

УДК 541.64:547.241

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ АГЕНТОВ
НА СТРОЕНИЕ ПОЛИОРГАНОФОСФАЗЕНОВ**

*Булычева Е. Г., Петровский П. В., Андреева М. А.,
Коршак В. В., Виноградова С. В.*

Методом ЯМР ^{31}P -спектроскопия исследованы закономерности нуклеофильного замещения атомов хлора в полидихлорфосфазене на тетрафторпропокси- и феноксигруппы. Установлено, что при взаимодействии полидихлорфосфазена с фенолятом лития при $20-22^\circ$ в ТГФ первоначально происходит замещение лишь одного атома хлора у атома фосфора. Показано, что микроструктура полиорганиофосфазенов зависит от очередности введения использованных нуклеофильных агентов в сферу реакции. В частности, при первоочередном добавлении фенолята удается получать полиорганиофосфазены преимущественно регулярного строения.

Полиорганиофосфазены — представители класса элементоорганических полимеров — синтезируют, как правило, путем полимераналогичного замещения атомов хлора в полидихлорфосфазене (ПХФ) на различные органические группы [1]. Ряду из них свойственны такие ценные качества, как повышенная огнестойкость, устойчивость к топливам и маслам [2]; полиорганиофосфазены с различными фторалкоксигруппами у атома фосфора проявляют хорошие эластомерные свойства наряду с низкими температурами стеклования [3].

Несмотря на большое число работ, посвященных синтезу и исследованию полиорганиофосфазенов с различными заместителями у атома фосфора, в литературе мало сведений о самом процессе образования таких полимеров [4, 5], который является сложной реакцией полимераналогичного превращения.

Цель настоящей работы — исследование закономерностей образования макромолекул полиорганиофосфазенов в процессе полимераналогичного замещения атомов хлора в ПХФ и влияния природы нуклеофильного агента на разновидность образующейся полимерной цепи при использовании в качестве нуклеофильных агентов алкоголята 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1 и фенолята, для которых ранее было отмечено различие в полноте замещения хлора в ПХФ [6].

Для решения поставленной задачи необходимо было охарактеризовать полиорганиофосфазены, образующиеся на разных стадиях взаимодействия ПХФ с соответствующим нуклеофильным агентом.

Наиболее эффективным для этой цели нам представлялся метод ЯМР ^{31}P , позволяющий провести исследование без какого-либо разрушающего воздействия на полимер, поскольку образцы для снятия спектров могут быть отобраны непосредственно из реакционной среды. При этом полимер минует стадию выделения, которая включает в себя многократную обработку водой и может сопровождаться различными побочными реакциями в случае неполного замещения атомов хлора на органогруппы. Чтобы сохранить гомогенность реакционной системы на всем протяжении реакции использовали растворы всех исходных соединений в ТГФ, в котором растворяются также и полиорганиофосфазены с любой степенью замещения хлора. В качестве нуклеофильных агентов применили литиевые производные тетрафторпропанола или фенола, поскольку выделяющийся при замещении такими алкоголятами хлористый литий также растворим в ТГФ.

Характеристики полиорганофосфазенов

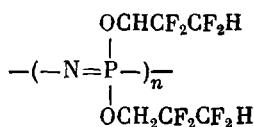
Поли- мер, №	Мольный состав исход- ной смеси нуклеофиль- ных агентов, моль/осно- во-моль ПХФ		Элементный состав полимера, %				Строение звена полимера (по данным элементного анализа)	$\eta_{\text{ДЛ}}$, (25°, ТГФ) дл/г
	C ₆ H ₅ OLi	CHF ₂ CF ₂ CH ₂ OLi	P	C	F	Cl		
1	0	3,0	9,98	22,75	49,82	0,50	NP(OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H) ₂	1,60
2	3,0	0	15,53	46,21	—	15,30	NP(OC ₆ H ₅) _{1,2} Cl _{0,8}	0,84
3	2,0	1,0	11,73	45,65	12,08	6,69	NP [(OC ₆ H ₅) _{1,1} (OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H) _{0,4} Cl _{0,5}] [(OC ₆ H ₅) _{0,5} (OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H) _{1,3} Cl _{0,2}]	2,16
4	1,5	1,5	9,93	30,75	33,74	3,20	NP	1,98

ПХФ получали полимеризацией гексахлорциклогексофосфазена с т. пл. 111,5–112,5° согласно ранее описанному методу [5], $[\eta]=1,95$ дл/г (25°, ТГФ). ТГФ вначале перемешивали над KOH при 20–22° до отрицательной реакции на перекись, отгоняли первую фракцию с т. кип. <65°, остаток кипятили в токе аргона над СаН₂ в течение 30 мин, а затем с металлическим натрием и бензофеноном до образования синего раствора. ТГФ, отогнанный из такой системы, содержал 0,002 вес. % воды. Очистку 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1, фенола, синтез и выделение полиорганофосфазена проводили согласно методике [6]. Используемый в реакции раствор ПХФ в ТГФ имел концентрацию 0,5, а растворы тетрафторпропилата и фенолята в ТГФ – 2 моль/л.

Спектры ЯМР ³¹P-{¹H} 10%-ных растворов полимеров в ТГФ снимали на спектрометре «Bruker HX-90» (36,43 МГц) в режиме Фурье-преобразования при 20° с 85%-ной Н₃PO₄ в качестве внешнего стандарта.

При взаимодействии раствора ПХФ в ТГФ с трехкратным мольным количеством тетрафторпропилата лития в ТГФ при 20–22° в спектре ЯМР ³¹P-{¹H} образцов, отобранных непосредственно из реакционной системы через 1, 3, 5 и 24 ч после начала реакции, наблюдается синглетный сигнал с $\delta=-8,4$ м.д. ($\Delta\nu=15$ Гц). Идентичный спектр ЯМР ³¹P-{¹H} имеет также образец полифосфазена, выделенный из реакционной среды после 24 ч взаимодействия. Элементный состав этого полимера представлен в таблице (полимер 1).

На основании данных ЯМР-спектров и элементного анализа строение образующегося в этой реакции полифосфазена можно представить следующим образом:



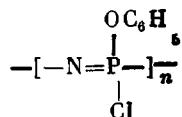
При взаимодействии раствора ПХФ с трехкратным мольным количеством раствора фенолята лития в ТГФ при 20–22° спектр ЯМР ³¹P-{¹H} продуктов реакции резко меняется (рис. 1).

Как видно, в спектрах образцов, отобранных из реакционной системы через 1 и 3 ч после начала реакции, имеются два синглетных сигнала — при $\delta=-16,4$ м.д. ($\Delta\nu=43$ Гц) и $\delta=-22,1$ м.д. ($\Delta\nu=75$ Гц). С увеличением продолжительности реакции постепенно уменьшается интегральная интенсивность сильнопольного сигнала и увеличивается слабопольный сигнал.

При дальнейшем протекании реакции в этих условиях после 24 ч взаимодействия в спектре ЯМР ³¹P-{¹H} образца, отобранного из реакционной среды, наблюдается один синглетный сигнал с $\delta=-17,4$ м.д. ($\Delta\nu=32$ Гц). Идентичный спектр ЯМР ³¹P-{¹H} имеет полифосфазен, выделенный на этой стадии реакции из реакционной среды осаждением в воду и двукратным переосаждением из раствора в ТГФ в воду и в петролейный эфир. Элементный состав этого полимера представлен в таблице (полимер 2). Полученный полимер по данным элементного анализа содержит различные (хлор и фенокси) группы у атома фосфора, и в то же время в спектре ЯМР ³¹P имеется только один сигнал.

Поскольку с увеличением глубины превращения в ходе реакции (степень замещения атомов хлора в ПХФ на феноксигруппы, найденная титро-

ванием не вступившего в реакцию фенолята раствором HCl в метаноле, при продолжительности реакции 1,3 и 24 ч составляет соответственно 35, 45 и 60%) количество PCl₂-групп убывает, сильноопольный сигнал, интегральная интенсивность которого также уменьшается в ходе реакции, можно отнести, скорее всего, к атому фосфора типа PCl₂. Отклонение наблюдаемого значения $\delta = -22,1$ м.д. от значения хим. сдвига в ПХФ (рис. 1) вызвано, видимо, тем, что уже на этих стадиях превращения (после 1 и 3 ч) в цепи полимера остаются лишь PCl₂-звенья, имеющие своими соседями с обеих сторон звенья типа $-\text{N}=\text{P}(\text{Cl})(\text{OC}_6\text{H}_5)-$. После же 24 ч взаимодействия полученный полимер, по-видимому, имеет преимущественно следующее строение:



и в спектре ЯМР ³¹P проявляется одним сигналом с $\delta = -17,4$ м.д.

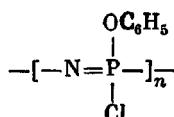
В связи с тем, что хим. сдвиги ЯМР ³¹P в (NPCl₂)_n и [NP(OC₆H₅)₂]_n имеют близкие значения, равные соответственно $-18,7$ (рис. 1) [7] и $-18,6$ [8] м.д., и это крайне затрудняет изучение механизма реакции взаимодействия (NPCl₂)_n с C₆H₅OLi, представлялось целесообразным для подтверждения предполагаемой схемы реакции провести замещение оставшихся атомов хлора в поли(хлор)(фенокси)фосфазене на тетрафторпропоксигруппы, поскольку хим. сдвиг ЯМР ³¹P в [NP(OCH₂CF₂CF₂H)₂]_n ($-8,4$ м.д.) значительно отличается от такового в (NPCl₂)_n и [NP(OC₆H₅)₂].

В таблице представлен элементный состав полимера, полученного в результате проведения в аналогичных условиях последовательного взаимодействия раствора ПХФ сначала с раствором фенолята лития в течение 24 ч, а затем с раствором тетрафторпропилата лития в течение 24 ч (полимер 3). В спектре ЯМР ³¹P-{¹H} этого полимера наблюдается одиночный сигнал с лоренцевой формой спектральной линии при $\delta = -15,0$ м.д. ($\Delta\nu = 85$ Гц) (рис. 2, a).

Отсутствие в спектре сигнала в области $\delta = -8$ м.д. показывает, что в составе этого полимера нет заметного количества звеньев $-\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\cdot\cdot\text{CF}_2\text{H})_2-$. Следовательно, в поли(хлор)феноксифосфазене, из которого был получен полимер, отсутствуют звенья $-\text{NPCl}_2$. Эти звенья в аналогичных условиях должны были бы количественно превратиться в $-\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})_2$.

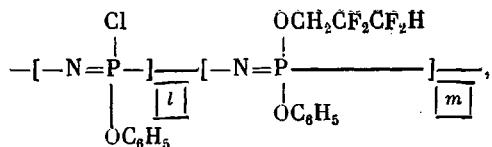
Кроме того, в спектре не наблюдается и сигнала в области $\delta = -18$ м.д., где проявляется P(OC₆H₅)₂-группа.

Наблюдаемые закономерности подтверждают схему взаимодействия (NPCl₂)_n с фенолятом лития, согласно которой в исследованных условиях вначале идет в основном замещение лишь одного атома хлора у каждого атома фосфора и образующийся после 24 ч полимер имеет преимущественно следующее строение:



Сопоставляя данные элементного анализа полимера 3 (таблица) и его спектр ЯМР ³¹P-{¹H}, содержащий сигнал с $\delta = -15,0$ м.д. (что является практически средним значением между хим. сдвигами соответствующих сигналов в спектрах ЯМР ³¹P в [NP(OCH₂CF₂CF₂H)₂]_n и [NP(OC₆H₅)₂]_n]), а также учитывая тот факт, что полифосфазены с последовательностью хотя бы из трех однотипнозамещенных атомов фосфора в спектре ЯМР ³¹P проявляются сигналами с соответствующими хим. сдвигами [7], строение такого полимера можно, по-видимому, представить как регуляр-

но чередующегося типа



где $l \approx m \approx 1$.

Совершенно иной характер спектра ЯМР ^{31}P имеет полимер, полученный взаимодействием $(\text{NPCl}_2)_n$ с теми же нуклеофильными агентами, но в условиях конкурирующего замещения, когда к раствору ПХФ добавляют смесь растворов фенолята и тетрафторпропилата лития (таблица, полимер 4; рис. 2, б).

Форма сигнала ЯМР ^{31}P в этом случае обусловлена суперпозицией нескольких лоренцевых кривых с близкими величинами хим. сдвигов, а его результирующая ширина составляет $\Delta\nu=300$ Гц, что значительно превышает аналогичную величину ($\Delta\nu=85$ Гц) для полиорганофосфазена, полученного последовательным замещением вначале на фенокси-, а затем

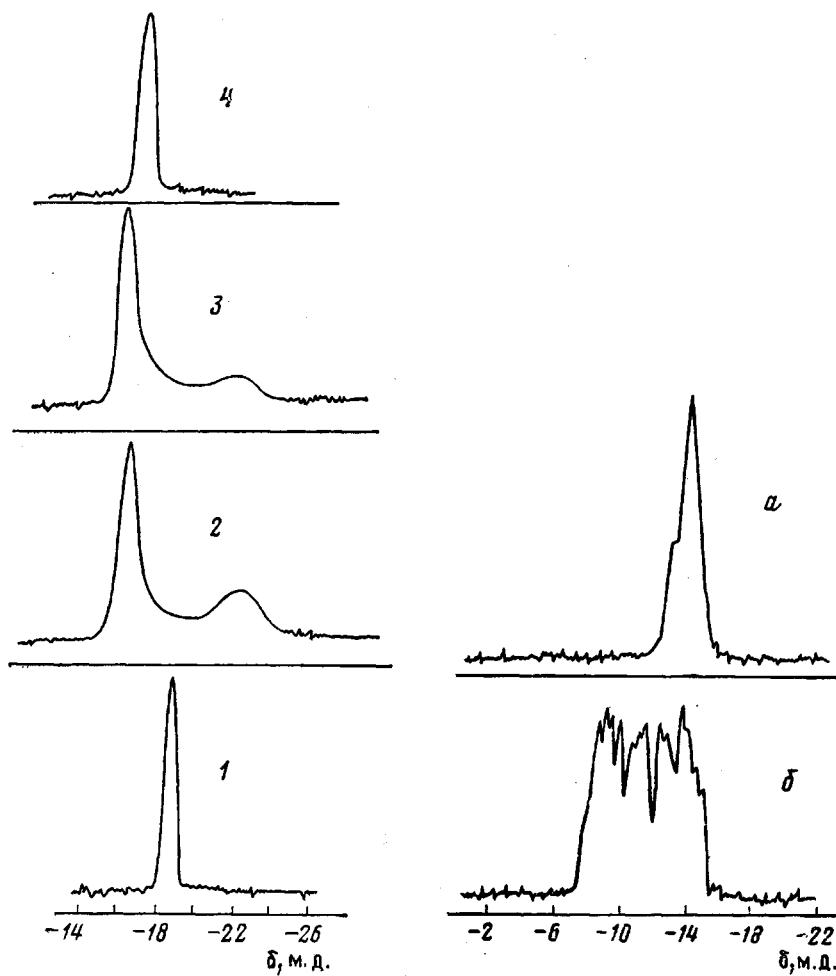


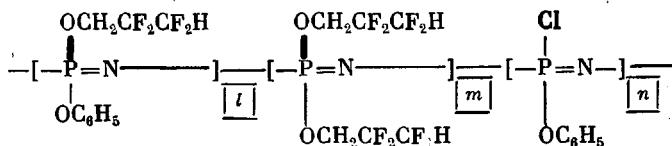
Рис. 1

Рис. 1. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ исходного полидихлорфосфазена (1) и продуктов его взаимодействия с раствором $\text{C}_6\text{H}_5\text{OLi}$ (2-4) в течение 1 (2), 3 (3) и 24 ч (4) при $20-22^\circ$ в ТГФ

Рис. 2. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ полиорганофосфазена, полученного последовательным добавлением растворов $\text{C}_6\text{H}_5\text{OLi}$, затем $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OLi}$ к раствору ПХФ (а), и полиорганофосфазена, полученного добавлением эквимолярной смеси $\text{C}_6\text{H}_5\text{OLi}$ и $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OLi}$ к раствору ПХФ (б), при $20-22^\circ$ в ТГФ

на тетрафторпропоксигруппы (рис. 2, а). Границы сигнала соответствуют хим. сдвигам -8 и -15 м.д. Отсутствие же сигнала в области -18 м.д. свидетельствует о том, что и при таком ведении процесса замещения сохранение звеньев NPCl_2 и образование звеньев $\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ в заметных количествах маловероятны.

На основании полученных данных можно полагать, что в этом случае образуется разнозвенный полимер статистического строения, содержащий набор атомов фосфора с различным обрамлением типа



Выявленные различия в закономерностях взаимодействия полидихлорфосфазена с такими нуклеофильными агентами, как тетрафторпропилат и фенолят лития, в изученных условиях позволяют регулировать микроструктуру образующейся полиорганофосфазеновой цепи путем варьирования очередности введения реагентов в сферу реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения. М.: Мир, 1976.
2. Singler R. E., Hagnauer G. L. Army Res. and Develop. Nensmag., 1973, 14, № 1, р. 20; РЖХим, 1973, 22C448.
3. Rose S. H., Reynard K. A. Polymer Preprints, 1972, v. 13, № 2, p. 778.
4. Шаров В. Н., Иванова Г. А., Королько В. В., Милешкевич В. П., Клебанский А. Л., Саратовкина Т. И., Сидорович Е. А., Суркова Н. С., Курлянд С. К., Пчелинцев В. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1389.
5. Виноградова С. В., Тур Д. Р., Миносьянц И. И., Лепендина О. Л., Ларина Н. И., Коршак В. В. Acta Polymerica, 1982, B, 33, № 10, S. 598.
6. Андреева М. А., Булычева Е. Г., Любавская Е. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В., Виноградова С. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 21, № 1, с. 48.
7. Allcock H. R., Schmutz J. L., Kosydar K. H. Macromolecules, 1978, v. 8, № 1, p. 179.
8. Allcock H. R., Kugel P. L., Valan K. T. J. Inorgan. Chem., 1966, v. 5, № 10, p. 1709.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
1.VII.1983

THE EFFECT OF NATURE OF NUCLEOPHYLIC AGENT ON THE STRUCTURE OF POLYORGANOPHOSPHAZENES

Bulych'yova Ye. G., Petrovskii P. V., Andreeva M. A.,
Korshak V. V., Vinogradova S. V.

Summary

The modes of nucleophytic substitution of chlorine atoms in polydichlorophosphazene for tetrafluoropropoxy- and phenoxy-groups was investigated by ^{31}P -NMR spectroscopy. On interaction of polydichlorophosphazene with lithium phenolate at 20–22° C in TGF only one atom of chlorine at the phosphorus atom was shown to be initially substituted. It was shown that microstructure of polyorganophosphazenes depends on the sequence in which the utilized nucleophytic agents were introduced into the reaction medium; in particular, when phenolate was initially added, polyorganophosphazenes of predominantly regular structure were obtained.