



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

MECANISMOS DE REACCION EN LA SINTESIS
DE FOSFAZENOS

(Rev. Bibliográfica)

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

P r e s e n t a :

FELIPE GOMEZ ALATORRE

México, D. F.

1978



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS 1978

DE M. T. 129 192

EN LA

PRON CIENCIA

DE LA



PRESIDENTE: Alicia Benitez de
Altamirano.

V O C A L : Cira Piña Pérez.

SECRETARIO: Francisco Esparza
Herrada.

Jurado asignado originalmente
según el tema.

1er SUPLENTE: Alberto Alarcón
Díaz.

2do. SUPLENTE: Raymundo Cea
Olivares.

Sitio donde se desarrolló el tema: Facultad de Química.

Sustentante: Felipe Gómez Alatorre.

Asesor del tema: Francisco Esparza Herrada.

A mis padres.

A mis hermanos.

A mi abuela.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradeci- -
miento al Dr. Francisco Espar_
za Herrada por su valiosa --
orientación en el desarrollo -
de este trabajo; al igual que
a mis maestros, amigos y fami_
liares que directa o indirecta_
mente me ayudaron a la reali-
zación de este trabajo.

INDICE GENERAL

	Págs.
I.- INTRODUCCION	1
II.- GENERALIDADES	3
A. Nomenclatura	3
B. Estructura	4
III.- METODOS USADOS PARA EL ESTUDIO DE LAS REACCIONES	6
A. Reacción del PCl_5 y NH_4Cl	6
B. Reacción de Polimerización	11
IV.- MECANISMOS PROPUESTOS	21
A. Reacción del PCl_5 y NH_4Cl	21
B. Mecanismo de Polimerización	27
V.- CONCLUSIONES	42
VI.- BIBLIOGRAFIA	45

MECANISMOS DE REACCION EN LA SINTESIS DE FOSFAZENOS

(Rev. Bibliográfica).

I. INTRODUCCION.

Los llamados fosfazenos compuestos de fósforo-nitrógeno, han sido estudiados a partir del siglo XIX. En 1834 se obtuvieron pequeñas cantidades del hexacloro ciclotrifosfazeno de la reacción del cloruro de amonio - con pentacloruro de fósforo. Posteriormente varios investigadores dedujeron la composición y el peso molecular - de este material. Estos compuestos han sido objeto de - una gran cantidad de estudios e investigaciones, particularmente, los fosfazenos cíclicos y los poliméricos son - los que han atraído mayormente la atención, no solamente desde los puntos de vista sintético y mecanístico, sino también en relación a sus características estructurales no comunes y su lugar en la Química de los polímeros.

Debido a la gran importancia de tipo mecanística - de los fosfazenos, se realizó en el presente trabajo una-

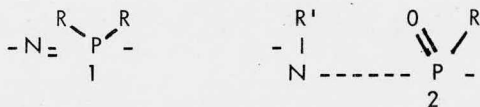
revisión bibliográfica comprendiendo los años de 1960 - hasta 1977 inclusive, del mecanismo de la reacción entre el cloruro de amonio y el pentacloruro de fósforo, - así como del mecanismo de polimerización de los fosfa-zenos, encontrándose un total de 23 artículos de interés para el presente estudio.

II. GENERALIDADES.

A. Nomenclatura.-

Para estos compuestos de fósforo-nitrógeno, existen cuatro sistemas diferentes de nomenclatura que están comúnmente en uso. Los cuales son (1) la notación "fosfazeno", (2) la terminología "fosfonitrilo", (3) el sistema "hidroazafosforina", y (4) la notación "fosfinimina" o "fosfazo". Siendo el sistema base y el más sistemático "fosfazeno".

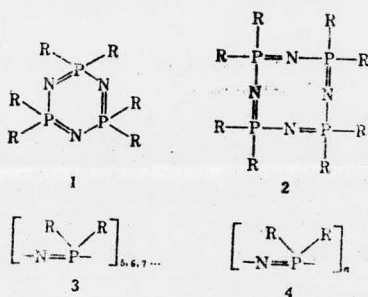
La base de este sistema de nomenclatura es que los compuestos que contienen la unidad (1) repetida se definen como fosfazenos, y aquellos que tienen la estructura mostrada en (2) son llamados fosfazanos.



Un sistema anular se indica por el prefijo ciclo, y el grado de polimerización es especificado por tri, tetra, penta....., poli.

B. Estructura.

Los ciclo y polifosfazenos tienen las estructuras generales mostradas en 1-4 con las series extendidas desde los trómeros cíclicos (1) continuando con los tetrameros cíclicos (2) y oligomeros cíclicos (3) a polímeros grandes (4) en los cuales el grado de polimerización, n , puede ser mayor a 15,000.



El grupo R, puede variar desde halógeno o pseudo-halógeno a grupos orgánicos tales como alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, mercapto, alquilamino y arilamino. La mayoría de los trómeros y tetrameros cíclicos son estables, sólidos, cristalinos blancos con propiedades físicas y solubilidades tipo "orgánico", por otro lado, los polímeros de cadena larga varían desde elastómeros a

termoplásticos, de acuerdo a la naturaleza de los grupos
sustituyentes.

III. METODOS USADOS PARA EL ESTUDIO DE LAS REACCIONES.

A. Reacción del PCl_5 y NH_4Cl .

1. La reacción del PCl_5 y NH_4Cl en $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$.

Dos investigadores Emsley y Udy efectuaron tres tipos de estudio (8), los cuales son los siguientes:

a) Grado de evolución del HCl

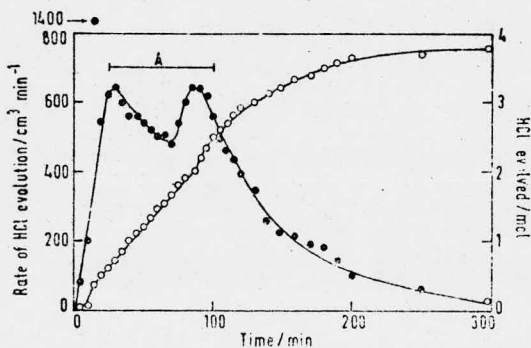


FIGURE 1 Rate of evolution of HCl (cm³/min) (●) and total number of moles of HCl evolved (○) from the reaction of PCl_5 and NH_4Cl ; A = region of boiling.

b) Conductividad.

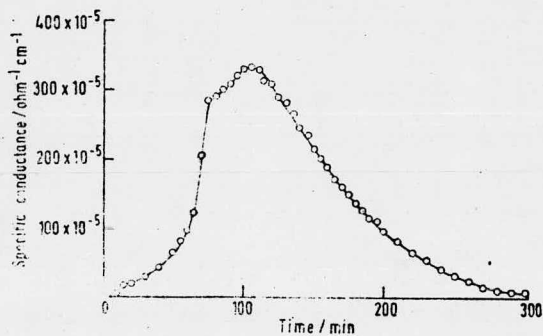


FIGURE 2. Change in specific conductance during the reaction of PCl_5 and NH_4Cl

c) Resonancia Magnética Nuclear ^{31}P

Composición de la mezcla de reacción.

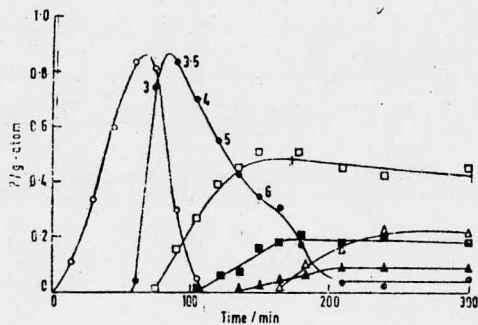
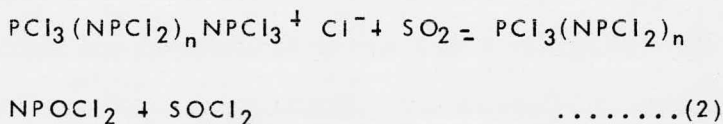
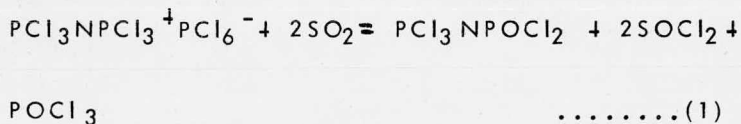


FIGURE 3. Composition of reaction mixture plotted in g-atoms of phosphorus: \circ , $\text{P}_5\text{NCl}_{12}$; \bullet , linear material (the numbers of this curve refer to the average number of phosphorus atoms per chain at a given time); \square , $\text{N}(\text{PCl}_2)_3$; \blacksquare , $\text{N}(\text{PCl}_2)_4$; \blacktriangle , $\text{N}(\text{PCl}_2)_6$; \blacklozenge , $\text{N}(\text{PCl}_2)_{10}$.

El tratamiento del material lineal con SO_2 convierte el final de cadena $-\text{PCl}_3^+$ en $-\text{POCl}_2$, lo anterior involucra dos reacciones (1) y (2).



La tabla siguiente enlista los cambios de R.M.N. ^{31}P de todos los tipos de compuestos encontrados en esta mezcla de reacción.

^{31}P N.m.r. shifts of cyclic and linear phosphonitrilic chlorides

Species	Shifts (p.p.m. with respect to P_2O_5)
$\text{Cl}_3\text{PNPCL}_3^+$	91.1s^{*b}
$\text{Cl}_3\text{P}_2\text{NP}_2\text{Cl}_2\text{NPCl}_3^+$	α 100 \pm 1.0d ^b
	β 126.5 \pm 1.0t ^{b,c}
$\text{Cl}_3\text{P}_2(\text{NP}_2\text{Cl}_2)_2\text{NPCl}_3^+$	α 102.8d ^d
	β 125.5t ^{e,d}
$\text{Cl}_3\text{P}_2\text{NP}_2\text{OCl}_2$	α 112.6 \pm 0.5d ^e
	β 126.7 \pm 0.2d ^e
$\text{Cl}_3\text{P}_2\text{NP}_2\text{Cl}_2\text{NP}_2\text{OCl}_2$	α 105.4 \pm 0.6d ^b
	β 132.5 \pm 0.5t ^{b,e}
	χ 125.9 \pm 0.5d ^b
$\text{Cl}_3\text{P}_2\text{NP}_2\text{Cl}_2\text{NP}_2\text{Cl}_2\text{NP}_2\text{OCl}_2$	α 102.5 \pm 1.0d ^f
	β 127.5 \pm 1.0t ^{e,f}
	χ 132.5 \pm 1.0t ^{e,f}
	δ 124.0 \pm 1.0d ^f
$(\text{NPCl}_2)_3$	92.5s ^e
$(\text{NPCl}_2)_4$	110.5s ^e
$(\text{NPCl}_2)_5$	120.5s ^e
$(\text{NPCl}_2)_6$	128.5s ^e
$(\text{NPCl}_2)_7$ and higher	130.8s ^e ---
POCl_3	110.6s ^h
PCl_5	303 - 417s ^{a,b,d}

Composición de la mezcla de reacción.

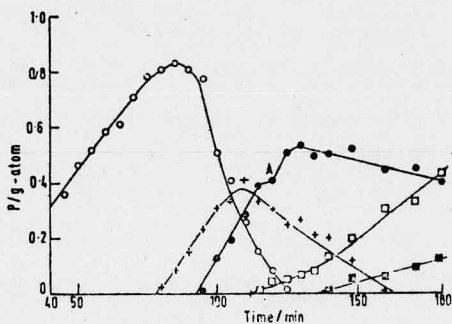


FIGURE 4 Composition of reaction mixture plotted in g-atoms of phosphorus: \circ , P_2NCl_{12} ; $+$, $P_2N_2Cl_9$; \bullet , $P_4N_2Cl_{11}$ and longer chains (A marks the point at which the longer material appears); \square , $(N_3PCl_2)_3$; \blacksquare , $(N_4PCl_2)_4$.

En una muestra tomada después de 30 minutos, el espectro de R.M.N. muestra el pico a 114 p.p.m. a ser el dominante, mientras que la misma muestra 6 horas después muestra el pico a 112 p.p.m. a ser el dominante, esto se muestra en la siguiente figura.

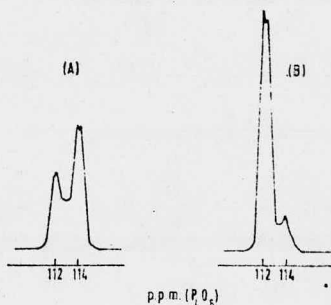


FIGURE 5 ^{31}P N.M.R. spectrum of sample removed from reaction mixture after 30 min (A) and same sample 6 h later (B).

Lehr y Schwarz (13) estudiaron la reacción del NH_4Cl con PCl_5 para la formación de cloruros de nitrato de fósforo, mediante medidas de espectroscopia de R.M.N ^{31}P . Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla.

$\delta = -86$ ppm	für $[\text{PCl}_4]^+$	in $[\text{PCl}_4][\text{SbCl}_6]$ und $[\text{PCl}_4][\text{HCl}_4]^{11)}$
-65 ppm	für $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCl}]^+$ ⁹⁾	
-21 ppm	für $[\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+$ ¹²⁾	bzw. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$ ¹³⁾
-12 ppm	für $\text{Cl}_3\text{PN}-$	
$+14$ ppm	für $-\text{NPCl}_2-$	in den Kationen $[\text{Cl}_3\text{P}(\text{NPCl}_2)_n\text{NPCl}_3]^+$ ¹²⁾
$+234$ ppm	für $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{PCl}_5$ ⁹⁾	
$+300$ ppm	für $[\text{PCl}_6]^-$ ¹²⁾	

Emsley y Udy (7) probaron nuevos catalizadores para la preparación de cloruros de fosfonitrilo, y encontraron que el POCl_3 es un buen catalizador para la reacción. Durante el curso de la reacción el oxiclorigenato de fósforo es lentamente transportado por el HCl eliminado y puede ser atrapado fuera de la corriente del gas.

El estudio de la acción de estos catalizadores se ilustra en la tabla siguiente.

Catalyst	Mole ratio PCl ₅ :catalyst	Cyclic products (%)	Linear products (%)	Reaction time (hr.)
None	—	61	39	7
H ₂ O	1:0-06	89	11	3½
POCl ₃	1:0-10	87	13	3½
P ₂ O ₅	1:0-06	93	7	3
H ₂ SO ₄	1:0-05	83	17	3½
Ca(OH) ₂	1:0-10	89	11	3½
MgSO ₄ ·H ₂ O	1:0-10	54	46	1½
MgCl ₂ ·6H ₂ O	1:0-02	69	31	4
CuCl ₂ ·2H ₂ O	1:0-05	48	52	4

B. REACCION DE POLIMERIZACION.-

Allcock y Best (1) realizaron tres tipos de estudio para la reacción de polimerización de los fosfazenos, - estos son:

- Medidas de capacitancia,
- Medidas de conductancia y
- Momentos Dipolo.

Los resultados experimentales de dichos estudios se muestran en las tablas siguientes:

a) Medidas de capacitancia.

TABLE I
Capacitance measurements for (NPCl₂)₂ and [NP(OC₂H₅)₂]₂

(NPCl ₂) ₂		[NP(OC ₂ H ₅) ₂] ₂	
Temp., °C	Dielectric constant	Temp., °C	Dielectric constant
120	2.71 ± 0.02	120	4.32
163	2.61	163	4.11
203	2.52	203.5	3.79
253	2.56-3.29*	252	3.55
202	3.92-4.05*	163	4.11
		139	1.17
		350	3.18
		120	4.35

*The dielectric constant rose continuously with time.

b) Medidas de conductancia.

TABLE II

Conductance measurements ($\text{mho cm}^{-1} \times 10^{11}$) for $(\text{NPCl}_2)_n$ and $[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_n$

$(\text{NPCl}_2)_n$		$[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_n$	
Temp., °C	Conductance	Temp., °C	Conductance
120	1.7-0.1	120	1.5
163	1.7	165	3.5
203	33	203.5	4.3
253	6250*	252	17.7
202	2900*	163.5	4.8
		139	2.4
		359	316.0
		120	17.7

*The conductance rose continuously with time.

c) Momentos Dipolo

TABLE III

Dipole moments of $(\text{NPCl}_2)_n$ and $[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_n$

Compound	Phase	Temp., °C	Dipole moment (D)
$(\text{NPCl}_2)_2$	Melt	120	0.98 ± 0.2*
"	Benzene	70	0.92 ± 0.1†
"	Benzene	30	0.83 ± 0.1†
$[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_2$	Melt	120	3.00*
"	Benzene	70	3.28†
"	Benzene	30	2.51†

*Ozger calculation.

†Guggenheim calculation.

Brion y Paddock (5) efectuaron un estudio acerca de los modelos de fragmentación de los cloruros de fosfonitrilo cíclicos $(\text{NPCl}_2)_n$ ($n=3-8$), mediante espectrometría de masas.

Dichos trabajos experimentales se ilustran en las tablas siguientes:

Tabla I. Distribución de iones en series $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_x^+$ TABLE I
Distribution of ions in $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_x^+$ series

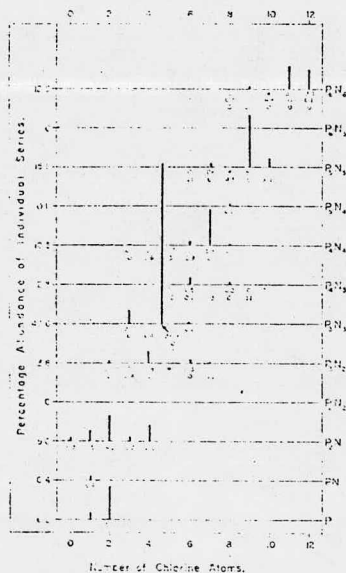
Parent	Yield of series in whole spectrum (%)	Yield of individuals within P_3N_3 series of monopositive ions (%)					
		$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6^+$	$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5^+$	$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4^+$	$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_3^+$	$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_2^+$	$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}^+$
$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4$	75.3	21.9	72.3	0.7	4.4	0.2	0.5
$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5$	5.5	0	18.3	9.5	69.1	0	3.1
$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$	9.1	0	69.9	1.5	27.9	0.7	0
$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_7$	40.2	0.3	91.9	0	7.8	0	0
$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_8$	28.4	3.3	89.9	0	6.8	0	0
$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_9$	9.3	0.1	91.0	0	8.9	0	0

Tabla 2. Distribución de Iones en series $P_3N_2Cl_x$

Parent	Yield of series in whole spectrum (%)	Yield of individuals within P_3N_2 series of monopositive ions (%)						
		$P_3N_2Cl_7^+$	$P_3N_2Cl_6^+$	$P_3N_2Cl_5^+$	$P_3N_2Cl_4^+$	$P_3N_2Cl_3^+$	$P_3N_2Cl_2^+$	$P_3N_2Cl^+$
$P_3N_2Cl_6$	0.65	0	0	0	87.0	0	13.0	0
$P_3N_2Cl_5$	3.33	0	19.3	5.2	68.8	0	6.2	0.5
$P_3N_2Cl_4$	3.27	0	31.1	7.8	54.5	2.3	4.3	0
$P_3N_2Cl_3$	2.32	2.9	13.5	0	77.3	Trace	6.3	0
$P_3N_2Cl_2$	2.42	0	21.1	0	71.1	3.3	4.5	0
$P_3N_2Cl_1$	1.25	0	28.1	2.4	69.5	0	0	0

Estos dos investigadores efectuaron también un espectro de masas del $(NPCI_2)_6$ en términos de series separadas, el cual se muestra a continuación.

ESPECTRO



The mass spectrum of $(NPCI_2)_6$ in terms of separate series. The scales for the different series are different. The percentage abundances of the singly charged ions are given under the corresponding peak, the second and third rows (where appropriate) giving the abundances of doubly and triply charged ions of the composition shown. Yields less than 0.1% are ignored. An asterisk denotes that the expected peak was obscured by that of a metastable ion. The measured intensities of the multiply charged ions were divided by the charge on them to ensure comparability.

Brion y Paddock realizaron también estudios acerca del porcentaje de abundancia de iones, lo anterior se muestra en las tablas 3 y 4.

TABLA 3.

TABLE 3
Percentage abundance of doubly charged ions of all types from parent molecules $(N^+PCl_2)_n$

n	3	4	5	6	7	8
Abundance (%)	3.8	8.2	9.8	17.7	15.2	8.5

Tabla 4

TABLE 4
Abundance of triply charged ions

Parent	Product	Abundance (%)	Parent	Product	Abundance (%)
$P_6N_6Cl_{12}$	$(P_6N_6Cl_{12})^{3+}$	0.07	$P_8N_8Cl_{16}$	$(P_8N_8Cl_{16})^{3+}$	0.03
	$(P_5N_5Cl_{11})^{3+}$	0.05		$(P_8N_8Cl_{15})^{3+}$	0.25
	$(P_6N_6Cl_{12})^{3+}$	0.02		$(P_7N_7Cl_{11})^{3+}$	0.38
$P_7N_7Cl_{14}$	$(P_7N_7Cl_{14})^{3+}$	0.12		$(P_7N_7Cl_6)^{3+}$	0.09
	$(P_6N_6Cl_3)^{3+}$	0.14		$(P_6N_6Cl_6)^{3+}$	0.15
	$(P_6N_6Cl_1)^{3+}$	0.02		$(P_6N_6Cl_2)^{3+}$	0.04
			$(P_6N_6Cl_{12})^{3+}$	0.08	

Dentro de este mismo trabajo Brion y Paddock hicieron un estudio sobre la dependencia de la distribución de series cíclicas y lineales en el tamaño de anillo de moléculas originales.

TABLA 5.

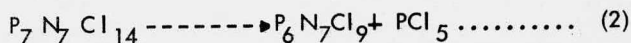
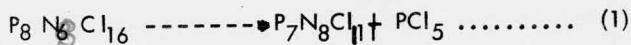
TABLE 5

Dependence of the distribution of cyclic and linear series on the ring size of parent molecule *

Parent	Freq. type	P	PN	P ₂ N	P ₂ N ₂	P ₃ N ₂	P ₃ N ₃	P ₄ N ₂	P ₄ N ₄	P ₅ N ₄	P ₅ N ₅	P ₆ N ₅	P ₆ N ₆	P ₇ N ₆	P ₇ N ₇	P ₈ N ₇	P ₈ N ₈	Total (%)
P ₃ N ₃ Cl ₆	Cyclic		1.7		0.9		78.4											81.0
	Linear	5.6		12.0		1.4												19.0
P ₄ N ₄ Cl ₈	Cyclic		1.3		0.1		6.6		65.8									73.8
	Linear	8.4		13.1		4.2		0.5										26.2
P ₅ N ₅ Cl ₁₀	Cyclic		0.5		0		9.5		14.4			59.0						83.4
	Linear	4.1		6.8		4.6		1.0		0								16.5
P ₆ N ₆ Cl ₁₂	Cyclic		0.4		0		40.6		10.3			15.1		12.0				78.4
	Linear	6.2		9.0		3.8		2.3		0.1			0					21.4
P ₇ N ₇ Cl ₁₄	Cyclic		0		0		28.7		26.2			8.6		15.0		7.1		85.6
	Linear	3.5		5.5		3.6		1.3		0.2			0		0			14.1
P ₈ N ₈ Cl ₁₆	Cyclic		0		0		9.5		23.5			24.9		4.1		5.0		25.4
	Linear	1.1		1.3		1.6		1.2		0.8			0.3		0.1		0	6.4

* The figure given is of the total percentage of ions of the type shown irrespective of chlorine content or charge. Yields less than 0.1% are ignored, though often present in traces when marked '0.' For convenience, chlorides of phosphorus are included with the linear series, and the PN series with the cyclic compounds.

Estos dos investigadores proponen una secuencia de reacciones de eliminación de $\text{PCl}_5(1), (2), (3)$ seguidas por una ionización y una descomposición.



Otros estudios efectuados fueron los siguientes:

- Porcentajes de rendimiento de iones de moléculas cíclicas condensadas (Tabla 6) y
- La descomposición de iones metaestables (Tabla 7).

TABLA 6.

TABLA 6

TABLE 6
Percentage yields of ions of condensed ring molecules

Parent	$P_3N_6Cl_6^+$	$P_6N_7Cl_6^+$	$P_6N_7Cl_8^+$	$P_7N_8Cl_8^+$	$P_7N_8Cl_{10}^+$
$P_3N_6Cl_{12}$...	0.07				
$P_7N_8Cl_{14}$...	0.07	0	0.16		
$P_8N_9Cl_{16}$...	0.05	0.03	0.43	0.02	0.47

TABLA 7

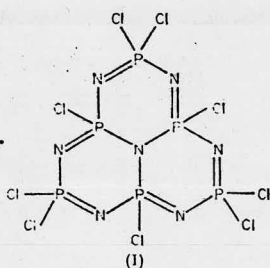
TABLE 7
Decomposition of metastable ions

Parent	Process	Parent	Process
$(NPCL)_3$	$P_3N_6Cl_6^+ \rightarrow P_3N_7Cl_5^+ + Cl$	$(NPCL)_7$	$P_7N_7Cl_{11}^+ \rightarrow P_7N_7Cl_{13}^+ + Cl$
$(NPCL)_4$	$P_4N_7Cl_8^+ \rightarrow P_4N_7Cl_7^+ + Cl$		$P_6N_7Cl_{12}^+ \rightarrow P_6N_7Cl_{11}^+ + Cl$
$(NPCL)_5$	$P_5N_8Cl_{10}^+ \rightarrow P_5N_8Cl_9^+ + Cl$		$P_5N_7Cl_{10}^+ \rightarrow P_5N_7Cl_9^+ + Cl$
$(NPCL)_6$	$P_6N_8Cl_{12}^+ \rightarrow P_6N_8Cl_{11}^+ + Cl$	$(NPCL)_8$	$P_8N_8Cl_{16}^+ \rightarrow P_8N_8Cl_{15}^+ + Cl$
	$P_7N_9Cl_{14}^+ \rightarrow P_7N_9Cl_{13}^+ + Cl$		$P_7N_7Cl_{11}^+ \rightarrow P_7N_7Cl_{13}^+ + Cl$
	$P_8N_9Cl_{15}^+ \rightarrow P_8N_9Cl_{14}^+ + Cl$		

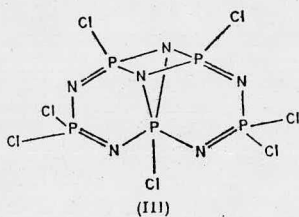
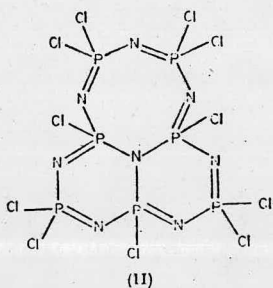
Finalmente proponen estos dos investigadores estructuras posibles de moléculas originales correspondientes a los iones mostrados en la Tabla 6, esto se ilustra en la figura siguiente:

(fig.sig.hoja)

FIGURA.



c.c.



Kireev y colaboradores (12) realizaron investigaciones cinéticas de la polimerización del hexaclorociclotrifosfazotrieno y despolimerización del polidiclorofosfazeno, los resultados de estas investigaciones se muestran en la tabla siguiente.

TABLA

Process	Temp., °C	Kinetic order of reaction	Activation energy, kcal/mole	Reference
Polymerisation in the absence of air	230-300	2	42	41
Depolymerisation (traces of oxygen)	230-300	1	50	42
Polymerisation in benzene in the presence of various catalysts	210	1	—	52
Polymerisation in the presence of benzoic acid	200-210	1	27.5	56
Polymerisation in a block	210-235	2	52	67
Polymerisation in the presence of benzoic acid and sodium benzoate	235	1	—	67
Polymerisation in a block	250-300	1	54	47

Soulen y Silverman (21) realizaon un estudio acerca de la polimerización del $(\text{PNCI}_2)_3$ a presiones y temperaturas altas.

La siguiente gráfica resume el equilibrio a presión y temperatura altas encontradas.

GRAFICA Figura 1.

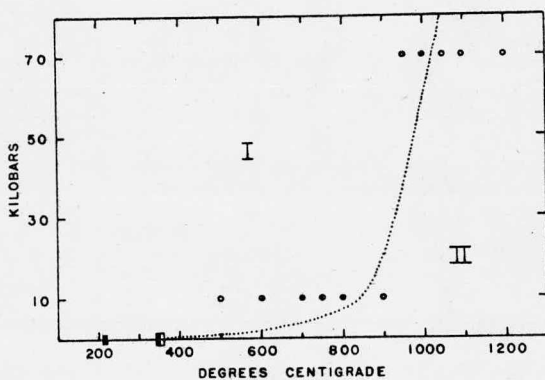


Fig. 1. Equilibrium of $(\text{PNCI}_2)_3$ polymerization to high polymer: (●) over 90% conversion to high polymer; (○) depolymerization in Region II, incomplete polymerization (due to slow rate) in Region II, incomplete polymerization (1-atm. results indicated on abscissa); (■) over 90% conversion to high polymer, data of Stokes¹ and Konecny et al.;⁴ (□) depolymerization, data of Stokes.¹ Region I: high polymer favored, region II: depolymerization occurs.

La figura 2 muestra el grado de polimerización del $(\text{NPCl}_2)_3$ a un polímero grande en aparatos de alta presión.

Figura 2

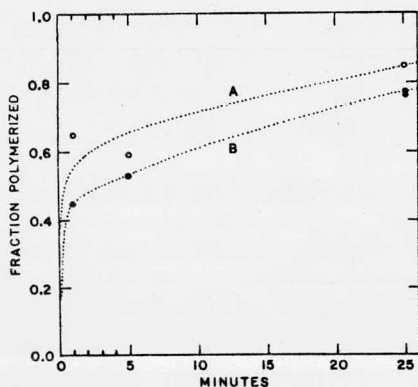


Fig. 2. Rate of polymerization of $(\text{NPCl}_2)_3$ to high polymer in high pressure apparatus: (A) 70 kbars, 900°C.; (B) 10 kbars, 500°C.

La figura 3 ilustra la conversión del $(\text{NPCl}_2)_3$ a un polímero grande en 5 minutos a una presión alta.

Figura 3.

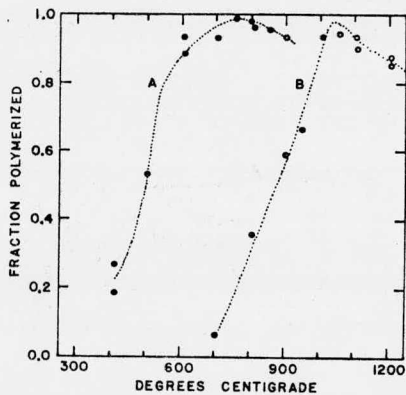


Fig. 3. Conversions of $(\text{NPCl}_2)_3$ to high polymer in 5 min. at high pressure: (A) at 10 kbars; (B) at 70 kbars; (●) incomplete or nearly complete polymerization; (○) depolymerization of high polymer noted.

Finalmente la figura 4 nos muestra curvas termogravimétricas de polímeros de fosfonitrilo.

Figura 4

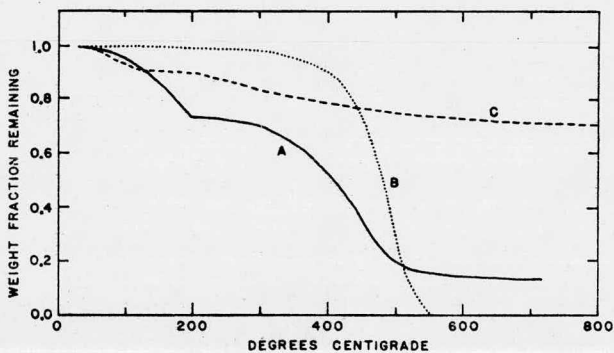


Fig. 4. Thermogravimetric curves of phosphonitrilic polymers: (A) partially polymerized high pressure product; (B) rubbery high polymer made at 1 atm.; (C) partially polymerized high pressure product exposed to atmospheric moisture before thermogravimetric analysis.

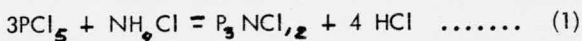
IV. MECANISMOS PROPUESTOS.

A. Reacción del PCl_5 y NH_4Cl

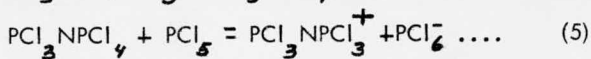
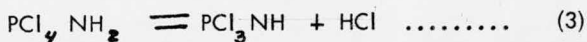
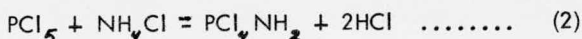
Emsley y Vdy (8) basados en los resultados experimentales efectuados por ellos mismos, los cuales se citan en el capítulo anterior, proponen el siguiente mecanismo para la reacción del PCl_5 y NH_4Cl , el cual se lleva a cabo en dos etapas bien definidas. La primera es la formación del intermediario ($\text{P}_3\text{NCl}_{12}$) y la segunda fase es aquella en la cual el $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ desaparece y los procesos de crecimiento de cadena y ciclización ocurren.

El mecanismo para la primera etapa es el siguiente:

Reacción General

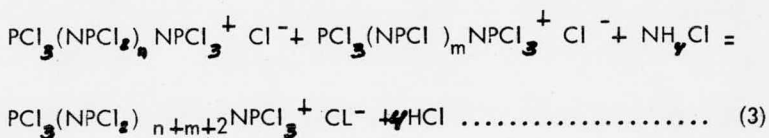
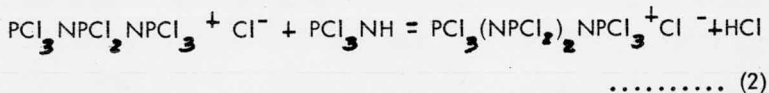
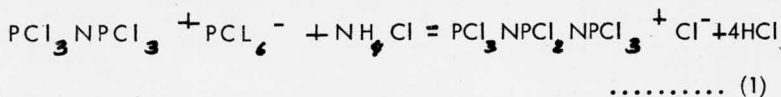


Secuencia Propuesta



Los mecanismos para la segunda etapa son los siguientes:

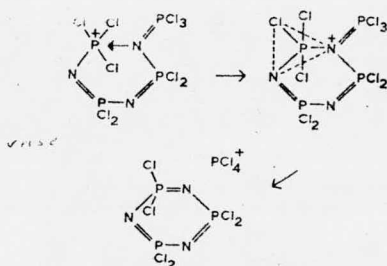
a) Crecimiento de cadena



b) Ciclización:

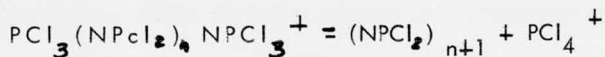
La siguiente figura muestra el proceso de ciclización.

Figura

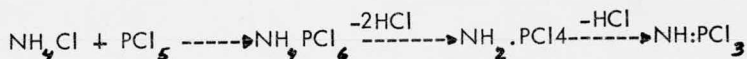


Cyclization of the tetraphosphonitrilic chloride cation to produce $(\text{NPCl}_2)_3$

La reacción general para la ciclización sugerida por Emsley y Udy es la siguiente:



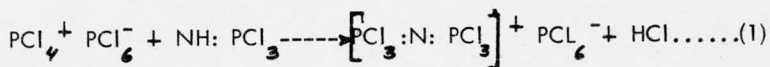
Paddock (16) realizó un estudio acerca de la formación del hexaclorofosfato de amonio a partir de la reacción entre el PCl_6 con NH_4Cl . La secuencia de dicha reacción es la siguiente:



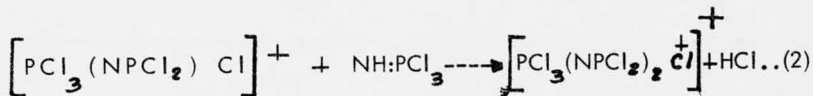
El último compuesto formado es la fosfinimina.

Ahora bien, el PCl_5 reacciona con aminas primarias dando de compuestos de fórmula general RN:PCl_3 los cuales son frecuentemente diméricos.

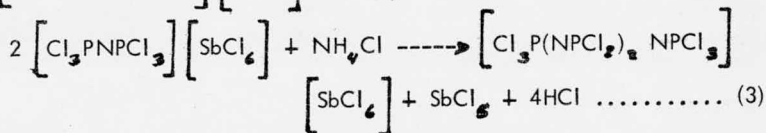
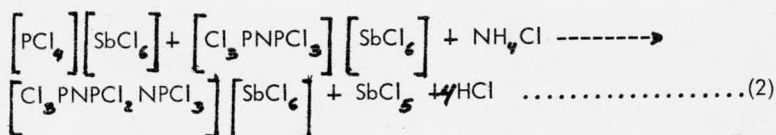
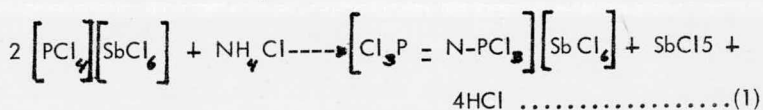
Paddock sugiere otra secuencia de reacción para la formación del intermediario ($\text{P}_3\text{NCl}_{12}$) propuesta por Emsley y Udy, dicha secuencia de reacción involucra un ataque nucleofílico de NH:PCl_3 sobre PCl_4^+ ,



A 150°C , esta sal reacciona con otra molécula de NH:PCl_3 para dar otro catión.

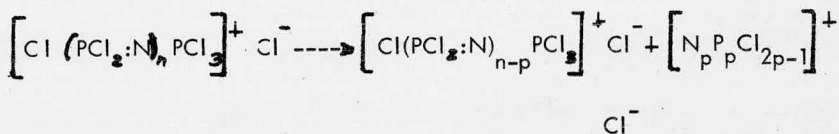


Lehr y Schwarz (13) sugieren que el NH_4Cl no reacciona únicamente con el PCl_5 , sino también con compuestos tales como $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCl}\right]_5$, $\left[\text{PCl}_6\right] \cdot \text{PCl}_5$ y $\left[\text{PCl}_4\right] \left[\text{SbCl}_6\right]$ para formar los cloruros de nitruro de fósforo. Estos dos investigadores proponen también que la reactividad con respecto al NH_4Cl aumenta con el aumento de acidez de Lewis de acuerdo con la siguiente secuencia $\left[\text{PCl}_6\right]^- < \text{PCl}_5 < \left[\text{PCl}_4\right]^+$. Así mismo proponen un mecanismo para la formación de los cloruros de nitruro de fósforo, dicho mecanismo es el siguiente:



Kobayashi (10) estudió la reacción entre el PCl_5 y NH_4Cl produciéndose polímeros cíclicos a partir de la ciclización de polímeros lineales y eliminación de HCl . Kobayashi -

también descubrió que dichos polímeros cíclicos ~~que~~ pueden ser formados por una reacción lateral de polímeros lineales sin eliminación de HCl efectuándose la reacción en $C_2H_2Cl_4$, y determinándose las cantidades de fracciones poliméricas formadas y el grado de evolución de HCl en varios estados de la reacción. Kobayashi propone el siguiente mecanismo, el cual puede ser expresado como:



El mismo Kobayashi (11) realizó un estudio de la formación de un polímero pequeño de $NPCl_2$ mediante la reacción del PCl_5 y NH_4Cl en $C_2H_2Cl_4$, y encontró que se forman una gran cantidad de polímeros rápidamente a temperaturas altas, en cambio a temperaturas bajas encontró Kobayashi que estos se formaban lentamente, encontrándose un tiempo de reacción de 24-50 horas.

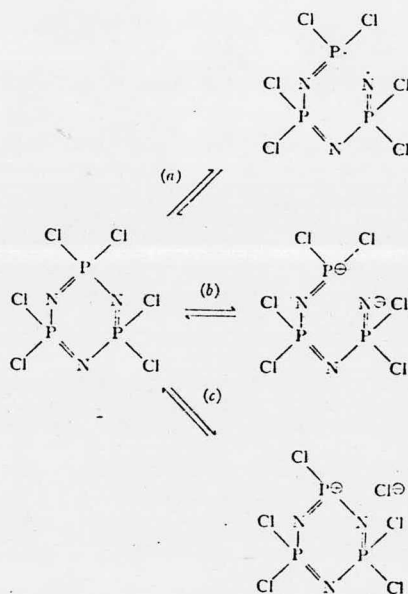
Saito y Kajiwara (18), efectuaron el estudio de la reacción entre el PCl_5 con NH_4Cl , se calentó la mezcla de reacción durante 50 horas a $125^\circ C$. Estos dos investigadores sostienen que el grado de la reacción depende de

la velocidad de difusión de la solución de PCl_5 en el NH_4Cl granulado. La constante de difusión encontrada fue $0.02 \text{ mm}^2/\text{min}$. a 135° .

B. MECANISMO DE POLIMERIZACION.

Allcock y Best (1) en base a los resultados experimentales que obtuvieron y que se citaron en el capítulo anterior, proponen el siguiente mecanismo del inicio de la polimerización de fosfazenos.

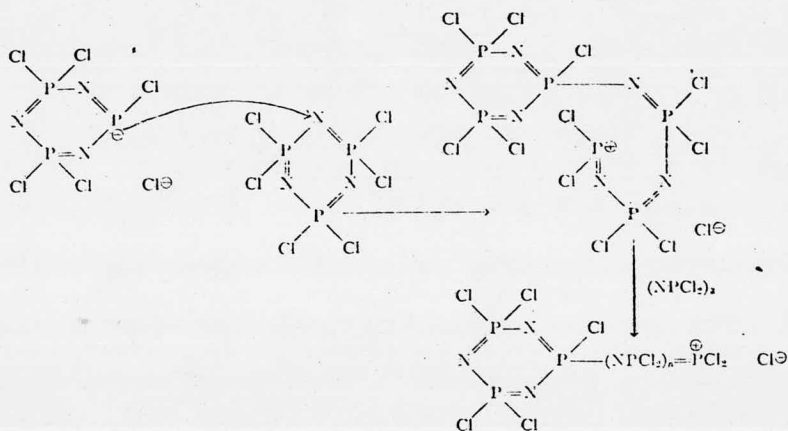
Figura

FIG. 1. Bond cleavage reactions of $(NPCl_2)_2$.

También en base a dichos resultados Allcock y Best proponen un mecanismo para las etapas de iniciación y pro-

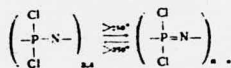
pagación de la cadena.

Figura



Kireev y colaboradores (12) realizaron un trabajo acerca de la polimerización y despolimerización de los polihalo geno fosfazenos, sugiriendo la siguiente reacción de este proceso.

FIGURA



Se hizo un estudio acerca de la polimerización térmica del hexaclorociclotrifosfazeno, sugirieron que el ataque

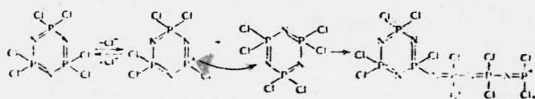
inicial es la ruptura del enlace P-Cl en el trímero mediante la reacción siguiente:



siendo el ión cloruro el responsable del crecimiento de la cadena.

Kireev y colaboradores en base a los resultados experimentales obtenidos por Allcock y Best acerca de la conductividad citados en el capítulo anterior, proponen el siguiente mecanismo para el crecimiento de cadena.

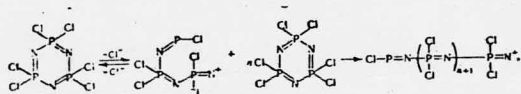
FIGURA



En base a investigaciones sobre la polimerización de cicloclorofosfazenos en presencia de ácido benzoico, dietiléter y alcoholes, estos investigadores sugieren que el crecimiento de cadena es la heterólisis de moléculas del hexaclorociclotrifosfazeno (u otros anillos), en el enlace P-N con formación de un centro electrofílico activo en el átomo de nitrógeno, la secuencia propuesta es la si-

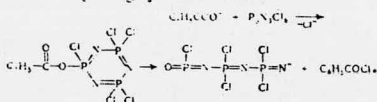
guiente:

FIGURA



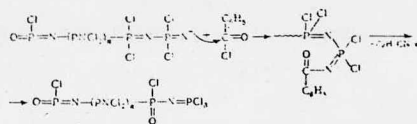
También se realizó una investigación acerca del efecto del ácido benzoico y sus sales en la polimerización del trímero, estos efectos se ilustran en la siguiente figura, la cual indica que el mecanismo más probable involucra el ataque del anión benzoato sobre la molécula del trímero.

FIGURA



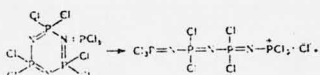
Así el anión lineal formado reacciona con otras moléculas del trímero iniciándose el crecimiento de la cadena. El rompimiento de dicha cadena se representa a continuación:

FIGURA



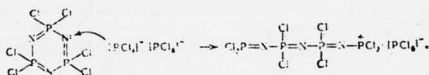
Posteriormente se estableció el mecanismo de formación de clorofosfazenos lineales, el cual se ilustra a continuación:

FIGURA



A continuación se presenta el proceso de crecimiento de cadena, representado por la siguiente figura:

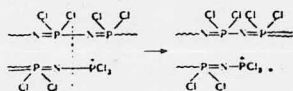
FIGURA



Finalmente estos investigadores sugieren que los grupos catiónicos terminales de moléculas lineales reaccionan no únicamente con moléculas cíclicas sino también con macromoléculas lineales especialmente después que los clorofosfazenos han sido usados, como se ilustró en la figura anterior, la secuencia de este último proceso se

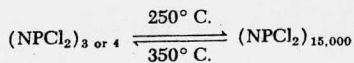
muestra a continuación:

FIGURA



Allcock (3) realizó un estudio sobre el equilibrio de polimerización-despolimerización en fosfazenos. Primero se examinaron algunos hechos experimentales acerca del equilibrio de los fosfazenos. Así, se encontró que el hexaclorociclotrifosfazeno polimeriza dando un polímero de hule a 250°C y que, a temperaturas altas, ocurre la despolimerización produciéndose oligómeros cíclicos.

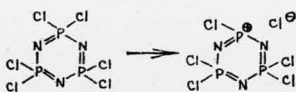
FIGURA



Allcock en base a sus investigaciones indica que la reacción polimerización puede ser catalizada por muchos

reactivos específicos tales como metales, ácidos, carboxílicos y otros compuestos, los cuáles facilitan la remoción del ión cloruro de un átomo de fósforo. Así, el paso inicial es probablemente la ionización de un ión cloruro de un átomo de fósforo, todo lo anterior se ilustra en la siguiente reacción:

FIGURA



También Allcock efectuó un estudio acerca de polifosfaenos grandes, dividiendo a estos compuestos en dos clases de compuestos:

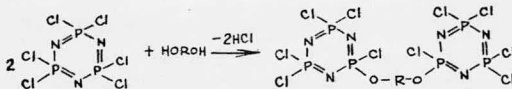
- a) Polímeros reticulares,
- b) Polímeros lineales.

a) Polímeros reticulares:

Estos son preparados por fosfazenos cíclicos de enlaces cruzados por medio de reacciones de condensación, por polimerización de grupos orgánicos insaturados o por reacciones de intercambio de ligandos.

Los polímeros formados por condensación cuando $(\text{NPCl}_2)_3$ permiten reaccionar con un diol o triol orgánico, tales como la hidrogénona ó el floroglucinol, frecuentemente en presencia de una base para eliminar HCl. El primer paso de la reacción puede ser el siguiente:

FIGURA

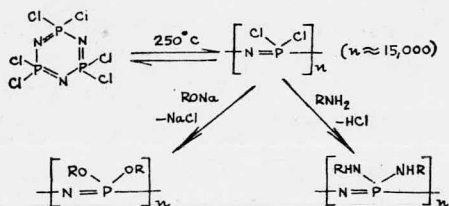


b) Polímeros Líneales:

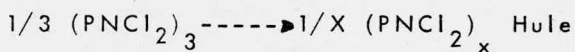
Bajo condiciones cuidadosamente controladas, el $(\text{NPCl}_2)_3$ o el $(\text{NPCl}_2)_4$, pueden ser polimerizados dando rendimientos grandes del polímero $(\text{NPCl}_2)_n$ sin enlaces cruzados. En solución, este polímero sufre fácilmente un total reemplazamiento de cloro por especies nucleofílicas, tales como iones alcóxidos o arilóxidos, o bien con aminas primarias o secundarias.

La secuencia de este proceso de polimerización se muestra a continuación:

FIGURA

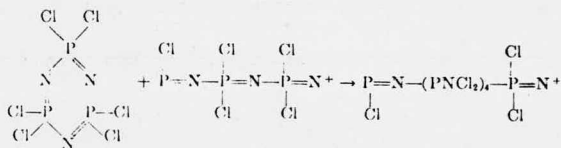


Soulen y Silverman (21) realizaron un estudio sobre la polimerización del $(\text{PNCI}_2)_3$ a presiones y temperaturas altas. En base al trabajo experimental efectuado, el - cuál se citó en el capítulo anterior, estos dos investiga- dores proponen la siguiente reacción de equilibrio entre el trímero y el hule.



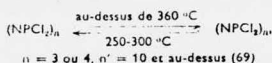
Finalmente se propone una reacción para el proce- so de propagación de la polimerización.

FIGURA



Dos investigadores franceses Yvernault y Casteignau (23) en un estudio efectuado sobre la química de los fosfazenos, tratan el mecanismo de polimerización de dichos compuestos. Primeramente proponen una reacción general de equilibrio estático, la cual es la siguiente:

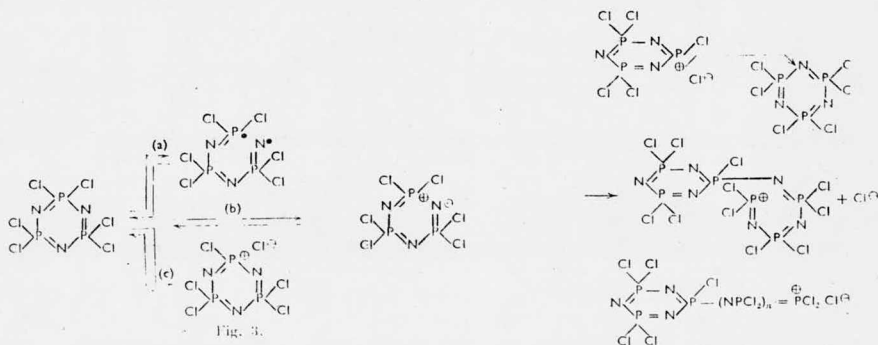
FIGURA



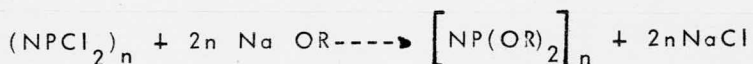
Este equilibrio depende de la temperatura.

Estos investigadores utilizan los resultados experimentales reportados por Allcock y Best y proponen la siguiente secuencia de reacción, la cuál obviamente concuerda con la sugerida por Allcock y Best.

FIGURA



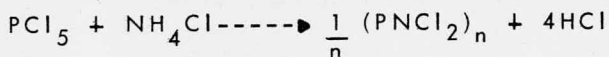
Allcock y Kugel (2) efectuaron un trabajo sobre la síntesis de polímeros grandes de Alcoxi y Ariloxifosfazenos. La mezcla de polímeros solubles de clorofosfazenos se hizo reaccionar con alcóxido de sodio para dar una mezcla totalmente sustituida de polímeros de organofosfazenos.



De dicha mezcla los homologos grandes pueden ser aislados por precipitación fraccional.

Lund y otros investigadores (14) realizaron un trabajo sobre la preparación de cloruros de fosfazeno cíclicos y lineales. La reacción entre el PCl_5 y NH_4Cl en tetracloroetano produce dos series de compuestos, cíclicos $(\text{PNCl}_2)_n$ y lineales $(\text{PNCl}_2)_n, \text{PCl}_5$. Los últimos se distinguen por su gran polaridad y consecuente insolubilidad en medios no-polares. En este mismo estudio se dan las condiciones requeridas para la preparación de cada serie. En las series cíclicas, el cloruro octamérico figura para el primer tiempo;

La ecuación ideal para esta reacción es



Manley (15) efectuó un estudio sobre la polimerización de cloruros de fosfazeno.

En base al trabajo experimental realizado, Manley sostiene que la polimerización de los cloruros de fosfazeno no puede ser iniciada por una energía de radiación alta. Dichos resultados deben indicar que la polimerización de cloruros de fosfazeno no debe ocurrir por un mecanismo \bullet vía radicales libres.

Bok (4) realizó un trabajo sobre los cloruros de fosfazeno, preparando dichos compuestos a partir de la reacción del PCl_5 y NH_4Cl , reaccionando en un solvente bajo reflujo y en presencia de un catalizador, dando una mezcla de polímeros cíclicos $(\text{PNCl}_2)_n$, con $n = 3, 4$, etc., y cadenas lineales $(\text{PNCl}_2)_n \cdot \text{PCl}_5$.

Carmichael (6) efectuó un estudio acerca del equilibrio cadena-anillo en polímeros inorgánicos. Se estudió la distribución de moléculas cíclicas y lineales pa-

ra los fosfazenos.

Gimblett (9) realizó un estudio sobre polímeros inorgánicos, este investigador sintetizó polímeros de cloruro de fosfazeno pequeños, representados por la fórmula general $(\text{PNCl}_2)_x$, con $x = 3-11$, haciendo reaccionar PCl_5 con NH_4Cl . Los polímeros grandes fueron preparados a partir de sus homologos pequeños. Se estudió la polimerización y despolimerización de los polímeros cíclicos y lineales en el rango de temperatura de 275° y 495° , siendo a la vez sugerido un mecanismo para dicho proceso. Una hidrólisis de primer orden en los polímeros en una solución acuosa de acetona se descubrió al efectuar los trabajos experimentales.

Pezzin y colaboradores (17) realizaron un estudio acerca de desarrollos recientes en la química de los polifosfazenos. Pezzin y colaboradores trataron entre otros temas los siguientes:

- a) Estructura,
- b) Síntesis,
- c) Reacciones de sustitución y
- d) Propiedades.

Saito (19) efectuó un trabajo sobre desarrollos recientes en polímeros inorgánicos de las series de fósforo-nitrógeno. Preparación, estructura, propiedades eléctricas de polímeros inorgánicos conteniendo P y N en la cadena, reacciones de sustitución con halógenos, síntesis de haluros de fosfazeno y preparación de resinas de compuestos de fosfazeno fueron revisadas.

Singler y colaboradores (20) realizaron un trabajo sobre la preparación de polifosfazenos (polidiclorofosfazenos), mediante polimerización controlada, también se estudiaron sus propiedades y aplicaciones, particularmente en ingeniería.

Yakubovich y colaboradores (22) efectuaron un trabajo acerca de una nueva síntesis de polifosfazenos. En este trabajo se encontró que derivados de fosfazenos lineales, tales como $R(\text{PNCI}_2)_n\text{POCI}_2$ ó $\text{CI}(\text{PNCI}_2)_n\text{POCI}_2$ ($R = \text{Cl}$, alcóxilo, etc., $n \geq 1$), muestran una descomposición a $150^\circ - 200^\circ$ con la eliminación del POCI_3 como la reacción principal y la formación correspondiente de polímeros de fosfazeno $\text{P}_n\text{N}_n\text{Cl}_{2n-m}$. Esta nueva

va síntesis de polímeros de las series de fosfazenos fue recomendada para la preparación de polifosfazenos con varios sustituyentes.

V. CONCLUSIONES.

1. Emsley y Udy obtuvieron las siguientes conclusiones:

a) La reacción entre el PCL_5 y NH_4Cl se lleva a cabo en dos etapas bien definidas:

La primera es la formación del intermediario -- $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ y la segunda fase es aquella en que el intermediario desaparece y ocurren los procesos de crecimiento de cadena y ciclización.

b) La forma más reactiva del PCl_5 es PCl_4^+ en dicha reacción.

c) El oxiclорuro de fósforo (POCl_3) es un buen catalizador para la preparación de los cloruros de fosfazeno.

2. Manley llegó a la conclusión de que la polimerización de los cloruros de fosfazeno no debe ocurrir por un mecanismo vía radicales libres.

3. Allcock y Best llegaron a las siguientes conclusiones:

a) Un mecanismo vía radicales libres o uno que involucre un rompimiento heterolítico del enlace -

fósforo-nitrógeno como pasos iniciales de la polimerización son improbables.

b) El ión cloruro es probablemente uno de los portadores de carga y su formación es un paso inicial en el proceso de polimerización.

4. Kireev y colaboradores en su trabajo realizado encontraron las conclusiones siguientes:

- a) La polimerización de cicloclorofosfazenos con 6-12 átomos en el anillo, es un proceso muy lento a 250°C y rápido a 350°C, mientras que la despolimerización ocurre a temperaturas arriba de 350°C.
- b) La polimerización del hexaclorociclotrifosfazeno ocurre mediante un mecanismo iónico.

5. Kobayashi llegó a la conclusión de que en la reacción entre PCl_5 y NH_4Cl , los polímeros cíclicos son formados por ciclización de los polímeros lineales y eliminación de HCl .

6. Saito y Kajiwara en su trabajo realizado llegaron a la conclusión de que el grado de la reacción entre

el PCl_5 y NH_4Cl depende de la velocidad de difusión de la solución del PCl_5 dentro del NH_4Cl granulado.

7. Lund y colaboradores encontraron que en la reacción entre el PCl_5 y NH_4Cl en tetracloroetano se forman dos series de compuestos, cíclicos $(\text{PNCl}_2)_n$ y lineales $(\text{PNCl}_2)_n \cdot \text{PCl}_5$. Los últimos se distinguen por su gran polaridad y consecuente insolubilidad en medios no polares.

VI. BIBLIOGRAFIA.-

1. ALLCOCK, H. R. y BEST, R. J.
Canadian Journal of Chemistry. 42, 447-55 (1964).
2. ALLCOCK, H. R. y KUGEL, R. L.,
J. Am. Chem. Soc. 87, 18, 4216-17 (1965)
3. ALLCOCK, H. R.,
Chem. Eng. News, 46, 18, 68-81 (1968).
4. BOK, L.D.C., Hooker Chemical Corp. Mayo (1965).
5. BRION, C.E. y PADDOCK, N. L.
J. Chem. Soc. (A), Part XIII, 388-91 (1968)
6. CARMICHAEL, J. B., J. Macromol. chem. 1, 2, 207-18 (1966).
7. EMSLEY, J. y UDY, P.B.
Chem. Commun., 13, 633-4 (1967).
8. EMSLEY, J. y UDY, P. B.
J. Chem. Soc. (A), 3025-29 (1970).
9. GIMBLETT, F. G.R.,
Plastics Inst. (London). Trans., 28, 65-73 (1960)
10. KOBAYASHI, E.,
Nippon Kagaku Zasshi, 87, 2, 135-41 (1966).
11. KOBAYASHI, E.,
Kogyo Kagaku Zasshi, 69, 4, 618-22 (1966)
12. KIREEV, V.V. y otros.
Russian Chemical Reviews, 38, 8, 667-82 (1969).
13. LEHR, W y SCHWARZ, M.,
Z. Anorg. Allg. Chem. 363, (1-2), 43-50 (1968).

14. LUND, L.G. y otros.
J. Chem. Soc., 2542-47 (1960).
15. MANLEY, T.R.
Nature. 184, 12, 894-900 (1959).
16. PADDOCK, N.L.,
Quart. Rev., 18, 2, 168-210 (1964).
17. PEZZIN, G. y otros.
Chim. Ind., 58, 1, 12-17 (1976).
18. SAITO, H. y KAJIWARA, M., KOGYO KAGAKU ZASSHI., 66,
5, 618-20 (1963).
19. SAITO, H., KOBUNSHI., 17, 194, 391-401 (1968)
20. SINGLER, R.E. Polym. Eng: Sci., 15, 5, 321-38 (1975)
21. SOULEN, J. R. y SILVERMAN, M.S.
J. Polymer. Sci. Pt. A, 1, 823-30 (1963)
22. YAKUBOVICH, A. Y.,
Zh. Neorgan, Khim. 8, 534 (1963).
23. YVERNAULT, T. y CASTEIGNAU, G.
Bull. Soc. Chim. France, 4, 1469-93 (1966.)