

УДК 541.64:547.241

КАРДОВЫЕ КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИФОСФАЗЕНЫ

Коршак В. В., Бекасова Н. И., Виноградова С. В.,
Соломатина А. И., Булычева Е. Г.

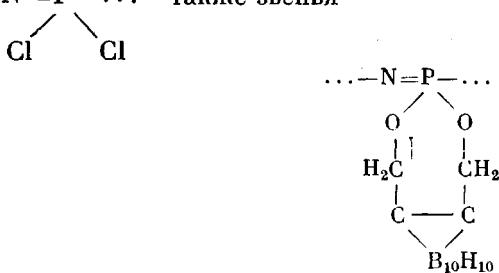
На примере реакции полидихлорфосфазена с бис-(оксиметил)-о-карбораном в присутствии триэтиламина показана возможность замещения двух атомов хлора при одном атome фосфора на карборансодержащую группировку. Исследованы некоторые свойства образующихся разнозвездных полифосфазенов, содержащих наряду с кардовыми карбонсодержащими группировками тетраафтпропоксигруппы.

Введение карборансодержащих группировок в качестве заместителей у атомов фосфора в полифосфазенах открыло возможность повышения термических характеристик этого класса полимеров [1, 2].

Однако до настоящего времени удавалось заместить не более одного атома хлора у каждого атома фосфора в цепи полидихлорфосфазена при действии на него монофункциональными производными о- и м-карборанов различного строения [1].

В последнее время появились работы, в которых описан синтез полифосфазенов с циклическими заместителями у атома фосфора при взаимодействии полидихлорфосфазена (ПДХФ) с бифункциональными реагентами орто-строения в присутствии триэтиламина [3–5]. Опубликованы данные о синтезе моноспиро-бис-(оксиметил)-о-карборанилен-тетрахлорциклотрифосфазена и полимеров на его основе [3].

Моноспиро-бис-(оксиметил)-о-карборанилен - тетрахлорциклотрифосфазен был получен взаимодействием гексахлорциклотрифосфазена с бис-(оксиметил)-о-карбораном (ОМК) при равномольном соотношении исходных веществ в присутствии триэтиламина (ТЭА). Образование у атома фосфора заместителя циклической структуры установлено на основании данных ИК-спектров, элементного анализа и ММ. Полимеризацией этого соединения получен полифосфазен, содержащий наряду со звеньями



Однако образующийся полифосфазен гидролитически не стабилен и имеет низкие вязкостные характеристики.

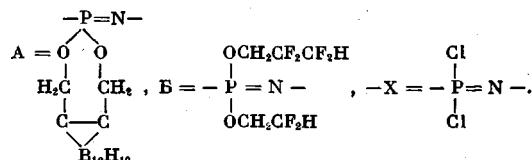
Представляло интерес исследовать реакцию ПДХФ с ОМК с точки зрения выяснения возможности более глубоких степеней замещения в нем атомов хлора на карборансодержащие группировки, поскольку данные работы [3] и строение этого карборансодержащего нуклеофила [6] позволяли надеяться на возможность взаимодействия его гидроксильных групп с двумя атомами хлора, находящимися у одного атome фосфора в цепи полифосфазена, и образование стабильных с улучшенными вязкост-

Результаты взаимодействия ПДХФ с ОМК в присутствии ТЭА

Полимер, №	Исходное мольное соотношение ПДХФ : ОМК : ТФП : ТЭА *	Элементный состав (найдено/вычис- лено), %			Строение полифосфазена **	Выход, %	$\eta_{\text{пр}} \text{ (ТГФ, 25°),}$ дл/г	Температура 5%-ной поте- ри веса, ***
		B	P	Cl				
1	1 : 1 : 0 : 2	34,31 39,10	11,59 11,21	6,34 6,42	$-[-A-]_4[-X-]_1-$	74	1,17	320
2	1 : 1,25 : 0 : 2,5	-	-	3,22 3,04	$-[-A-]_8[-X-]_1-$	79	0,92	-
3	1 : 0,5 : 2,50 : 1	19,10 19,01	10,48 11,57	1,36 1,36	$-[A]_8[-B]_1[-X]_1-$ [8]	84	4,30	290
4	1 : 0,25 : 2,5 : 0,5	8,58 8,96	9,30 11,12	1,38 1,96	$[-A-]_3[-B]_9[-X]_1-$	78	2,80	300
5	1 : 0,05 : 3,00 : 0,1	2,42 1,81	9,84 10,41	1,39 1,19	$-[-A-]_1[-B]_{19}[-X]_1-$ [1]	66	1,50	230
6	1 : 1 : 0 : 0 ***	-	-	1,14 1,06	$-[-A-]_{13}[-X]_1-$	-	-	-

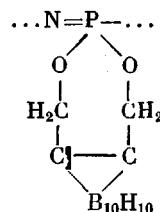
* n-алкоголят тетрафторпропионата-1 (ТФП) вводили в реакционную смесь на второй стадии процесса без предварительного выделения продукта первой стадии.

** На основании данных элементного анализа



*** Полимер получен взаимодействием полидихлорфосфазена с Li-алкоголятом ОМК.
**** Воздух, скорость нагревания 5 град/мин.

ными характеристиками карбовых карборансодержащих полифосфазенов следующего строения:



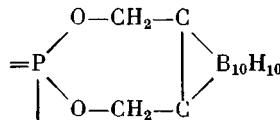
Взаимодействие исходных реагентов осуществляли в растворе в ТГФ при 20–50° в присутствии в качестве акцептора HCl триэтиламина при различном мольном соотношении ПДХФ и ОМК. Некоторые характеристики полученных полимеров приведены в таблице.

При взаимодействии эквимольных количеств ПДХФ, ОМК и ТЭА из реакционного раствора наблюдалось выпадение осадка только солянокислого ТЭА, в то время как полимерный продукт реакции (полимер 1) на протяжении всего процесса оставался в растворе.

После выделения из реакционного раствора полимер был полностью растворим в ТГФ, диоксане, ацетоне, имел $\eta_{\text{пр}} = 1,17$ дL/g при 25° (ТГФ, 0,5 г/dL). В ИК-спектре полученного полимера наблюдали поглощения с максимумами при 2600 cm^{-1} , характеризующие валентные колебания B—H-связи о-карборанового ядра, при 2940 cm^{-1} — валентные колебания C—H алифатической связи, при 1050 и 1080 cm^{-1} — деформационные колебания связи P=N. Полоса поглощения при 3330 cm^{-1} , соответствующая ва-

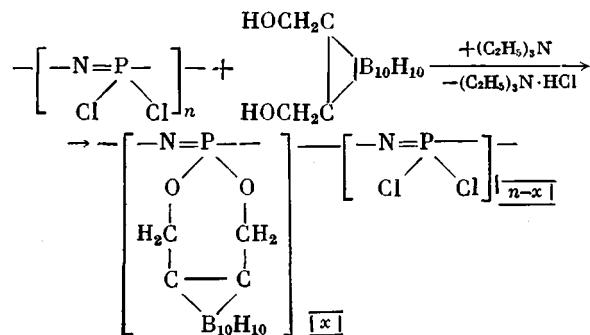
лентным колебаниям OH-групп в исходном диоксиметил-*o*-карборане, в полимере отсутствует.

В спектре ЯМР ^{31}P (^1H) этого полимера имеются два сигнала с резко различающимися хим. сдвигами $-19,5$ и $-3,9$ м. д., что свидетельствует о наличии в составе его макромолекул двух типов атомов фосфора с различными боковыми группами. Один сигнал небольшой интенсивности с хим. сдвигом $-19,5$ м. д., в соответствии с литературными данными [7], можно отнести, по-видимому, к атому фосфора в группе $-\text{PCl}_2$. Второй интенсивный сигнал с хим. сдвигом $-3,9$ м. д., вероятно, связан с наличием групп следующей структуры:



Способность полимера растворяться в органических растворителях свидетельствует об отсутствии межмолекулярных спивок, т. е. об отсутствии взаимодействия гидроксильных групп одной молекулы ОМК с двумя атомами хлора у фосфора, принадлежащего различным макромолекулам.

Приведенные выше данные в сочетании с установленным нами ранее фактом возможности присоединения лишь одной карборанильной группировки к атому фосфора полифосфазена [1, 2] позволяют предполагать, что взаимодействие ПДХФ с ОМК протекает, по-видимому, в соответствии со следующей схемой:



Этот полимер в отличие от описанных карбовых полифосфазенов хорошо растворим в ряде органических растворителей [8].

Приведенные в таблице данные свидетельствуют о принципиальной возможности замещения двух атомов хлора при одном атome фосфора в ПДХФ на карборансодержащую группировку при использовании в качестве нуклеофильного реагента ОМК, что позволяет значительно превысить достигаемые ранее максимальные степени замещения карборансодержащими группировками при использовании монофункциональных производных *o*- и *m*-карборанов.

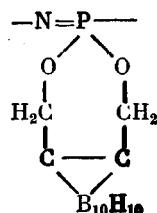
При взаимодействии ПДХФ, ОМК и ТЭА, взятых в соотношении 1 : 1,25 : 2,5 моля в растворе в ТГФ, при 50° был получен полимер, также хорошо растворимый в ряде органических растворителей, с приведенной вязкостью 0,92 дL/g (ТГФ, 25° ; полимер 2). Содержание хлора в полимере 2 по сравнению с полимером 1 уменьшилось, однако в этих условиях получить не содержащий хлора полифосфазен нам не удалось.

В ИК-спектрах имеются все полосы поглощения, характеризующие этот класс полимеров, и отсутствует полоса поглощения при 3330 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям OH-групп исходного ОМК.

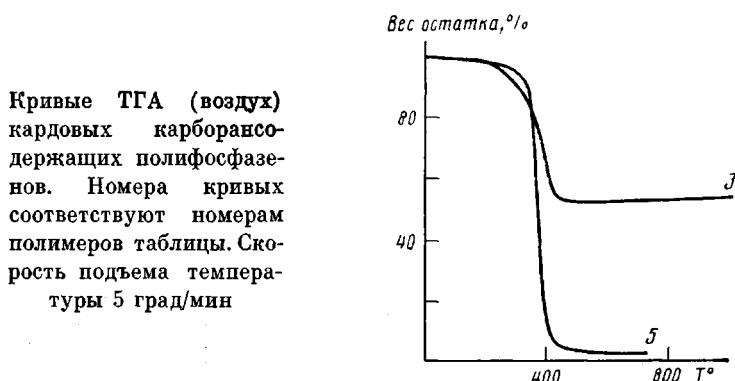
Остаточные атомы хлора как в полимере 1, так и в полимере 2 устойчивы к гидролизу водой.

С целью выяснения возможности достижения большей полноты замещения атомов хлора в ПДХФ при взаимодействии последнего с ОМК в качестве нуклеофильного реагента было использовано его литиевое произ-

водное. В спектре ЯМР ^{31}P полученного полимера имеется лишь один сигнал с хим. сдвигом $-3,8$ м. д. Это позволяет полагать, что цепь полимера состоит преимущественно из звеньев следующего типа:



Таким образом, степень замещения карборансодержащими карбовыми группировками оказалась значительно выше при использовании алкоголятного метода по сравнению с реакцией в присутствии ТЭА. По данным элементного анализа, этот полимер содержит хлор в количестве 1,14% (полимер 6). Согласно данным ИК-спектроскопии, поглощение при 2600 см^{-1} , характеризующее валентные колебания связей В—Н карборанового ядра, у этого полимера сдвинуто в область более низких частот. Это, вероятно, следствие частичного превращения *o*-карборанового ядра



в процессе получения литиевого алкоголята ОМК в неустойчивые к гидролизу и окислению дикарбаундекаборатные группировки [9].

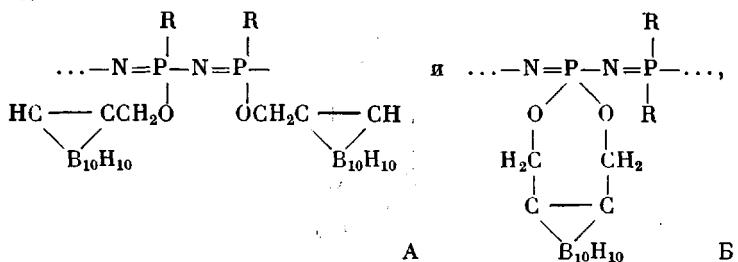
Поскольку наличие неустойчивых к окислению дикарбаундекаборатных группировок в полимере всегда приводит к уменьшению его термоокисительной стойкости [10], более подходящим способом для получения полифосфазенов с повышенными характеристиками за счет введения карбовых группировок представляет проведение реакции с использованием ТЭА в качестве акцептора выделяющегося HCl.

Нами были также синтезированы полиорганофосфазены, содержащие в качестве обрамляющих групп наряду с карбовыми карборансодержащими группировками тетрафторпропоксигруппы. Эти полимеры были получены путем первоначального введения различного количества карбовых карборансодержащих группировок в состав ПДХФ с последующим замещением оставшихся реакционноспособными атомов хлора на тетрафторпропоксигруппы без предварительного выделения продукта первой стадии (полимеры 3–5). Все полученные полимеры растворимы в ТГФ, диоксане, ацетоне и не растворимы в алифатических углеводородах.

Результаты динамического ТГА этих полимеров на воздухе (рисунок, полимеры 3 и 5) показали, что изменение содержания карборановых группировок существенно сказывается на величине коксового остатка, который увеличивается пропорционально их содержанию.

Интересно было сравнить кривые ТГА (нагревали на воздухе) полученного нами ранее полифосфазена с эквимольным содержанием *o*-карбенилметокси- и тетрафторпропоксигрупп [2] и полифосфазена с экви-

мольным содержанием карбовых карбораниленметокси- и тетрафторпропоксигрупп (полимер 3). Строение звена этих двух сополимеров представлено ниже.



где R=OCH₂CF₂CF₂H.

Полимеры А и Б имеют практически одинаковую 50%-ную степень замещения атомов хлора на *o*-карборанильные группировки, в которых *o*-карборановое ядро связано с атомом фосфора через оксиметиленовую группу, и 50%-ную степень замещения на тетрафторпропоксигруппы. При этом, однако, в полимере Б (полимер 3) содержание бора значительно меньше, так как в нем два атома хлора замещены одновременно одной карборансодержащей группировкой. Однако оба полимера (А и Б) имеют практически совпадающие кривые ТГА.

Это позволяет заключить, что стойкость к действию повышенных температур у карборансодержащих полифосфазенов определяется не только массовым содержанием в них бора, но и химическим строением обрамляющих карборансодержащих группировок. При введении карбовых карборансодержащих заместителей у атома фосфора одинаковый эффект повышения термических характеристик (по данным динамического ТГА) при одной и той же степени замещения удается достичь при меньшем содержании карборанильных групп, чем в результате использования для синтеза монофункциональных карборансодержащих реагентов.

ПДХФ получали полимеризацией гексахлорциклофосфазена с $T_{\text{пл.}}$ 111,5–112,5° согласно ранее описанному методу [11]. $\eta_{\text{пр}} = 2,0\text{--}2,5 \text{ дL/g}$ (ТГФ, 25°).

Взаимодействие ПДХФ с ОМК. К 0,71 г (0,0061 моль) ПДХФ в 23 мл ТГФ добавили 1,26 г (0,0061 моля) ОМК и 1,23 г (0,0122 моля) ТЭА. Реакционную смесь перемешивали в аргоне 4 ч при комнатной температуре и 1 ч при 40–50°. Полученный полимер высаживали сначала из раствора в ТГФ в воду с последующим переосаждением из ТГФ петролейным эфиром. Полимер сушили в вакууме при 40–50° до постоянного веса.

Характеристики полимера 1 даны в таблице. Полимер 2 получали аналогично полимеру 1. Полимеры 3–5 синтезировали в две стадии. Первую стадию – взаимодействие ПДХФ с ОМК проводили аналогично предыдущим опытам. На второй стадии в реакционную смесь вводили литиевый алкоголят тетрафторпропанола-1. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 4 ч и оставляли на ночь. Затем полимер выделяли и очищали аналогично предыдущим опытам.

Взаимодействие ПДХФ с литиевым алкоголятом ОМК. К раствору 5 г ПДХФ в 100 мл ТГФ добавили медленно по каплям 110 мл раствора литиевого алкоголята ОМК в ТГФ (0,5 моль/л). Реакционную систему выдерживали при 20–22° в течение 1 сут. Полимер осаждали дистиллированной водой, отделяли и промывали до нейтральной реакции; переосаждали из раствора в ТГФ в гексан. Полимер сушили в вакууме при 50° до постоянного веса (полимер 6).

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Андреева М. А., Бекасова Н. И., Соломатина А. И., Виноградова С. В., Калинин В. Н., Лагуткина Е. Г., Захаркин Л. И. А. с. 602513 СССР // Б. И. 1978. № 14. С. 86.
 2. Коршак В. В., Соломатина А. И., Бекасова Н. И., Андреева М. А., Булычева Е. Г., Виноградова С. В., Калинин В. Н., Захаркин Л. И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 1988.
 3. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Пригожина М. П., Булычева Е. Г., Виноградова С. В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 11. С. 847.
 4. Hergenrother W. L., Halasa A. F. Pat. 4219637 USA // РЖХим. 1981. 8C327II.
 5. Hergenrother W. L., Halasa A. F. Pat. 4221898 USA // РЖХим. 1981. 9C304II.
 6. Граймс Р. Карбораны. М., 1974. с. 103.
 7. Allcock H. R., Schmutz I. L., Kosydar R. H. // Macromolecules. 1978. V. 8. № 1. P. 79.
 8. Фоменко Л. Г., Зинович С. К., Киреев В. В., Кисин А. В. Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 6. С. 416.

9. Wiesboeck R. A., Hawthorne M. I. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 8. P. 1642.
10. Bekasova N. I., Komarova L. G., Kats G. A., Korschak V. V. // Makromolek. Chem. 1984. B. 185. S. 2313.
11. Виноградова С. В., Тур Д. Р., Миносьянц И. И., Липендин О. Л., Ларина Н. И., Коршак В. В. // Acta Polymérica. 1982. V. 33. № 10. P. 598.

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

Поступила в редакцию
30.IX.1985

CARD CARBORANE-CONTAINING POLYPHOSPHAZENES

Korshak V. V., Bekasova N. I., Vinogradova S. V.,
Solomatina A. I., Bulycheva Ye. G.

Summary

For the reaction of polychlorophosphazene with *bis*-(oxymethyl)-*o*-carborane in the presence of triethylamine the possibility of substitution of two chlorine atoms at the same phosphorus atom with carborane-containing group is shown. Some properties of formed polyphosphazenes of different unit structure containing besides carborane-containing groups the tetrafluoropropoxyl ones have been studied.