Atti Accademia Nazionale dei Lincei

Classe Scienze Fisiche Matematiche Naturali

Rendiconti

Aldo La Ginestra, Giulia Mattogno, Franco Tarli

Reazione del poli-dicloro-fosfazene con 2, 2, 2-trifluoroetanolo

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. **37** (1964), n.3-4, p. 175–177.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_37_3-4_175_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

Articolo digitalizzato nel quadro del programma bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica) SIMAI & UMI
http://www.bdim.eu/

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Accademia Nazionale dei Lincei, 1964.

Chimica. — *Reazione del poli-dicloro-fosfazene con 2, 2, 2-trifluoroetanolo* (*). Nota (**) di Aldo La Ginestra, Giulia Mattogno e Franco Tarli, presentata dal Socio V. Caglioti.

1. – Premessa

Il poli-dicloro-fosfazene [1] (composto 1, fig. 1) ha la struttura e le proprietà di un cloruro acido, ed i suoi atomi di cloro reagiscono facilmente con reagenti nucleofili. Infatti esso subisce facilmente l'idrolisi anche per azione dell'umidità atmosferica, dalla quale viene decomposto in pochi giorni con sviluppo di acido cloridrico. Esso reagisce facilmente con gli alcoli e questa reazione è stata impiegata allo scopo di sostituire gli atomi di cloro con gruppi alcossilici per ottenere polimeri fosfonitrilici stabili anche all'idrolisi oltre che al calore [2, 3, 4]. Sono stati preparati in questo modo prodotti solo parzialmente sostituiti, sulle cui caratteristiche sono state però fornite scarse notizie.

Noi abbiamo studiato il prodotto di condensazione del poli-dicloro-fosfazene con 2, 2, 2-trifluoroetanolo, ed abbiamo ottenuto un prodotto gommoso, che non contiene cloro, per il quale dalle prove di costituzione e dal tipo di reazione si deduce la struttura II (fig. 1).

Mentre attendevamo alla stesura di questa Nota, M. V. Lenton e coll. [4] hanno annunciato di aver preparato un composto analogo, per il quale ritengono sostanzialmente valida la formula $[PN(OCH_2CF_3)_2]_n$, ammettendo però anche la formazione di legami trasversali —P—O—P— per spiegare i loro risultati analitici non concordanti con i valori teorici. Essi hanno anche trovato che il loro composto presenta una perdita in peso di circa il 5% prima dei 200° C.

I risultati analitici del nostro prodotto sono invece in ottimo accordo con i valori teorici, ed indicano perciò che vi è stata una completa sostituzione degli atomi di cloro con i gruppi $—OCH_2CF_3$.

2. – Parte sperimentale.

2.1. *Preparazione del poli-dicloro-fosfazene.* – Il poli-dicloro-fosfazene è stato preparato polimerizzando l'esa-cloro-ciclotrifosfazatriene in fiala a 305° C per 10h. Il prodotto è elastico, limpido, lievemente colorato in bruno.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale ed Inorganica dell'Università di Roma, con il contributo parziale della Soc. Montecatini.

(**) Pervenuta all'Accademia il 20 settembre 1964.

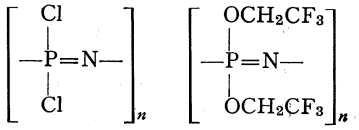
2.2. *Reazione del poli–dicloro–fosfazene con 2, 2, 2–trifluoroetanolo.* – La reazione è stata eseguita trattando 5 g di poli–dicloro–fosfazene con 50 ml di 2, 2, 2–trifluoroetanolo in presenza di 25 ml di piridina all'ebollizione del miscuglio per 24 ore. Dopo 24 ore di riposo, a temperatura ambiente, il prodotto è stato estratto in Soxhlet con $CHCl_3$ fino a completa eliminazione dei reattivi inglobati. Il prodotto è elastico, limpido e incoloro.

Analisi:

	% C	% H	% N	% P	% F
calcolato per $[PN(OCH_2CF_3)_2]_n$	19,77	1,66	5,77	12,75	46,89
trovato	19,61	1,57	5,76	12,72	46,75

2.3. *Prove di stabilità termica.* – Le prove sono state condotte con analisi termogravimetriche e termodifferenziali, eseguite sia in aria che in azoto.

Le analisi termogravimetriche sono state eseguite con termobilancia Stanton (sens. 0,1 mg, velocità di riscaldamento 4° C/min).



I II

Fig. 1.

I. Poli–dicloro–fosfazene.
II. Poli–di (2, 2, 2–trifluoroetossi)–fosfazene.

Le analisi termodifferenziali sono state eseguite con un apparecchio Gebr. Netsch.

I risultati delle prove termogravimetriche, confermati anche dalle analisi termodifferenziali, sono riportati nella Tabella I.

TABELLA I.

Temperatura di inizio di perdita di peso dei composti I e II.

Composto	Temperatura (*a*) inizio perdita		Temperatura (*b*) rapida perdita	
	in aria	in azoto	in aria	in azoto
I	170	180	350	350
II	200	240–260	200	240–260
II (*b*)	200	240–260	200	240–260

(*a*) in °C.
(*b*) dopo tre mesi.

Da essi risulta che il composto I (fig. 1) inizia la sua perdita a 170°–180° C, sia in aria che in azoto, e che essa procede lentamente fino a 350° C (con una perdita dell'ordine del 6%) e molto più rapidamente al di sopra di questa temperatura.

Il composto II (fig. 1) invece inizia a perdere peso a 200° C in aria, e a 240–260° C in azoto, ma subito molto rapidamente.

La temperatura di inizio di perdita del composto II (fig. 1) resta invariata anche dopo 3 mesi di esposizione all'aria.

2.4. *Prove di stabilità chimica.* – Prove di idrolisi a carattere qualitativo eseguite in acqua, in NaOH 2 N e 13 N, in HCl 2 N e 13 N, all'ebollizione, indicano una maggiore resistenza del composto II (fig. 1) rispetto al composto I (fig. 1). Infatti in tutti i casi dopo 3 ore di ebollizione il composto I (fig. 1) è completamente disciolto, mentre il composto II (fig. 1) non ha subìto modificazioni apparenti.

Inoltre la stabilità del composto II (fig. 1) rispetto all'umidità atmosferica è superiore a quella del composto I (fig. 1): dopo tre mesi di esposizione all'aria esso non ha subìto modificazioni apparenti, mentre il composto I (fig. 1) è completamente alterato.

3. – CONCLUSIONI.

Abbiamo sottoposto il poli–dicloro–fosfazene ad alcolisi mediante reazione con 2, 2, 2–trifluoroetanolo ed abbiamo ottenuto un prodotto per il quale si ammette una completa sostituzione degli atomi di cloro con gruppi 2, 2, 2–trifluoroetossilici.

Il prodotto ottenuto (composto II, fig. 1) risulta più stabile del poli–dicloro–fosfazene (composto I, fig. 1) sia rispetto all'umidità atmosferica che agli acidi ed agli alcali bollenti; inoltre esso risulta anche termicamente più stabile per la sua più alta temperatura di inizio di perdita.

Esso non presenta alcuna perdita di peso al di sotto di 200° C.

Si può pertanto concludere che la completa sostituzione degli atomi di cloro del poli–dicloro–fosfazene con gruppi 2, 2, 2–trifluoroetossilici porta alla formazione di un polimero polifosfazenico con maggiore stabilità termica e chimica.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.

[1] R. A. SHAW e al., *The phosphazenes*, in « Chem. Rev. », *62*, 247 (1962).

[2] F. GOLDSCHMIDT e B. DISHON, *Polymeric Phosphonitrilic Esters: A New Type of Inorganic–Organic Plastics*, in « J. Polymer Sci. », *3*, 481 (1948).

[3] F. YAMADA e M. YOKOYAMA, *Reaction of* $(PNCl_2)_n$ *and Aliphatic Alcohols*, in « Chem. High Polymers », *17*, 377 (1960).

[4] M. V. LENTON e al., *Phosphonitrilic Trifluorethoxide High Polymer*, in « Chem. Ind. », 1387 (1964).