

УДК 541.64:547.422

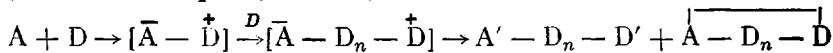
СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ТЕТРАГИДРОФУРАНА И ОКИСИ ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА

*Т. Г. Щибря, А. В. Игнатенко, С. П. Круковский,  
В. А. Пономаренко*

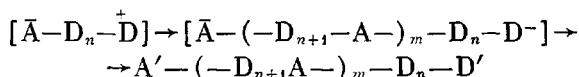
Взаимодействие окиси гексафторпропилена (ОГФП) с ТГФ в отсутствие катализаторов в интервале температур 0—40° сопровождается образованием смеси линейных и циклических олигомеров. Продукты охарактеризованы методами ЯМР- $F^{19}$ , ПМР, ИК- и УФ-спектроскопии. Установлено, что основными продуктами реакции являются сополимеры, описываемые формулой:  $F(CH_2)_4-O-[-(CH_2)_4-O-]_{n-1}CF(CF_3)COF$ . Получение указанных соединений удовлетворительно объясняется как результат превращений цвиттер-иона, образующегося при донорно-акцепторном взаимодействии ТГФ и ОГФП.

Известно [1, 2], что перфторированные окиси могут взаимодействовать с линейными и циклическими простыми эфирами. Строение образующихся при этом соединений совершенно не изучено, без чего, однако, нельзя представить, как протекает эта необычная реакция. Решение этих вопросов очень важно и для выяснения особенностей полимеризации перфторированных окисей под влиянием «ионных фторидов», проводимой в присутствии простых эфиров [3].

Ранее нами [4] были сообщены результаты, свидетельствующие о донорно-акцепторном характере взаимодействия окиси гексафторпропилена (ОГФП) с ТГФ, приводящем, очевидно, к образованию цвиттер-ионов, превращения которых определяют специфику процесса и строение образующихся сополимеров (схема А).



Акцептором электронов (A) при этом является ОГФП, а донором (D) — ТГФ. Было доказано, что концевыми группами ( $A'$  и  $D'$ ) линейных сополимеров являются  $-CF(CF_3)COF$  и  $-CH_2CH_2CH_2CH_2F$  соответственно, а степень полимеризации  $n$  в среднем равна  $2 \pm 0,5$ . Вопрос об образовании циклов оставался неясным, так как данные ЯМР (наличие в цепи  $-CF(CF_3)CF_2O$ -звеньев) можно было трактовать и как результат образования в небольшом количестве димерных, тримерных и полимерных цвиттер-ионов, дающих, в конечном итоге, стабильные линейные молекулы по схеме Б



Неясным было и влияние соотношения A и D, температуры и продолжительности процесса на состав сополимеров, в частности, может ли увеличиваться при этом степень полимеризации  $n$ . Важно было выяснить также, происходит ли присоединение ОГФП на анионном конце цвиттер-иона, передача цепи через ОГФП и другие побочные реакции. Цель данной работы — получить ответ на эти вопросы. Когда эта работа была за-

вершена и готовилась к публикации, появилось сообщение Саегусы [5], в котором на других примерах рассматривалась концепция цвиттер-ионной сополимеризации, имеющая прямое отношение к данной проблеме. Анализ этой концепции в свете результатов исследования строения сополимеров ОГФП и ТГФ вместе с другими данными будет дан позднее.

ОГФП реагирует с ТГФ без каких-либо катализаторов при 0—40° с образованием соединений, состав которых представлен в табл. 1.

При изменении соотношения ТГФ и ОГФП в интервале от 1:2 до 2:1 при 40° и примерно равной конверсии к одному звену ОГФП присоединя-

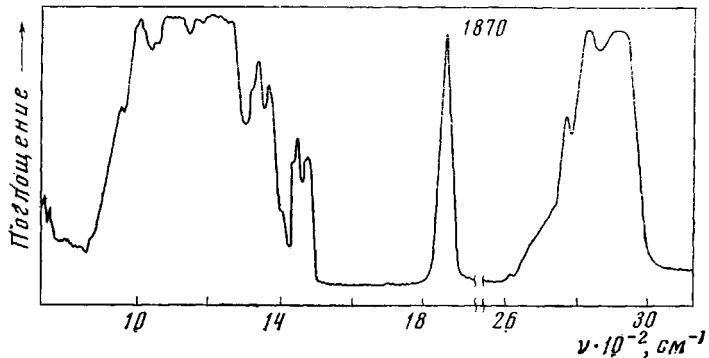


Рис. 1. ИК-спектр продукта взаимодействия ОГФП с ТГФ

ется 2,2—2,7 звеньев ТГФ. При большом избытке ТГФ в исходной смеси увеличение продолжительности процесса до 30 суток при 20° приводит к увеличению содержания звеньев ТГФ в продуктах реакции до 8,8 на одно звено ОГФП. Образующиеся при этом продукты являются уже кристаллическими (т. пл. 35°).

Таблица 1  
Мольный состав продуктов реакции ОГФП с ТГФ

[ОГФП]₀ : [ТГФ]₀	T, °C	Продолжительность реакции, часы	Конверсия *, %		[ОГФП] : [ТГФ]
			ТГФ	ОГФП	
2:1	40	5,0	87,0	—	1:2,3
1,5:1	40	4,0	74,0	—	1:2,2
1:1	40	1,0	74,0	—	1:2,8
1:2	40	0,5	78,0	—	1:2,7
1:100	20	120	—	23,0	1:4,0
1:100	20	480	—	63,5	1:7,0
1:100	20	720	—	71,0	1:8,8
1:1	0	36	65,0	—	1:2,5
1:1	30	5	68,5	—	1:2,9
1:1	40	1	74,0	—	1:2,8

\* С учетом полученного состава.

Примечание. [ОГФП]₀ : [ТГФ]₀ — мольный состав исходной смеси; [ОГФП] : [ТГФ] — сополимера.

В интервале температур 0—40° при близкой конверсии отношение звеньев ТГФ к звеньям ОГФП составляет 2,5—2,9.

ИК-спектры всех полученных соединений (рис. 1) содержат полосы поглощения, характерные для связей C—H ( $2800$ — $2900\text{ см}^{-1}$ ) и C—F ( $1100$ — $1400\text{ см}^{-1}$ ) в звеньях  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}$  и др. Сильная полоса поглощения при  $1870\text{ см}^{-1}$  обусловлена фторангидридной группой  $-\text{CF=O}$ , содержащейся в спектрах всех продуктов реакции.

В УФ-спектрах эта группа проявляется в виде широкого несимметричного пика с максимумом при  $230\text{ нм}$ , аналогичном поглощению  $-\text{CF=O}-$ .

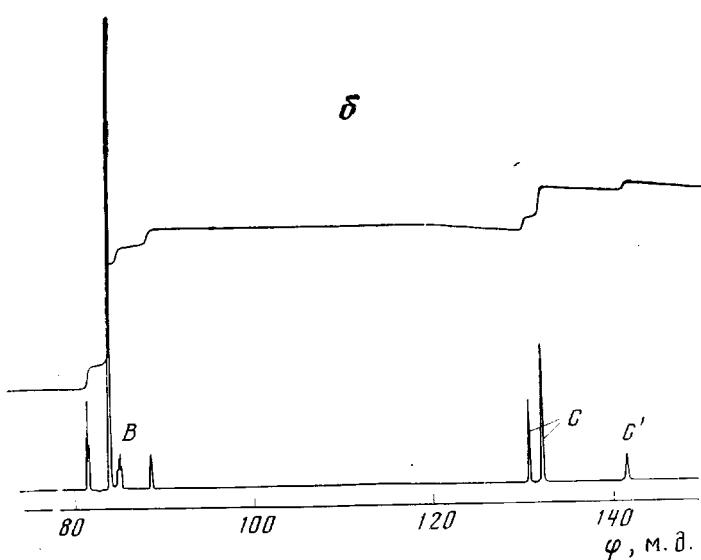
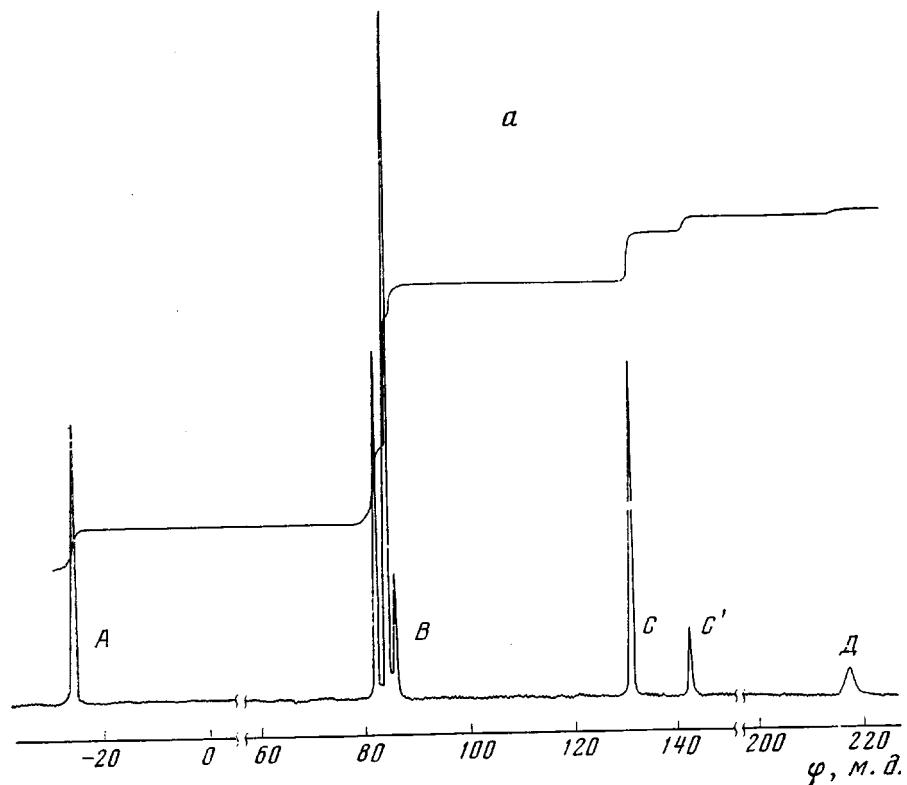


Рис. 2. Спектр ЯМР- $F^{19}$  продукта взаимодействия ОГФП с ТГФ:  
 $\alpha$  — полученного при 40° и соотношении  $[ОГФП]_0 : [ТГФ]_0 = 1 : 3$ ;  $\beta$  — при 0°;  $[ОГФП]_0 : [ТГФ]_0 = 1$

группы во фторангидридах перфторфурилуксусной, перфтор-(2-пропокси)-пропионовой и перфтор-(3-метокси)-пропионовой кислот. Нарушение симметрии пика, по-видимому, связано с искажением, вносимым поглощением растворителя (ТГФ) вблизи 230 нм.

В спектре ЯМР- $F^{19}$  (рис. 2, а) наблюдаются четыре группы линий (*A*, *B*, *C* и *D*), занимающие область 250 м.д., что свидетельствует о наличии в образующихся продуктах атомов фтора, находящихся в существенно различном магнитном окружении. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР- $F^{19}$  было проведено с использованием данных, опубликованных в работах [6–8]. Группа *A* представляет собой уширенный квадруплет ( $3,8 \text{ гц}$ ) с химическим сдвигом  $\delta = 29,4 \text{ м.д.}$  \*, который относится к ядру атома фтора фторангидридной группы. Группа линий *B* в области 80–90 м.д. включает в себя три линии различной интенсивности с  $\delta = 80,5; 83,0; 84,0 \text{ м.д.}$  Этим линиям отвечают ядра атомов фтора  $\text{CF}_3$ - и  $\text{OCF}_2$ -групп. В группе линий *C*, расположенной в области 130–140 м.д., имеются два сигнала (*C* и *C'*) с  $\delta = 131 \text{ и } 141 \text{ м.д.}$  соответственно. Сигналу с  $\delta = 131 \text{ м.д.}$  отвечает резонанс ядер атомов фтора при третичном атоме углерода, связанном с карбонильной группой. Сигнал с  $\delta = 141 \text{ м.д.}$  характерен для ядер атомов фтора при третичном атоме углерода в группировке  $-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2\text{O}-$ . Сигнал *D* с  $\delta = 219 \text{ м.д.}$  отвечает резонансу ядер атомов фтора в  $-\text{CH}_2\text{F}$ -группе. Уширение этого сигнала обусловлено большими значениями вицинальной и геминальной констант спин-спинового взаимодействия с протонами метиленовых групп. Анализ тонкой структуры этого сигнала показывает, что он представляет собой триплет триплетов с константами 50 и 6 гц.

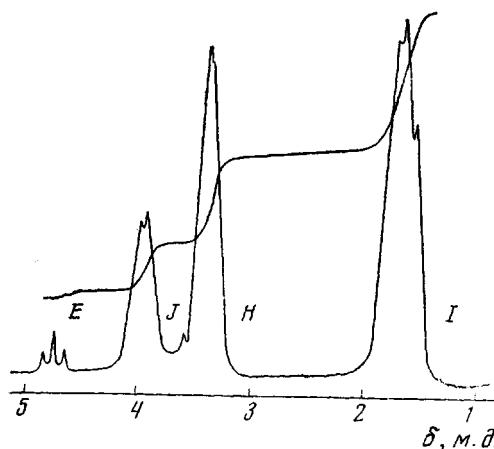
Рис. 3. Спектры ПМР продукта реакции ОГФП и ТГФ, проведенной при  $40^\circ$  и соотношении  $[\text{ОГФП}]_0 : [\text{ТГФ}]_0 = 1 : 3$

Приведенный спектр является типичным для продукта взаимодействия ОГФП и ТГФ. Однако в том случае, если процесс ведется при избытке ОГФП, представленный спектр несколько усложняется: в группах *B* и *C* появляются сигналы с  $\delta = 88,3$  и  $129,6 \text{ м.д.}$  соответственно, а интегральная интенсивность сигнала, имеющего  $\delta = 83,0 \text{ м.д.}$ , увеличивается на величину, пропорциональную интенсивности появившихся линий (рис. 2, б). Прирост интенсивности сигнала с  $\delta = 83,0 \text{ м.д.}$  относится к интенсивностям линий при  $88,3$  и  $129,6 \text{ м.д.}$  как  $3 : 2 : 2$ , что однозначно указывает на появление соединений, содержащих группу  $-\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ .

В спектре ПМР (рис. 3) наблюдаются также четыре группы линий *E*, *J*, *H* и *I* со средним  $\delta = 4,75; 3,97; 3,42$  и  $1,66 \text{ м.д.}$  \*\*, с соотношениями интенсивностей  $5 : 24 : 52 : 82$ . Триплет *E* (4,75 м.д.) с константой спин-спинового взаимодействия 6 гц является компонентом дублета триплетов  $\text{FCH}_2$ -группы с константой спин-спинового взаимодействия 50 гц; второй компонент дублета перекрывается группой линий *J*. Группы линий *J* и *H* относятся к протонам метиленовых групп при простой эфирной связи,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF=O}$  или  $-\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}-$ , имеющей в  $\alpha$ -по-

\* Все химические сдвиги измерялись относительно  $\text{CFCl}_3$  как внешнего эталона (φ шкалы).

\*\* Все химические сдвиги измерены относительно гексаметилдисилоксана как внутреннего стандарта.



ложении по отношению к эфирному кислороду сильный электроотрицательный заместитель. Группа линий I отвечает протонам  $\text{CH}_2$ -групп, находящихся в середине полиметиленовой цепи. Отношение интегральных интенсивностей сигналов метиленовых групп  $H/(J+E)$  с достаточной точностью (при учете перекрывания групп линий 3,97 и 3,42 м.д.) соответствует количественному соотношению этих групп в изучаемых соединениях. Кроме того, наблюдается хорошее совпадение интегральной интенсив-

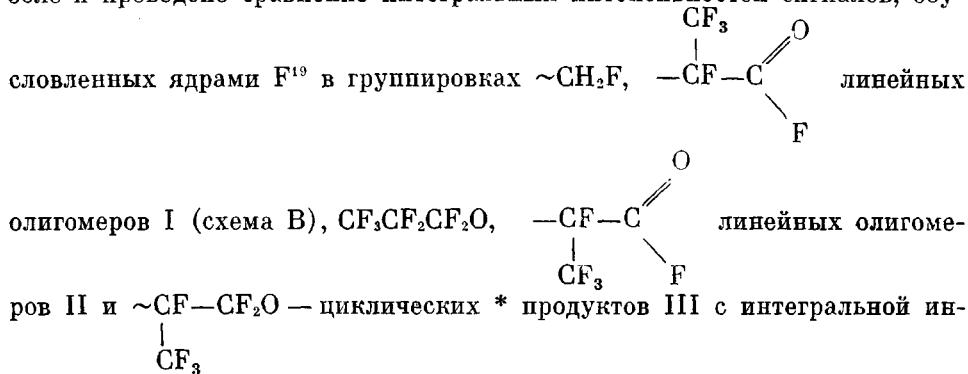
Таблица 2

**Молекулярная масса продуктов реакции ОГФП и ТГФ при равномольном соотношении исходных смесей**

T, °C	Продолжительность реакции, часы	Конверсия по ТГФ, %	Молекулярная масса по данным		
			элементного анализа	титрования	ЯМР
0	36,0	65,0	350	440	—
30	5,0	68,5	380	430	—
30	7,0	82,0	390	500	—
40	0,5	20,0	360	—	380
40	1,0	74,0	365	—	390
40	3,0	82,0	370	—	360
40	5,0	84,5	405	—	410
40*	0,5	78,0	360	—	360

\* [ОГФП] : [ТГФ] = 1 : 2.

ности группы линий I и суммарной интегральной интенсивности слабопольных линий, что является прямым экспериментальным доказательством раскрытия ТГФ-цикла по эфирной связи и отсутствия гидроксильных групп. Анализ интенсивностей сигналов вышеописанных групп линий в спектрах ЯМР- $F^{19}$  и ПМР позволяет определить состав продуктов реакции ОГФП и ТГФ. Данные по составу, полученные из ЯМР-спектров и результатов элементного анализа, совпадают. Вместе с тем, эти данные позволили определить и молекулярные массы указанных соединений. Для этой цели был приготовлен раствор реакционной смеси в пентафторбензоле и проведено сравнение интегральных интенсивностей сигналов, обусловленных ядрами  $F^{19}$  в группировках  $\sim\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\sim\text{CF}_2\text{O}$ ,  $\sim\text{CF}-\text{C}(=\text{O})-\text{F}$  линейных



\* Исключить образование в небольшом количестве линейных продуктов, содержащих данную группировку (схема В), при этом полностью нельзя.

\* Исключить образование в небольшом количестве линейных продуктов, содержащих данную группировку (схема В), при этом полностью нельзя.

налов при 131,0; 129,6; 141,0 м.д. в группах *C* и *C'* спектров ЯМР-*F*<sup>19</sup> (рис. 2). Как видно из табл. 3, содержание циклов в указанных условиях может достигать 25%. Наличие циклов согласуется и с данными титрования продуктов реакции по фторангидридным группам.

Получение всех указанных соединений можно объяснить как результат превращения цвиттер-иона, образующегося при донорно-акцепторном взаимодействии ТГФ и ОГФП (схема В).

Характерным для этого процесса является внутримолекулярный обрыв цепи за счет взаимодействия положительного и отрицательного зарядов цвиттер-ионов IV по реакции (1) и (3). Из-за относительной неустойчивости перфторалкооксианона IV преобладает обрыв за счет перехода F- (реакция (1)). Фторанион участвует также в реакции передачи цепи на ОГФП (реакция (2)) с образованием ионной пары V, распад которой может давать как II, так и I. В последнем случае должен образоваться



$\text{CF}_3\text{CF}_2-\overset{\diagup}{\text{C}}-\text{F}$ , который, однако, среди продуктов реакции обнаружить не удалось.

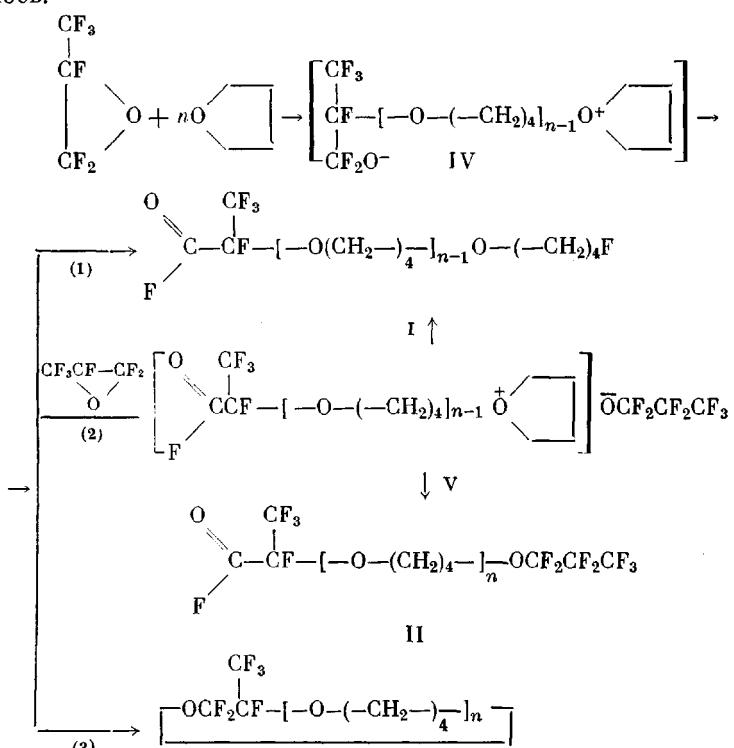
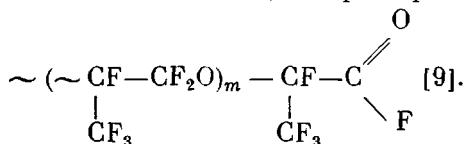


Схема В

Анионный центр цвиттер-иона в принципе, очевидно, способен к росту за счет присоединения ОГФП. Однако в изученных нами условиях вклад этой реакции незначителен, что подтверждается отсутствием в спектрах ЯМР-*F*<sup>19</sup> сигналов, характерных для перфторполиэфирной цепи



Важным для процесса, очевидно, является и реакционная способность катиона.

Таблица 4

## Продукты взаимодействия ОГФП с ДМЭ

Соединение, №	Формула	Метод идентификации	Характеристика
VI	CH <sub>3</sub> F	Масс-спектрометрия, ГЖХ	$m/e = 34, 33, 19, 15$
VII	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> F	То же	$m/e = 73, 45, 33$
VIII	CH <sub>3</sub> OFCFOF CF <sub>3</sub>	ЯМР-F <sup>19</sup> и ПМР, ИКС, ГЖХ, встреченный синтез метилового эфира	ЯМР-F <sup>19</sup> ; $\delta_{\text{CFCl}_3}$ : CH <sub>3</sub> OFCF <sup>129,8</sup> (CF <sub>3</sub> <sup>81,8</sup> )COOF <sup>-28,5</sup> $J^*_O = 5,2 \text{ Гц}; J_{\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}\text{---}\text{F}}{\text{C}}} \text{---} \underset{\text{C}\text{---}\text{F}_3}{\text{C}}} = 3,0 \text{ Гц}$
IX	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OFCFOF CF <sub>3</sub>	То же метоксиэтилового эфира	ЯМР = F <sup>19</sup> ; $\delta_{\text{CFCl}_3}$ : CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OFCF <sup>132,8</sup> (CF <sub>3</sub> <sup>82,2</sup> )COF <sup>-26,5</sup> $J_O = 5,2 \text{ Гц}; J_{\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}\text{---}\text{F}}{\text{C}}} \text{---} \underset{\text{C}\text{---}\text{F}_3}{\text{C}}} = 3,0 \text{ Гц}$
X	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OFCFC <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	ЯМР-F <sup>19</sup> и ПМР, ГЖХ	ЯМР-F <sup>19</sup> ; $\delta_{\text{CFCl}_3}$ : CH <sub>3</sub> OFC <sub>2</sub> <sup>85,4</sup> CF <sup>148,8</sup> (CF <sub>3</sub> <sup>77,4</sup> )OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
XI	CH <sub>3</sub> OFCFC <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	То же	ЯМР-F <sup>19</sup> ; $\delta_{\text{CFCl}_3}$ : CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OFC <sub>2</sub> <sup>85,4</sup> CF <sup>148,6</sup> (CF <sub>3</sub> <sup>77,4</sup> )OCH <sub>3</sub> $J_{\overset{\text{O}}{\underset{\text{OCF}_2\text{CF(CF}_3)}{\text{C}}} \text{---} \underset{\text{C}\text{---}\text{F}_3}{\text{C}}} = 7,3 \text{ Гц}$
XII	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	ЯМР-F <sup>19</sup> , ГЖХ	ЯМР-F <sup>19</sup> ; $\delta_{\text{CFCl}_3}$ : CF <sub>3</sub> <sup>79,0</sup> CF <sub>2</sub> <sup>130,6</sup> CF <sub>2</sub> <sup>89,0</sup> OCH <sub>3</sub> $J_{\overset{\text{O}}{\underset{\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}}{\text{C}}} = 8,6 \text{ Гц}$

\*  $J$  — константа спин-спинового взаимодействия.

Схема В подтверждается также результатами взаимодействия ОГФП с 1,2-диметоксиэтаном (ДМЭ) при  $-25$ — $+25^\circ$ . При этом установлено образование продуктов реакции приведенных в табл. 4. Если бы при этом имела место межмолекулярная рекомбинация цвиттер-ионов, то картина была бы гораздо более сложной. Полученные данные являются косвенным доказательством реакции циклизации (3).

Таблица 3  
Содержание линейных и циклических олигомеров  
в продуктах реакции \*

T, °C	Продолжительность реакции, часы	Конверсия по ТГФ, %	Состав продуктов реакции, %		
			I	II	III
0	36,0	65,0	61,0	13,0	26,0
30	5,0	68,5	75,0	10,0	15,0
40	1,0	74,0	82,0	6,0	12,0
40	5,0	84,5	66,0	10,0	24,0

\*  $[ОГФП]_0 : [ТГФ]_0 = 1$ .

ТГФ (х.ч.) сушили с помощью плавленой KOH и кипячением (8 час.) с  $\text{CaH}_2$ . Затем перегоняли над  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{LiAlH}_4$ , выдерживали над проволокой Na и многократно переконденсировали на высоковакуумной установке ( $P_{\text{ост}} < 10^{-3}$  torr) на сплав K-Na. Критерием чистоты служило появление голубой окраски при встряхивании ТГФ со сплавом. Аналогичной очистке подвергали 1,2-диметоксиэтан.

ОГФП очищали фотохимическим бромированием от примеси  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$  с последующей отмыткой от следов брома концентрированным раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , сушили прокаленным  $\text{CaCl}_2$  и концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , подвергали низкотемпературной ректификации на колонке типа Подбелльяка (т. кип.  $-28^\circ$ ;  $d_4^{78} 1,71$ ), сушили цеолитами марки 4 Å. Окончательную осушку ОГФП осуществляли на высоковакуумной установке путем двукратной переконденсации ее в ампулы с разбиваемым клапаном, содержащие  $\text{P}_2\text{O}_5$ , сублимированную предварительно в токе кислорода и затем в вакууме. В каждой из ампул окись выдерживали в течение нескольких дней. Чистоту ее контролировали хроматографически и спектрально.

Методика эксперимента. ОГФП и ТГФ дозировали на высоковакуумной установке в ампулы, которые затем запаивали. Реакцию проводили при  $(0-40) \pm 0,1^\circ$  в течение 0,5—48 час. По истечении выбранного времени ампулы вскрывали, избыток окиси или ТГФ откачивали в высоком вакууме. Реакцию ОГФП с ДМЭ проводили аналогично.

Гидролиз продуктов реакции осуществляли 0,1 н. спиртовым раствором щелочи в течение 12 час. при  $50 \pm 0,1^\circ$ . Избыток щелочи оттитровывали 0,1 н. раствором HCl.

УФ-спектры получали на спектрофотометре UV-Specord в кварцевых вакуумных кюветах с толщиной слоя 1 и 10 мм в растворе ТГФ. ИК-спектры были зарегистрированы на приборе UR-10 в тонком слое.

Данные по протонному магнитному резонансу получены на спектрометре ДА-601L. Спектры ЯМР- $F^{19}$  получали на спектрометре РС-56/19 (СКБ ИОХ АН СССР).

Хроматографический анализ был проведен на приборе марки ЛХМ-8-МД. В качестве фазы применяли фторированный полизэфир; длина колонки 12 м. Образец ОГФП вводили в хроматограф через систему напуска.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию  
7 VIII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Warnell, Пат. США, 3277169, 1966.
2. J. Warnell, Пат. США, 3272871, 1966.
3. В. А. Пономаренко, С. П. Круковский, А. Ю. Алыбина, Фторсодержащие гетероцепные полимеры, «Наука», 1973.
4. Т. Г. Щибря, С. П. Круковский, Е. Л. Берман, В. А. Пономаренко, Тезисы докладов XVIII Конференции по высокомолекулярным соединениям, Казань, 1973, стр. 52.
5. T. Saegusa, I International symposium on polymerization of the heterocycles (ring-opening) IUPAC. Warsaw — Jabłonna, 1975, p. 21.
6. F. Ciampelli, M. T. Venturi, D. Sianesi, Organ. Magnet. Res., 1, 281, 1969.
7. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Progress in Nuclear Magn. Reson. Spectroscopy, v. 7, N. Y., 1971.
8. Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, т. 2, «Мир», 1969.
9. J. T. Hill, J. Macromolec. Sci., A8, 499, 1974.