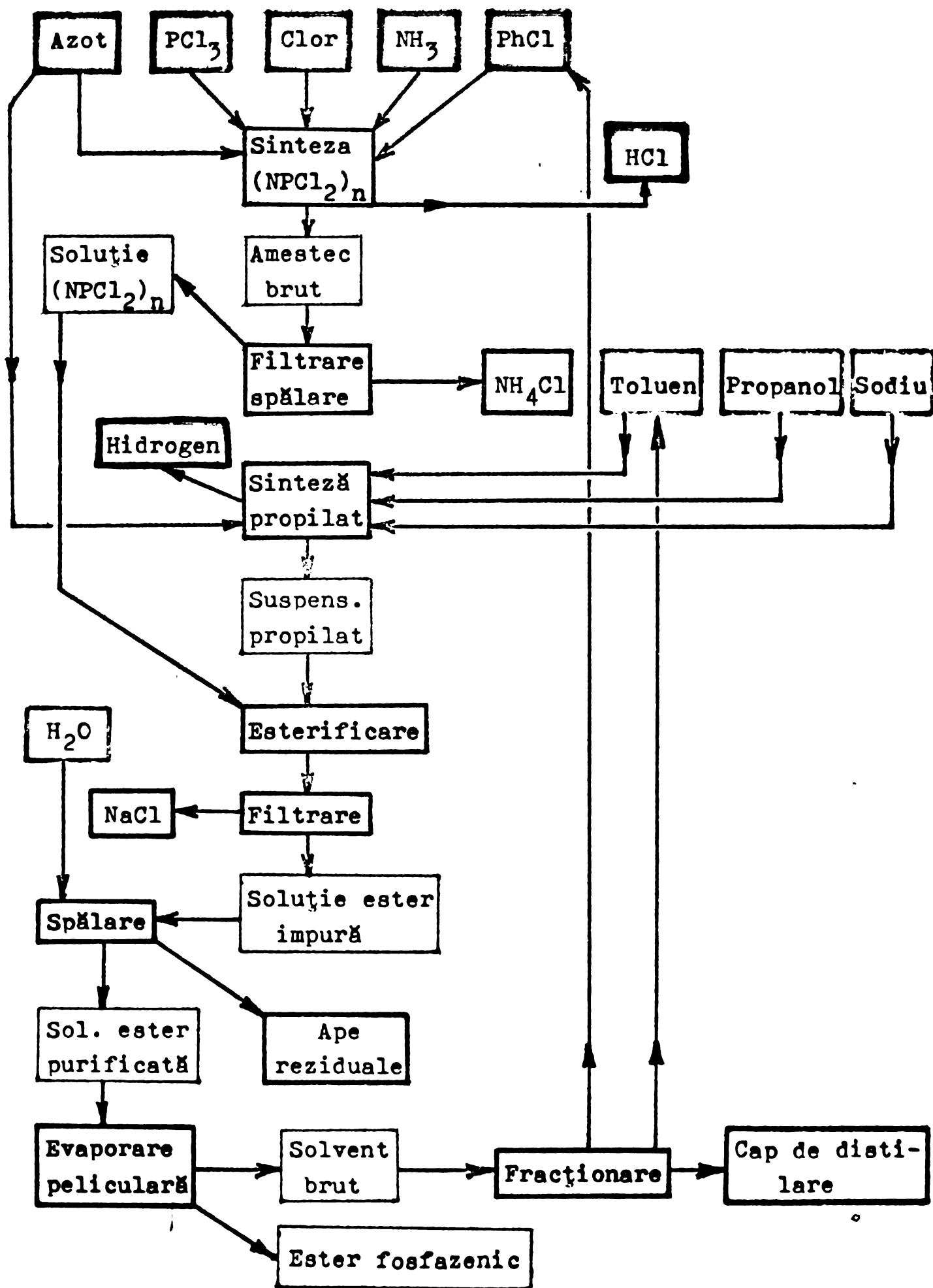
<sup>3)</sup> Si la această reacție, prima fază decurge autoterm, a două sub încălzire. Se adaugă soluția de clorofosfazenă peste suspen-

sia de propilat în fierbere, cu debit controlat.

4) Temperatura de fierbere a amestecului de toluen-clorbenzen în condițiile sintezei este în jur de  $117^{\circ}\text{C}$ .

5) Căldura de reacție este raportată la secvența  $\text{NPCl}_2$ . Efectul termic s-a determinat folosind  $(\text{NPCl}_2)_4$ , prin viteza lui de reacție mare, care permite o determinare mai exactă a căldurii de reacție.

**SCHEMA TEHNOLOGICA PROCES MICROPILOTAT DE SINTEZA IGNIFUGANT**



4. DATE PRIVIND MATERIILE PRIME SI METODELE EXPERIMENTALE UTILIZATE.

4.1. Materiile prime.

Se enumeră în continuare materiile prime utilizate în sintezele descrise, și date privind proveniența și purificarea lor :

Pentaclorura de fosfor.

S-a utilizat produs "pro synthesi" Schuchardt, înfiolat, fără purificare preliminară;

Triclorura de fosfor.

S-a folosit produs tehnic Borzești, fracționat sub azot pe o coloană cu inele Raschig de 100 cm. ( 72,5-73°C) Conținutul în oxiclaură de fosfor era sub 0,2% (gaz-cromatografic).

Clorura de amoniu,

era p.a. "Reactivul". După o mojarare adecvată se păstrează peste pentoxid de fosfor.

Amoniac.

Se folosește gaz tehnic din butelie, trecut peste o coloană de 100 cm umplută cu granule uscate de KOH p.a.

Clor.

Produsul tehnic din butelie se trece printr-un vas spălător cu acid sulfuric concentrat și un filtru cu frită.

Clorbenzenul și tetraclorețanul simetric.

Se păstrează peste carbonat de potasiu anhidru 1 săptămână se filtrează și se fracționează pe o coloană Raschig de 100 cm.

(clorbenzen 132°C, tetraclorețan sim. 146-146,5°C)

Clorciclofosfazenele.

S-au sintetizat după metoda originală, din  $\text{PCl}_3$ , amoniac și clor, în mediu clorbenzenic. Purificarea are loc după schema de la pag.20., cu excepția ultimei trepte de topire zonală.

Metanol.

S-a anhidrizat metanol absolut "Reactivul" prin refluxare 24 ore cu aşchii de magneziu și un adaos mic de iod, și s-a fracționat pe o coloană de 100 cm cu inele Raschig.

Alcoolii superiori.

Prođuși de puritate p.a. de diferite proveniențe au fost uscați prin fracționare cu un adaos de 10% benzen uscat pe sodiu, pe o coloană cu umplutură de 100 cm, urmele de apă eliminându-se sub formă de azeotrop.

Piridina.

S-a constatat, că și în cazul piridinei umede, metoda de distilare azeotropă cu benzen dă cele mai bune rezultate. Se pornește de la 1,5 litri piridină reactiv, la care se adaugă 200 ml benzen uscat pe sodiu. Timp de 12 ore se distilă la reflux puternic azeotropul benzen-apă, colectând stratul apos și recirculând benzenul cu un divizor de reflux de construcție specială, adaptat la o coloană de 150 cm cu umplutură Raschig fină. În faza a doua se distilă benzenul, urmat de o fracțiune intermediară. Piridina pură, uscată, se colectează la 114,5°C și 745 mm Hg presiune. (Randament 80%)

Trimetilclorsilanul.

S-a folosit un produs "pro synthesi" Merck, ca atare.



Hexametildisilazan.

S-a folosit un produs "pro synthesi" Merck, fără purificare prealabilă.

Glicolonitrilul

s-a sintetizat și purificat după metode din literatură.<sup>244</sup>

Etilencianhidrina

s-a obținut și purificat după metoda clasică, din etilenclorhidrină și cianură alcalină.<sup>245</sup> Produsul a fost uscat în mod special, prin antrenarea azeotropică a apei folosind un adaos de benzen, la presiune scăzută.

4.2. Metode de sinteză utilizate.

4.2.1. Sinteza clorfosfazenelor ciclice.(pag.16. tab.1.)

Rețeta A

Intr-un reactor de 1000 ml cu agitare turbină, refrigerent, termometru și gît de alimentare se introduc 400 ml solvent și reactanții conform tab.1., și se refluxează sub agitare intensă pînă cînd nu se mai degajă acid clorhidric (test cu amoniac). Se continuă refluxul pînă cînd în gaz-cromatograma amestecului picul de  $(\text{NPCl}_2)_3$  nu mai crește. După răcirea masei de reacție la 30°C se filtrează pe o frită G3 și se spală precipitatul cu două porțiuni de cîte 20 ml solvent.

Se distilă solventul pe o coloană Vigreux de 50 cm, la 50 mm presiune, recuperînd în jur de 495 ml solvent. Se continuă evaporarea la Rotavap, la 1 mm Hg presiune și încălzirea balonului pe baie de apă la 100°C. Se cîntărește reziduul, care este format

din clorfosfazene brute.

Topitura limpede se extrage cu 400 ml eter de petrol, urmat de încă două extracții cu câte 100 ml eter de petrol. Extractele reunite se filtrează pe o frită G3. Rezidiul este format din clorfosfazene lineare. Soluția limpede se evaporă pe baia de apă, într-un distilator cu răcire eficientă și ușoară suflare cu azot. Se continuă uscarea rezidului la Rotavap și 1mm presiune. Se obține un amestec incolor, cristalin, de clorfosfazene ciclice.

#### Varianta A1

Se introduce în reactor 1 mol  $\text{PCl}_5$  și 1,2 moli  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

#### Varianta A2

Se introduce 1 mol  $\text{PCl}_3$ , se barbotează clor în ritm rapid, (temperatura să nu depășească  $90^\circ\text{C}$ ) până la un ușor exces, se suflă scurt cu azot pentru eliminarea excesului de clor. La  $70^\circ\text{C}$  se adaugă clorura de amoniu.

#### Rețeta B (catalitică)

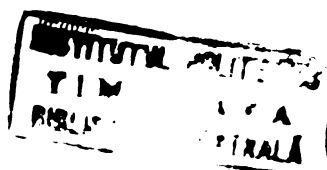
Se lucrează conform rețetei A, varianta A2. Se introduce catalizatorul după clorura de amoniu.

#### Varianta B1

Catalizatorul se elimină în faza de filtrare conform rețetei A, și nu mai intervine în fazele de purificare ulterioare.

#### Varianta B2

Catalizatorul lichid se adaugă conform variantei A1. El se elimină parțial în faza de filtrare după refluxare, răcind în prealabil masa de reacție la  $0^\circ\text{C}$ . Filtratul se extrage apoi cu 2 porțiuni de câte 100 ml apă la sub  $10^\circ\text{C}$ , eliminându-se integral



restul de catalizator. Soluția se usucă apoi 24 ore pe sulfat de sodiu anhidru și se continuă prelucrarea conform rețetei A.

Rețeta C (metoda WUNSCH îmbunătățită)

Se lucrează cu reactorul din rețeta A, folosind în plus un barbotor din sticlă cu duza dirijată spre zona cu turbulență maximă. Se introduc 415 ml clorbenzen și 1 mol  $\text{PCl}_3$ , se clorurează conform variantei A2. Se încălzește la  $110^\circ\text{C}$ , și se barbotează 1,05 moli amoniac gazos. Se continuă refluxarea conform rețetei A.

Varianta C1

Amoniacul se barbotează astfel: în 2,5 ore 0,33 moli, în următoarele 2,5 ore 0,72 moli.

Varianta C2

Se introduc cu debit uniform în 3,5 ore 1,05 moli amoniac.

Rețeta D (metoda originală)

Se lucrează în reactorul conform rețetei C. Se introduc 700 ml clorbenzen și se adaugă 1 mol  $\text{PCl}_3$ . Se suflă 1,2 moli amoniac sub agitare intensă în 60 minute, urmat de suflarea a 1,1 moli  $\text{Cl}_2$  sub ușoară răcire pentru a nu depăși  $90^\circ\text{C}$ . Se continuă refluxarea conform rețetei A.

Varianta D1

Amoniacul se introduce la  $60^\circ\text{C}$ .

Varianta D2

Amoniacul se barbotează la  $40^\circ\text{C}$ .

Varianta D3

Amoniacul se introduce la 20°C.

Varianta D4

Amoniacul se introduce la 0°C.

4.2.2. Sinteza n-alcilesterilor ciclofosfazenici, (I)-(XIII).

(metoda FITZSIMMONS/SHAW modificată)

Un reactor de 150 ml cu agitare, pîlnie de picurare, termometru, aerisire, se assemblează și se introduce într-o etuvă la 100° pentru 10 minute, după care se montează rapid pe un stativ și se suflă cu azot pur trecut printr-un tub de 50 cm umplut cu site moleculare de 4 Å. Suflarea se continuă pînă la răcirea completă a reactorului, după care, menținînd o ușoară suflare, se introduc 0,1 moli  $(\text{NPCl}_2)_n$  și 60 ml piridină anhidră. Se agită pînă la dizolvarea completă a clorfosfazenei. Se începe răcirea cu amestec de gheață-sare. La +10°C se începe adăugarea alcoolului, 0,3 moli, cu viteza maximă, la care temperatura nu depășește +10°C. După adăugarea întregii cantități, se lasă, ca masa de reacție să atingă temperatura camerei. Se mai agită o oră. Apoi se lasă reactorul, cu tubul de protecție de  $\text{CaCl}_2$  montat la gîtul de aerisire, în repaos 24 ore (etanol pînă n-butanol) 48 ore (n-pentanol) respectiv 72 ore (1-hexanol pînă 1-octanol). Cristalizează abundant clorhidratul piridinei. Se adaugă 200 ml eter etilic (etanol pînă la n-butanol) respectiv 200 ml eter de petrol (alcooli superiori) și se filtrează clorhidratul, spălîndu-l cu 2x25 ml solvent. Soluția se spală cu:

1. 40 ml apă, 100 g gheață și acid sulfuric 20% pînă la pH = 3-4 ;
2. de cinci ori cu cîte 60 ml apă acidulată cu acid sulfuric la pH = 3-4 ;
3. de două ori cu 60 ml apă cu cîte un gram de bicarbonat de sodiu.

Stratul organic se usucă pe 20 g sulfat de sodiu anhidru 24 ore și se evaporă la evaporatorul rotativ și o presiune de 50 mm Hg (temperatura băii 100°C). Se continuă evaporarea la aceeași temperatură și un vid de  $\leq 1$  mm Hg . La esterii cu rest mai lung decît 1-pentil se continuă, după o oră, evaporarea la 180°C (baie de ulei) pentru 15 minute. Se verifică lipsa benzii OH în spectrul I.R. (controlul eliminării complete a excesului de alcool).

#### 4.2.3. Obținerea produșilor de hidroliză (XIV)-(XXII).

##### Sinteza produșilor (XIV) și (XVIII)

O soluție a 0,01 moli  $[NP(OCH_3)_2]_n$ ,  $n = 3$  și 4, în 15 ml metanol se încălzește la reflux într-un reactor de 80 ml prevăzut cu agitare, termometru, refrigerent de reflux și pîlnie de picurare. Se adaugă în 30 minute, în debit uniform, o soluție de 3,0 g KOH în 25 ml apă distilată, liberă de CO<sub>2</sub>. Amestecul se refluxează (82,5°C) timp de 1,5 ore pentru  $n = 3$  și 5 ore pentru  $n = 4$ . După răcire, amestecul se extrage cu 4 porțiuni de cîte 25 ml de eter etilic. Stratul apos se neutralizează cu

acid sulfuric de 10 %, la 5°C, sub răcire intensă. Se ajustează valoarea pH în jur de 4. Se extrage stratul apos cu trei porțiuni de câte 25 ml cloroform. Extractele reunite se păstrează 24 ore peste sulfat de sodiu anhidru și se evaporă la vid, rezultând produși incolori, cristalini. Se recristalizează din acetat de butil. Randamentele sînt: 49 % (XIV) și 47 % (XXII).

Obținerea amestecului de produși cu grad de hidroliză superior.

La o soluție a 0,01 moli  $[\text{NP}(\text{OCH}_3)_2]_n$ ,  $n = 3$  și 4, în 10 ml metanol se adaugă 4 g KOH în 10 ml apă și se infiolează amestecul bifazic. Fiola se încălzește la 110°C (toluen la reflux). Conținutul se omogenizează după 60 minute, prin hidroliza parțială a esterului fosfazenic. Pentru  $n = 3$  se efectuează o hidroliză timp de 5 ore și una timp de 15 ore. Pentru  $n = 4$  se hidrolizează o fiolă timp de 10 ore și una timp de 30 ore. Astfel, se obțin de la ciclul trimer și tetramer câte două amestecuri de produși hidrolizați în care predomină componente cu un grad de hidroliză mediu sau înalt. După răcire, fioclele se deschid cu precauție, iar conținutul se neutralizează cu acid sulfuric de 10 % sub răcire (5°C) pînă la pH = 7. Se filtrează sulfatul de potasiu și se spală pe filtru cu 2x5 ml metanol. Soluțiile limpezi, care conțin produși de hidroliză (XIV)-(XXII) sub forma sărurilor de potasiu, se concentrează la volum mic (10 ml). Sub această formă, amestecurile sînt supuse unei separări prin cromatografie în strat subțire preparativă.

Izolarea produsilor (XV)-(XVII) și (XIX)-(XXII).

Izolarea speciilor pure are loc prin cromatografie în strat subțire preparativă, pe plăci de 20x20 cm, cu un strat de silica-gel G (CAMAG) de 0,3 mm grosime. În cazul clasei de compuși studiate, grosimi de strat superioare reduc simțitor rezoluția. Esențială este condiționarea plăcilor cu scurt timp înainte efectuării separării, la 150°C (30 minute). Probele se depun pe plăcile încă calde (max. 50°C). Folosirea unor plăci necondiționate, respectiv condiționate cu mai mult timp înainte utilizării conduce la pierderi însemnate de rezoluție. În condițiile descrise, se obțin rezoluții excelente până la o încărcare a plăcilor cu peste 200 mg amestec.

Ca eluent se folosește un amestec din cloroform/metanol/amoniac apos concentrat, în raportul volumic de 6/4/1. Se eluează pe o distanță de cel puțin 15 cm. Fiecare separare se execută în paralel, pe cinci plăci. După eluție, plăcile se usucă la temperatura camerei (12 ore). Pe plăcile uscate se observă, în transparență, zonele eluate sub forma unor benzi mai opace, cu un contrast excelent, astfel că nu este necesară o vizualizare chimică. (Pentru valorile  $R_F$  v. tab.7., pag.43.) Se colectează de pe plăci zonele dorite, se usucă la vid și apoi peste pentoxid de fosfor. Silicagelul se extrage apoi cu două porțiuni de metanol cald, se centrifughează, se filtrează pe o frită G5 pentru eliminarea urmelor de silicagel, și se evaporă la vid, rezultând rezidii incolore, cristaline, care reprezintă produșii (XV)-(XVII) și (XIX)-(XXII) sub forma sărurilor de amoniu.

Obținerea speciilor protonate, v. tab.8., pag.45., are loc în felul următor: La 100 mg sare de amoniu se adaugă 1 ml soluție apoasă concentrată de NaCl, și se aduce cu acid sulfuric 10% la pH = 3. Se extrage cu 4 porțiuni de câte 2 ml cloroform. Extracțiile se reunesc și se usucă peste sulfat de sodiu anhidru. La evaporarea cloroformului la volum mic cristalizează seria de produși. Speciile pure se pot recristaliza din cloroform-etanol.

#### 4.2.4. Obținerea seriei de metoxi-trimetilsiloxi-ciclofosfazene, (XXIII)-(XXXI).

Speciile (XIV)-(XXII) se transformă în trimetilsiloxiderivații respectivi în felul următor: Într-un microreactor de 10 ml cu agitare magnetică, manta de răcire și tub de protecție cu site moleculare de 4 Å, suflat cu azot uscat, se introduc 100 mg produs din seria (XIV)-(XXII) fin pulverizat și uscat, și se adaugă 1 ml eter etilic uscat pe sodiu, 0,5 ml trimetilclorsilan și 0,5 ml hexametildisilazan. Se agită timp de o oră la temperatură ambiantă, după care se lasă în repaos peste noapte. Se diluează sub agitare cu 5 ml eter etilic uscat și se filtrează sub azot. Stratul eteric limpede se evaporă la vid, cu o suflare ușoară de azot uscat, și se menține la  $\leq 1$  mm presiune (temperatura băii 60°C), când se elimină complet excesul de reactivi.

Reziduul, un lichid incolor, uleios, se păstrează peste pentoxid de fosfor. Produșii au tensiuni de vapori extrem de scăzute. Pentru analiza elementară, produșii au mai fost supuși unei purificări prin gaz-cromatografie preparativă.



#### 4.2.5. Metilarea produsilor de hidroliză cu dimetilsulfat.

Seria (XIV)-(XXII) se poate metila sub forma sărurilor obținute prin separarea lor prin cromatografie în strat subțire preparativă. În condiții micro, se introduc în jur de 20 mg produs de hidroliză într-o fiolă de 1 ml, se adaugă 0,2 ml dimetilsulfat, se închide fiola la flacără, și se menține la 90°C timp de o oră. Se dizolvă conținutul fiolei în 2 ml cloroform și se spală cu 5 porțiuni de câte 2 ml soluție apoasă de amoniac diluată (cca. 5 %) până la îndepărtarea completă a dimetilsulfatului (control gaz-cromatografic). Se usucă cloroformul peste sulfat de sodiu anhidru și se evaporă la vid, rezultând un reziduu cristalin de produs metilat, P-oxo-N-metil-ciclofosfazanice, recristalizabil din acetat de butil. (v. tab.16, pag.77)

#### 4.2.6. Sinteza 2-cianetoxi-ciclofosfazenelor (XXXII) și (XXXIII).

Intr-un reactor identic cu cel descris la 4.2.2., uscat după aceeași metodă, se introduc 0,1 moli  $(\text{NPCl}_2)_n$ ,  $n=3$  și 4, raportat la unitatea  $\text{NPCl}_2$ , și se adaugă 60 ml piridină sub o ușoară suflare cu azot, agitându-se până la dizolvare completă. Se răcește la +15°C și se picură agitând intens 0,24 moli  $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$  în 10 minute, menținând prin răcire temperatura la +15°C. După 60 minute se ridică temperatura la cea ambiantă și se mai agită 3 ore. Cristalizează abundant clorhidratul piridinei. Se prelucurează amestecul după 48 ore staționare în reactorul închis.

Se adaugă 150 ml clorură de metilen p.a. la amestecul de reacție. Se spală într-o pîlnie de separare cu:

- 40 ml apă, 100 g gheață și acid sulfuric 20% pînă la un pH în jur de 4;
- de două ori cu cîte 60 ml apă acidulată cu acid sulfuric la pH = 4;
- de două ori cu cîte 60 ml apă distilată;
- o dată cu 60 ml apă cu un adaos de 0,5 g bicarbonat de sodiu.

Stratul organic se depozitează 24 ore pe sulfat de sodiu anhidru și se evaporă rotativ la un vid de 50 mm, și apoi la 1 mm Hg, la maximum 60°C (temperatura băii).

Rezultă (XXXII) și (XXXIII) ca lichide uleioase, limpezi, aproape incolore, cromatografic pure (cromatografie în strat subțire).

#### 4.3. Metode de analiză utilizate.

Analizele elementare pentru carbon, hidrogen și azot au fost executate la un aparat Carlo Erba "Elemental Analyzer" model 1100. Fosforul și clorul s-au determinat cu ajutorul metodei Schöninger.

Spectrele în I.R. s-au înregistrat la un aparat Perkin Elmer model 457.

Spectrele  $^1\text{H-NMR}$  s-au realizat la un aparat VARIAN (60 MHz), TESLA (80 MHz) respectiv JEOL (100 MHz).

Analizele gaz-cromatografice s-au efectuat la un gaz-cromatograf Carlo Erba "Fractovap GT", utilizând coloane din oțel inoxidabil cu 5mm diametru interior, atât pentru operațiile analitice, cât și pentru cele preparative.

Analiza termală diferențială s-a făcut la un derivatograf MOM de tip Paulik-Paulik-Erdey.

Spectrele de masă s-au înregistrat la un spectrometru de masă VARIAN-MAT, cu introducerea directă a probelor solide și lichide în sursa de ioni cu ajutorul unor microcreuzete.

o

## 5. CONCLUZII

Investigațiile cuprinse în prezentul studiu au avut ca scop elucidarea unor aspecte fundamentale și aplicative în chimia organo-ciclofosfazenelor, studiindu-se cu precădere combinații cu efect ignifugant potențial, referitor la aspecte legate de sinteza și caracterizarea lor, precum și stabilitatea lor hidrolitică și termică. S-a pornit de la un studiu exhaustiv al literaturii de specialitate (255 indicații bibliografice). Cercetările originale au condus la următoarele rezultate și concluzii:

1. S-a elaborat o metodă originală de sinteză a ciclopoli-(diclorfosfazenelor), aplicabilă la scară mare;
2. Se prezintă o schemă originală de izolare, purificare și ultrapurificare a oligomerilor ciclici inferiori ai clorfosfazenelor ciclice, bazată pe sublimare la vid și topire zonală;
3. S-au adus contribuții la elucidarea mecanismului de reacție a triclorurii de fosfor cu amoniac, prin desfășurarea ei la  $-80^{\circ}\text{C}$  într-un solvent inert și reacția produsilor intermediari, instabili la temperaturi joase, cu metoxid de sodiu. Speciile formate s-au analizat prin spectrometrie de masă și spectroscopie I.R., rezultatele indicând formarea unor P-hidrogen-ciclofosfazene.
4. Se prezintă o imagine sinoptică a clasei esterilor ciclofosfazenici cu resturi n-alchil. S-au caracterizat 13 specii noi prin spectroscopie I.R., gaz-cromatografie și analiză elementară.

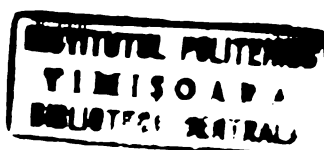
5. Se prezintă un studiu preparativ al hidrolizei ciclotris- și ciclotetrakis-(dimetoxifosfazenei), din care rezultă 9 produși noi, ciclici, sub formă de săruri. Un studiu  $^1\text{H}$ -RMN contribuie la elucidarea structurii și configurației anionilor ciclici. Se studiază reacția lor cu acizi (rezultând 9 specii protonate, noi) și față de trimetilclorsilan.

6. Se descriu primii trimetilsiloxiderivați ciclofosfazenici (9 specii noi) care se caracterizează prin spectrometrie de masă, spectrometrie în I.R., și analiză elementară.

7. Se studiază reacția de metilare a metoxiciclofosfazenelor inițiale și cu grade diferite de hidroliză, cu dimetilsulfat. Se descrie o reacție de "transpoziție" a grupării metil de la oxigen la azotul ciclic, care are loc în condiții blânde, sub efectul catalitic al dimetilsulfatului.

8. Se studiază cinetica și mecanismul hidrolizei alcaline a metoxi-ciclofosfazenelor cu inele de mărime diferită. Se descrie prima reacție, unde ciclul de șase atomi reacționează mai rapid decât cel de opt atomi la substituție nucleofilă, inversând raportul uzual de reactivitate. Parametrii de activare, efectul izotopic secundar de solvent la hidroliza în apă grea, studii de hidroliză în apă marcată cu  $^{18}\text{O}$  indică un atac al ionului hidroxil asupra atomului de carbon metilic, cu ruperea legăturii carbon-oxigen.

9. Se elucidează originea controversată a deplasării nuternice a benzii de vibrație N-H în spectrul I.R. al P-oxo-N-hidrogen-ciclofosfazenelor. Se demonstrează existența unor legături



de hidrogen puternice, care în unele cazuri particulare produc dimeri remarcabil de stabili, cu entalpii de disociere în jur de 6 kcal/mol.

10. Se prezintă 2-cianetoxiderivații ciclului trimer și tetramer și se studiază reactivitatea lor la piroliză (analiză termală diferențială). Se pune în evidență o reacție deosebit de netă de eliminare termică intramoleculară de acrilonitril. Se studiază cinetica acestei reacții, aducându-se dovezi în sensul că ea este de ordinul întâi față de componenta ciclofosfazenică. Pe această bază se propune un mecanism plauzibil, peste o stare de tranziție ciclică de șase atomi, cu participarea atomului de azot din ciclu.

11. Se studiază hidroliza bazică a 2-cianetoxiciclofosfazelor. Studiile efectuate indică o reacție de eliminare de acrilonitril în cataliză bazică, cu formarea concomitentă a unor metafosfimați ciclici.

12. Se prezintă unele date privind tehnologia unui ignifugant fosfazenic, care face obiectul unei propuneri de brevet de invenție. Sinteza ignifugantului a fost realizată și optimizată la scară de laborator, la scară de micropilot și este în curs de realizare pe instalații adecvate din cadrul I.Ch. Turda și I.Ch. Rîșnov.

13. Rezultatele cuprinse în prezenta lucrare au fost publicate, respectiv sînt în curs de publicare în cadrul a șase lucrări științifice din țară și din străinătate.

14. Au fost sintetizați și caracterizați prin spectrometrie în I.R., de masă, cromatografie gazoasă și în strat subțire,

analiză elementară (carbon, hidrogen, azot, fosfor, clor), prin spectre  $^1\text{H}$ -RMN și prin alte metode un număr de 33 produși noi din seria ciclofosfazenică:

- seria de n-alchilesteri (I)-(XIII) ;
- seria de P-oxo-N-hidrogen-ciclofosfazene (XIV)-(XXII) ;
- seria de trimetilsiloxiderivați ciclofosfazenici (XXIII)-(XXXI) ;
- 2-cianetoxiderivații ciclofosfazenici (XXXII) și (XXXIII).

BIBLIOGRAFIE

1. N.L.Paddock și H.T.Searle, Adv.Inorg.Chem.Radiochem. 1, 347(1959)
2. R.A.Shaw, Chem. and Ind. 1959, 412
3. R.A.Shaw, B.W.Fitzsimmons și B.C.Smith, Chem.Rev. 62, 247(1962)
4. T.Yvernault și G.Casteignau, Bull.Soc.Chim.France 1966, 1469
5. H.R.Allcock, Chem.Engn.News 1968, 68
6. R.A.Shaw, R.Keat și C.Hewlett, Prep.Inorg.React. 2, 1 (1956)
7. S.Pantel și M.Becke-Goehring: "Sechs- und achtgliedrige Ring-systeme in der Phosphor-Stickstoff-Chemie", Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1969
8. H.R.Allcock, Chem.Rev. 72 (4), 315(1972)
9. R.E.Singler, N.S.Schneider și G.L.Hagnauer, Polym.Eng.Sci. 15, 321(1975)
10. R.Keat, Organophosphorus Chem. 6, 182(1974)
11. N.V.Philips Gloeilampenfabrieken, Brev.francez 1.369.653(1962)
12. D.Lipkin, Brev.SUA 2.192.921(1940)
13. R.E.Castle și S.S.Ristich, J.Agr.Food Chem. 14, 301(1966)
14. J.W.Drake, Nature 197, 1028(1963)
15. P.B.Morgan și G.C.LaBreque, J.Econ.Entomol. 55, 626(1962)
16. C.E.Mendoza și D.C.Peters, J.Econ.Entomol. 61, 416(1968)
17. H.Koopman și J.Daams, Brev.SUA 3.284.185(1966)
18. M.Reuter și J.Herok, Brev.RFG 1.114.181(1961)
19. A.Salaun, Brev.francez 1.493.736(1967)
20. R.F.W.Rätz, Brev.SUA 3.131.207(1964)
21. R.F.W.Rätz, H.J.Schroeder, H.Ulrich, E.Kober și C.J.Grundmann, J.Amer.Chem.Soc. 84, 551(1962)



22. G.M.Nichols, Brev.francez 1.356.145(1964)
23. R.E.Dolle și C.Tamborski, Brev.SUA 3.313.731(1967)
24. C.J.Brown, J.Polym.Sci. 5, 465(1950)
25. G.F.Ottmann, H.Lederle și E.Kober, Ind.Eng.Chem. 5, 202(1966)
26. C.Hamalainen, Brev.SUA 2.681.295(1954)
27. R.G.Rice, B.H.Geib, L.A.Kaplan și J.R,Hooker, Brev.SUA 3.121.704 (1964)
28. R.G.Rice, B.H.Geib și L.A.Kaplan, Brev.SUA 3.108.989(1963)
29. M.Becke-Goehring și D.Neubauer, Brev.RFG 1.143.127(1963)
30. J.E.Mahan, Brev.SUA 3.214.421(1965)
31. L.E.A.Godfrey și J.W.Schannel, Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Develop. 9, 426(1970)
32. C.A.Redfarn și H.Coates, Brev.SUA 2.909.446(1959)
33. S.R.Hobart, G.L.Drake și J.D.Guthrie, Amer.Dyest.Rep. 51, 657 (1962)
34. H.Rose, H.Vollmer, J.Wartmann și H.Jastrow, Brev.RFG 2.364.373. (1975)
35. Kadokura, Toshihiko; Saito, Masumi; Miyagi, Tokuya; Brev.jap. 72, 45.636(1972)
36. Kawamura, Hideo; Ikeno, Shinobu; Brev.Jap. 73, 30.159(1973)
37. Kawamura, Hideo; Ikeno, Shinibu; Brev.Jap. 73, 08.266(1973)
38. V.S.Frank, E.W.Lard și E.E.Stahly, Brev.SUA 3.867.344(1975)
39. Maki, Hirohisa; Brev.Jap. 75, 67.894(1975)
40. Wajima, Motoyo; Tada, Ritsuro; Nakamura, Takao; Brev.Jan. 73, 76.998(1973)
41. H.R.Allcock și R.L.Kugel, J.Amer.Chem.Soc. 87, 4216(1965)
42. H.R.Allcock, R.L.Kugel și K.J.Valan, Inorg.Chem. 5, 1709(1966)
43. R.E.Singler, N.S.Schneider și G.L.Hagnauer, Polym.Eng.Sci.

15(5), 321(1975)

44. G.Allen și R.M.Mortier, Polymer 13, 253(1972)
45. H.R.Allcock, Angew.Chem. 89, 153(1977)
46. L.Caglioti, M.Poloni și G.Rosini, J.Org.Chem. 33, 2979(1968)
47. B.I.Stepanov și G.I.Migacev, Brev.URSS 196,773(1967)
48. K.O.Das, Experientia, 25, 1238(1969)
49. S.Nitzsche, Brev.RFG 1.279.019(1967)
50. F.Meiller, Brev.francez 1.553.949(1969)
51. D.P.Craig și N.L.Paddock, "Nonbenzenoid Aromatics", vol.II. Academic Press, New York, London, 1971, pag.274
52. M.Becke-Goehring, Fortschr.Chem.Forschung. 10, 207(1968)
53. M.Becke-Goehring și W.Lehr, Chem.Ber. 94, 1591(1961)
54. M.Becke-Goehring și W.Lehr, Z.allg.anorg.Chem. 325, 287(1963)
55. M.Becke-Goehring, T.Mann și H.D.Euler, Chem.Ber. 94, 191(1961)
56. I.Haiduc, "Inorganic Ring Systems", Wiley, New York, 1970, pag.624
57. R.Keat și R.A.Shaw, "Organic Phosphorus Compounds", vol.VI. Interscience, New York, 1973, pag. 834
58. A.Wilson și D.F.Carrol, J.Chem.Soc. 1960, 2548
59. G.J.Bullen, J.Chem.Soc. A, 1971 1450
60. A.J.Wagner și A.Vos, Acta Crystallogr.B. 24, 707(1968)
61. D.W.J.Cruickshank, J.Chem.Soc. 1961, 5486
62. R.E.Rundle, Surv.Progr.Chem. 1, 81(1963)
63. J.Emsley și N.L.Paddock, J.Chem.Soc. 1968, 2590
64. Y.Kobayashi, L.A.Chasin și L.B.Clapp, Inorg.Chem. 2,212(1963)
65. S.K.Das, R.Keat, R.A.Shaw și B.C.Smith, J.Chem.Soc. 1965,5032

66. A.Wilson și D.F.Carrol, Chem. and Ind. 1958, 1558
67. A.Wilson și D.F.Carrol, J.Chem.Soc. 1960, 2548
68. A.C.Chapman și N.L.Paddock, J.Chem.Soc. 1962, 635
69. T.Moeller și S.G.Kokalis, J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 1397(1963)
70. L.W.Daasch, J.Amer.Chem.Soc. 76, 3403(1954)
71. A.C.Chapman, N.L.Paddock, D.H.Paine, H.T.Searle și D.R.Smith, J.Chem.Soc. 1960, 3608
72. E.Hobbs, D.E.C.Corbidge și B.Raistrick, Acta Crystallogr. 6, 621(1953)
73. L.G.Hoard și R.A.Jacobson, J.Chem.Soc.A, 1966, 1203
74. H.Hess și D.Forst, Z.anorg.allg.Chem. 342, 240(1966)
75. M.W.Dougill, J.Chem.Soc. 1961, 5471
76. W.C.Marsh și J.Trotter, J.Chem.Soc.A, 1971, 169
77. G.J.Bullen, J.Chem.Soc. 1962, 3193
78. D.P.Craig și N.L.Paddock, J.Chem.Soc. 1962, 4118
79. D.P.Craig, J.Chem.Soc. 1959, 997
80. K.A.R.Mitchell, Chem.Rev. 69, 157(1969)
81. K.A.R.Mitchell, J.Chem.Soc.A, 1968, 2683
82. D.P.Craig și E.A.Magnusson, J.Chem.Soc. 1956, 4895
83. J.R.Van Wazer, J.Amer.Chem.Soc. 78, 5709(1956)
84. H.R.Allcock, "Phosphorus-Nitrogen Compounds", Academic Press, New York, 1972
85. H.R.Allcock, R.L.Kugel și E.G.Stroh, Inorg.Chem. 11, 1120(1972)
86. D.P.Craig și N.L.Paddock, Nature 181, 1052(1958)
87. D.P.Craig, Chem. and Ind. 1953, 3
88. D.P.Craig, M.L.Heffernan, R.Mason și N.L.Paddock, J.Chem.Soc. 1961, 1376
89. H.R.Allcock, R.L.Kugel și K.J.Valan, Inorg.Chem. 5, 1709(1966)

90. H.R.Allcock, J.Amer.Chem.Soc. 86, 2591(1964)
91. K.L.Paciorek, Inorg.Chem. 3, 96(1964)
92. H.R.Allcock și W.J.Birdsall, Inorg.Chem. 10, 2495(1971)
93. M.J.S.Dewar, E.A.C.Lucken și M.E.Whitehead, J.Chem.Soc. 1960, 2423
94. B.Lakatos, A.Hess, S.Holly și G.Horvath, Naturwiss. 49, 493 (1962)
95. S.B.Hartley, N.L.Paddock și H.T.Searle, J.Chem.Soc. 1961, 430
96. D.P.Craig și N.L.Paddock, J.Chem.Soc. 1962, 4118
97. D.P.Craig și K.A.R.Mitchell, J.Chem.Soc. 1965, 4682
98. D.P.Craig și K.A.R.Mitchell, J.Chem.Soc. 1968, 2683
99. V.H.Dibeler, R.M.Reese și F.L.Mohler, J.Chem.Phys. 26, 304(1957)
100. W.Snedden, Adv.Mass.Spectr. 2, 456(1963)
101. G.E.Coxon, T.F.Palmer și D.B.Sowerby, J.Chem.Soc.A, 1967, 1568
102. C.E.Brion și N.L.Paddock, J.Chem.Soc.A, 1968, 388
103. C.D.Schmulbach, A.G.Cook și V.R.Miller, Inorg.Chem. 7, 3462 (1968)
104. C.E.Brion și N.L.Paddock, J.Chem.Soc.A, 1968, 392
105. A.Schmidpeter, J.Ebeling, H.Stary și C.Weingand, Z.allg.anorg. Chem. 394, 171(1972)
106. J.P.Faucher, C.Glemser, J.F.Labarre și R.A.Shaw, C.R.Acad.Sci. Paris, 279, (C) 441(1974)
107. J.A.Pople, G.A.Segal și D.P.Santry, J.Chem.Phys. 43, 129(1965)
108. D.R.Armstrong, G.H.Longmuir și P.G.Perkins, J.Chem.Soc., Chem. Commun. 1972, 464
109. J.P.Faucher și J.F.Labarre, Phosphorus, 3, 265(1974)
110. J.P.Faucher și J.F.Labarre, J.Molec.Struct. 17, 159(1973)

111. D.R.Armstrong, M.C.Easdale și P.G.Perkins, Phosphorus, 3, 251 (1974)
112. D.R.Armstrong, M.C.Easdale și P.G.Perkins, Phosphorus, 3, 259 (1974)
113. J.P.Faucher și J.F.Labarre, J.Molec.Struct. 25, 109(1975)
114. J.Liebig și F.Wöhler, Annalen 11, 139(1834)
115. C.Gerhardt, Ann.Chim.Phys. 18, 188(1846)
116. H.J.Gladstone, J.Chem.Soc. 2, 121(1850)
117. H.J.Gladstone, J.Chem.Soc. 3, 135(1851)
118. M.Laurent, C.R.hebd.Seances Acad.Sci. 31, 356(1850)
119. H.N.Stokes, Amer.Chem.J. 17, 275(1895)
120. H.N.Stokes, Amer.Chem.J. 18, 780(1896)
121. H.N.Stokes, Amer.Chem.J. 20, 740(1898)
122. R.Schenck și G.Römer, Ber.dtsch.Chem.Ges. 57 B, 1343(1924)
123. J.E.Proctor, N.L.Paddock și H.T.Searle, Brev.RFG 1.079.014(1960)
124. X.Bilger, Brev.francez 1.327.119(1963)
125. M.Yokoyama și F.Yamada, Kogakuin Daigaku, Kenkyu Hokoku, 5, 5 (1958)
126. D.J.Jaszka și T.M.Dexter, Brev.francez 1.382.954(1964)
127. M.L.Nielsen, Brev.SUA 3.347.643(1967)
128. J.D.Teja și R.A.Peters, Brev.SUA 2.788.286(1957)
129. V.B.Tolstoguzov și S.M.Zivuchin, Brev.URSS 141.868(1968)
130. S.M.Zivuchin, V.B.Tolstoguzov și M.M.Levițhii, Jur.Neorg.Chim. 6, 2414(1961)
131. N.L.Paddock și H.T.Searle, Brev.RFG 1.085.508(1959)
132. N.L.Paddock și H.T.Searle, Brev.engl. 905.315(1962)
133. J.Emsley și P.B.Udy, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1967, 633 °

134. G.Wunsch, R.Schiedermaer, V.Kiener, E.Fluck și G.Heckmann, Chemiker-Ztg. 21, 832(1970)
135. G.Wunsch, Brev.belgian 748.775(1969)
136. J.E.Proctor, N.L.Paddock și H.T.Searle, Brev.SUA 3.667.922(1972)
137. J.K.Maund și C.H.G.Hands, Brev.SUA 3.677.720(1972)
138. Albright and Wilson Ltd., Brev.engl. 1.016.642(1966)
139. N.L.Paddock și H.T.Searle, Brev.SUA 3.008.799(1958)
140. N.L.Paddock și H.T.Searle, Brev.RFG 1.076.100(1960)
141. H.R.Dittmar și J.H.Burney, Brev.SUA 2.862.799(1958)
142. H.Dreifus, Brev.SUA 3.697.171(1970)
143. Albright and Wilson Ltd. Brev.belgian 638.101(1964)
144. W.G.Pfann, Trans.Amer.Inst.Mining Metallurg.Eng. 194, 747(1952)
145. H.Schildknecht, "Zonenschmelzen", Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim, Bergstrasse(1964)
146. P.Schulz și R.Vilceanu, Rev.Roum.Chim., sub tipar
147. M.Becke-Goehring și W.Lehr, Z.allg.anorg.Chem. 327, 130(1964)
148. A.Schmidpeter și K.Düll, Chem.Ber. 100, 1116(1967)
149. H.P.Latscha, Z.Naturforsch. 23 b, 139(1968)
150. M.Becke-Goehring și W.Lehr, Chem.Ber. 94, 1591(1961)
151. E.Fluck, Z.Naturforsch. 18 b, 664(1963)
152. W.Lehr și M.Schwarz, Z.anorg.allg.Chem. 363, 43(1968)
153. J.Liebig și F.Wöhler, Ann.Pharm. 11, 139(1834)
154. C.Hugot, C.R.Acad.Sci. 141, 1235(1905)
155. H.Moureu și G.Wetroff, C.R.Acad.Sci. 201, 1381(1935)
156. M.Becke-Goehring și J.Schulze, Chem.Ber. 91, 1188(1958)
157. A.Schmidpeter și H.Rossknecht, Chem.Ber. 107, 3146 (1974)
158. A.Schmidpeter și H.Rossknecht, Angew.Chem. 81, 572(1969)
159. A.Schmidpeter, J.Ebeling, H.Stary și C.Weingand, Z.anorg.allg.

- Chem., 394, 171(1972)
160. J.Ebeling, M.Avitabile Leva, H.Stary și A.Schmidpeter, Z.Naturforsch. 26 b, 650(1971)
161. A.Schmidpeter și H.Rossknecht, Z.Naturforsch. 26 b, 81(1971)
162. B.R.Dishon, J.Amer.Chem.Soc. 71, 2251(1949)
163. R.F.W.Rätz și M.Hess, Chem.Ber. 84, 889(1951)
164. M.Yokoyama, Nippon Kagaku Zasshi, 80, 1192(1959)
165. B.W.Fitzsimmons și R.A.Shaw, Chem. and Ind. 1961, 109
166. B.W.Fitzsimmons și R.A.Shaw, J.Chem.Soc. 1964, 1735
167. B.W.Fitzsimmons și R.A.Shaw, Inorg.Synth. 8, 77(1966)
168. E.Kovats, Helv.Chim.Acta, 41, 1915(1958)
169. E.Kovats, Helv.Chim.Acta, 46, 2705(1963)
170. H.J.Berker și F.Seel, Z.anorg.allg.Chem. 305, 148(1960)
171. S.Califano, J.Inorg.Nucl.Chem. 24, 483(1962)
172. D.B.Sowerby și L.F.Audrieth, Chem.Ber. 94, 2670(1961)
173. C.T.Ford, F.E.Dickson și I.I.Bezman, Inorg.Chem. 4, 890(1965)
174. L.W.Daasch și D.C.Smith, Analyt.Chem. 23, 853(1951)
175. R.A.Shaw și C.Stratton, Chem. and Ind. 1959, 54
176. E.Uhlig și H.Eckert, Z.Anal.Chem. 204, 332(1965)
177. R.Vîlceanu, P.Schulz și L.Kurunczi, Lucr.III.Conf.Nat.Chim. Analit.Braşov, 1971, 4, 193
178. F.G.R.Gimblett, Chem. and Ind. 1958, 365
179. K.S.Brenner, J.Chromatogr. 57, 131(1971)
180. E.Niecke, H.Thamm și D.Boehler, Inorg-Nucl.Chem.Lett. 8, 261 (1972)
181. B.Green, D.B.Sowerby și P.Clare, J.Chem.Soc. 1971, 3487
182. B.Green și D.B.Sowerby, J.Inorg.Nucl.Chem. 33, 3687(1971)



183. P.Schulz, R.Vilceanu și D.Ciubotariu, J.Chromatogr. 111, 434 (1975)
184. B.W.Fitzsimmons, C.Hewlett, K.Hills și R.A.Shaw, J.Chem.Soc.A, 1967, 679
185. B.W.Fitzsimmons, C.Hewlett și R.A.Shaw, J.Chem.Soc. 1965, 7432
186. H.R.Allcock și E.J.Walsh, J.Amer.Chem.Soc. 91, 3102(1969)
187. H.R.Allcock și E.J.Walsh, J.Amer.Chem.Soc. 94, 119(1972)
188. H.R.Allcock și E.J.Walsh, J.Amer.Chem.Soc. 94, 4538(1972)
189. D.Feakins, W.A.Last și R.A.Shaw, J.Chem.Soc. 1964, 2387
190. D.Feakins, W.A.Last și R.A.Shaw, J.Chem.Soc. 1964, 4464
191. D.Feakins, W.A.Last, N.Neemuchwala și R.A.Shaw, J.Chem.Soc. 1965, 2804
192. D.Feakins, W.A.Last, N.Neemuchwala și R.A.Shaw, Chem. and Ind. 1963, 164
193. R.Vilceanu și P.Schulz, Phosphorus, 6, 231(1976)
194. R.Keat și R.A.Shaw, J.Chem.Soc. 1966, 908
195. R.Keat și R.A.Shaw, J.Chem.Soc. 1965, 2215
196. R.Keat, R.A.Shaw și M.Woods, J.Chem.Soc.Dalton Trans. 1976, 1582
197. H.P.Latscha, Z.anorg.allg.Chem. 362, 7(1968)
198. K.Schumann și A.Schmidpeter, Phosphorus, 3, 51(1973)
199. C.T.Ford, F.E.Dickson și I.I.Bezman, Inorg.Chem. 3, 177(1964)
200. R.Keat și R.A.Shaw, J.Chem.Soc. 1965, 4802
201. R.K.Harris, Inorg.Chem. 5, 701(1966)
202. E.G.Finer, R.K.Harris, M.R.Bond, R.Keat și R.A.Shaw, J.Molec. Spectrosc. 33, 72(1970)
203. P.Diehl, R.K.Harris și R.G.Jones, "Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy" vol.III., Pergamon Press, Oxford and New York, 1967, cap.1.



204. R.Keat, S.K.Ray și R.A.Shaw, J.Chem.Soc. 1965, 7193
205. P.Clare, D.B.Sowerby, R.K.Harris și M.I.M.Wazeer, J.Chem.Soc. Dalton Trans. 1975, 625
206. M.Biddlestone, S.S.Krishnamurthy, R.A.Shaw, și M.Woods, Phosphorus, 3, 179(1973)
207. P.Clare și D.B.Sowerby, J.Inorg.Nucl.Chem. 36, 729 (1974)
208. D.Millington și D.B.Sowerby, J.Chem.Soc.Dalton Trans. 1972, 2035
209. W.Wanek și E.Thilo, Z.Chem. 7, 108(1967)
210. S.M.Zivuchin, V.B.Tolstoguzov și A.I.Ivanov, Jur.Neorg.Chim. 7, 2192(1962)
211. L.Birkofer și A.Ritter, Angew.Chem.Internat.Ed. 4, 417(1965)
212. M.Mokita și W.W.Wells, Anal.Biochem. 5, 523(1963)
213. B.W.Fitzsimmons și R.A.Shaw, Proc.Chem.Soc. 1961, 258
214. B.W.Fitzsimmons, C.Hewlett și R.A.Shaw, J.Chem.Soc. 1964, 4459
215. B.W.Fitzsimmons, C.Hewlett și R.A.Shaw, J.Chem.Soc. 1965, 7432
216. B.W.Fitzsimmons și C.Hewlett, Inorg.Synth. 8, 77(1966)
217. D.B.Sowerby, J.Chem.Soc.A, 1965, 1396
218. J.M.E.Goldschmidt și E.Licht, J.Chem.Soc.A, 1971, 2429
219. J.M.E.Goldschmidt și E.Licht, J.Chem.Soc.Dalton Trans. 1972, 728
220. J.M.E.Goldschmidt și E.Licht, J.Chem.Soc.Dalton Trans. 1972, 732
221. J.V.Bailey și R.E.Parker, Chem. and Ind. 1962, 1823
222. T.Moeller și S.G.Kokalis, J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 1397(1963)
223. M.Yokoyama și H.Cho, Kagakuin Diagaku Kenkyu Hokoku, 15, 22 (1964)
224. S.K.Ray și R.A.Shaw, Chem. and Ind. 1959, 53
225. B.Cadon, K.Hills și R.A.Shaw, Proc.Chem.Soc. 1963, 390

226. B.Capon, K.Hills, și R.A.Shaw, J.Chem.Soc.A, 1965, 4059
227. F.Seel și J.Langer, Z.anorg. allg.Chem. 295, 316(1958)
228. C.A.Bunton și V.J.Shiner, J.Amer.Chem.Soc. 83, 3207(1961)
229. C.A.Bunton și V.J.Shiner, J.Amer.Chem.Soc. 83, 42 (1961)
230. Comunicare verbală de la Prof.A.Schmidpeter(München)
231. B.W.Fitzsimmons și R.A.Shaw, J.Chem.Soc. 1964, 1735
232. M.Grayson și E.J.Griffith, "Topics in Phosphorus Chemistry"  
vol.VI. Interscience Publishers, New York, London, Sydney,  
Toronto, 1969, pag.274
233. D.F.Peppard, J.R.Ferraro și G.W.Mason, J.Inorg.Nucl.Chem. 7,  
231(1958)
234. D.F.Peppard, J.R.Ferraro și G.W.Mason, J.Inorg.Nucl.Chem. 16,  
246(1961)
235. L.J.Bellamy și L.Eecher, J.Chem.Soc.A, 1952, 475
236. D.F.Peppard și J.F.Ferraro, J.Inorg.Nucl.Chem. 10, 275(1959)
237. D.F.Peppard, J.R.Ferraro și G.W.Mason, J.Inorg.Nucl.Chem. 12,  
60 (1959)
238. R.A.Chittenden și L.C.Thomas, Spectrochim.Acta A, 22, 1449(1966)
239. R.A.Nyquist, Spectrochim.Acta A, 19, 713(1963)
240. E.A.Moelwyn-Hughes, "Physical Chemistry", 2<sup>nd</sup> edition, Pergamon  
press, Oxford, London, New York, Paris, 1961, pag.1031
241. L.J.Bellamy, "Advances in Infrared Group Frequencies", Methuen  
and Co., 11 New Fetter Lane, 1968, pag.285
242. G.B.Ansell și G.J.Bullen, J.Chem.Soc. A, 1968, 3026
243. R.Vilceanu și P.Schulz, Z.anorg.allg.Chem., sub tipar
244. "Organic Syntheses;" coll.vol.3., John Wiley and sons Inc. New  
York, 1965, pag. 436

245. "Organic Syntheses", coll.vol.1., John Wiley and Sons Inc., New York, 1965, pag.256
246. D.E.C.Corbidge și E.J.Lowe, J.Chem.Soc. 1954, 4555
247. E.Steger și K.Lunkwitz, Naturwiss. 48, 522(1961)
248. G.M.Tener, J.Amer.Chem.Soc. 83, 159(1961)
249. J.G.Moffat, J.Amer.Chem.Soc., 85, 1118(1963)
250. K.K.Cgilvie și D.J.Iwacha, Tetrahedron Lett. 317(1973)
251. H.J.Bittrich, D.Haberland și G.Just, "Leitfaden der chemischen Kinetik", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1973 pag.38
252. P.A.S.Smith, "The Chemistry of Open-Chain Nitrogen Compounds" vol.I., W.A.Benjamin, New York, Amsterdam, 1965, pag.212
253. "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie" ed.III., vol.13. Urban und Schwarzenberg, München-Berlin, 1962, pag.563
254. R.Vîlceanu, P.Schulz, Rev.Roum.Chim., sub tipar
255. P.Schulz, R.Vîlceanu, Dosar CSIM 85.997 (22.06.1976)