

2. Пушкарева Л. И., Белогородская К. В., Николаев А. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 3. С. 511.  
 3. Козицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрометрии в органической химии. М., 1979. С. 273.  
 4. Хирата М. // Сикидзай Кёкай си. 1976. Т. 49. № 6. С. 355.  
 5. Савицкая М. Н., Холодова Ю. Д. Полиакриламид. Киев, 1969. С. 188.

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
26.IV.1988

УДК 541.64:547.241

## ВЛИЯНИЕ СОСЕДНЕЙ ГРУППЫ НА СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПОЛИОРГАНОФОСФАЗЕНОВ

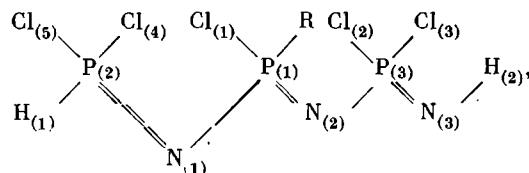
Тур Д. Р., Станкевич И. В., Бакурадзе Р. Ш.,  
Провоторова Н. П., Виноградова С. В.

Химическая модификация полидихлорфосфазена (ПХФ) алкоголятами и фенолятами Na позволяет широко варьировать строение и свойства полиорганиофосфазенов [1].

С целью сравнительной оценки влияния различных органических групп на глубину протекания указанного процесса осуществлено замещение атомов Cl в линейном высокомолекулярном ПХФ на алкокси-, фторалкокси- и феноксигруппы. Замещение проводили в описанных ранее условиях (смесь толуол — ТГФ, 23°, 3 ч, 3 моля RONa в расчете на P—Cl-группу), обеспечивающих максимальное замещение атомов хлора на трифторэтоксигруппы [2]. Полученные результаты приведены в табл. 1; как видно, содержание незамещенных P—Cl-групп в полифторалкокси-фосфазенах на 1–2 порядка меньше, чем в обычных полиалкокси- и полифеноксифосфазенах.

Такое различие в результатах синтеза полиалкокси- и полифторалкоксифосфазенов нельзя объяснить ни различием в основности алкоголятов, ни стерическими факторами. Судя по значениям  $pK_a$  соответствующих спиртов (табл. 1), обычные алкоголяты являются более сильными основаниями, чем фторалкоколятами Na. Наблюдаемые различия, очевидно, обусловлены влиянием соседних уже прореагировавших групп на активность незамещенных связей P—Cl в фосфазеновом полимере [4].

С целью выявления причин различного эффекта соседних групп выполнены квантово-химические расчеты электронного строения для структур, моделирующих фрагменты полифосфазеновых цепей



где R=Cl, OH, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> и OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Расчеты проводили по расширенному методу Хюкеля (PMX) с использованием стандартных значений потенциалов ионизации валентных состояний и показателей слейтеровских экспонент [5–7]. Геометрические параметры, использованные при расчетах, оценивали по усредненным структурным данным для полифосфазенов, описанных в литературе

Таблица 1

**Результаты замещения атомов Cl в ПХФ NaOR в смеси  
толуол – ТГФ (23°, 3 ч)**

R	pKa (HOR) для водных растворов [3]	Содержание Р—Cl- группы *, мол. %	[η] ** (ТГФ, 25°), дл/г
CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	12,4	≤0,06	4,3
CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H	12,7	≤0,05	7,7
CH <sub>3</sub>	16,0	1,10	Нерастворим
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	18,0	19,50 ***	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	9,9	48,00 ***	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	9,9	21,30 ****	3,8 ****

\* Рассчитано из содержания Cl, определенного методом кулонометрического титрования; точность измерений ±0,005 абс. %.

\*\* [η] исходного ПХФ в толуоле 3,9 дл/г.

\*\*\* По данным метода ЯМР <sup>31</sup>P.

\*\*\*\* Реакцию замещения проводили при 60°.

[8–10]. Фрагмент HPNPNPNH предполагался плоским. Для модельных соединений, в которых R=OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> и OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, исследовали две конформации, соответствующие *цис*- и *транс*-расположениям заместителей и атома Cl относительно связи PO. Предполагалось, что атомы фенильной группы и атомы углерода этильной группы расположены в плоскости ClPO. В случае этильной и трифторэтильной групп атомы P, O, C, S образуют *цис*-конформацию, один из атомов фтора (водорода) лежит в плоскости OSC.

Из результатов расчета следует, что наиболее стабильна конформация, соответствующая *транс*-расположениям заместителя и атома Cl относительно связи PO. В табл. 2 суммированы результаты расчетов – заселенность связи P<sub>(1)</sub>—Cl<sub>(1)</sub>, эффективный заряд на атоме Cl<sub>(1)</sub>, энергии верхней занятой и нижней вакантной орбиталей (ВЗО и НВО), соответствующие наиболее стабильной конформации. Видно, что заселенности связи P<sub>(1)</sub>—Cl<sub>(1)</sub>, а также эффективные заряды на атоме Cl<sub>(1)</sub> в наиболее стабильной конформации практически не зависят от природы заместителя. Энергии ВЗО и НВО в случае R=Cl, OH, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> и OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> также близки между собой. Это означает, что наблюдаемые различия в относительной активности группы P<sub>(1)</sub>—Cl<sub>(1)</sub> в случае соседней трифторэтокси- и этоксигруппы, по-видимому, связаны с конформационными эффектами.

Группа O—CH<sub>2</sub>—CF<sub>3</sub> может совершать вращения относительно связей P—O и O—C. В случае плоского *транс*-расположения атомов Cl<sub>(1)</sub>—P<sub>(1)</sub>—O—C группа CH<sub>2</sub>—CF<sub>3</sub> может практически свободно вращаться относительно связи O—C. Однако в случае плоской *цис*-конформации атомов Cl<sub>(1)</sub>—P<sub>(1)</sub>—O—C (энергия этого конформера на ~1 ккал/моль больше) вращение группы CH<sub>2</sub>—CF<sub>3</sub> относительно связи O—C затруднено. Из геометрических соображений несложно показать, что подвижность атомов группы CH<sub>2</sub>—CF<sub>3</sub> существенно лимитируется стерическими эффектами. Все эти рассуждения применимы и к другим заместителям, в частности к группе CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>. Однако трифторэтильная группа имеет больший эффективный объем по сравнению с этильной группой. Кроме того, атомы фтора несут большой эффективный отрицательный заряд ( $q_F = -0,60$ ), поэтому влияние группы CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> на связь P<sub>(1)</sub>Cl<sub>(1)</sub> ( $q_{Cl(1)} = -0,28$ ) и в целом на геометрию и подвижность лигандного окружения атома фосфора должно быть более существенным, чем для группы CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. Расчеты показывают, что при увеличении длины связи PCl на 0,02 Å заселенность связи PCl уменьшается на ~0,05. При увеличении же валентного угла ClPO в пределах до 6° заселенность связи PCl меняется менее заметно (только в третьем десятичном знаке).

В рамках использованного нами подхода (PMX) нет возможности проводить независимое варьирование длин связей. Однако на основании

Таблица 2

## Результаты расчетов электронного строения модельных соединений, представленных на схеме

R	$q_{P(1)-Cl(1)}^*$	$-q_{Cl(1)}^{**}$	$E_{BZO}^{***}, \text{эВ}$	$E_{HBO}^{***}, \text{эВ}$
O-Ph	0,7204	0,2867	-11,87	-8,26
O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,7193	0,2853	-12,70	-3,34
OH	0,7186	0,2852	-12,70	-3,34
Cl	0,7078	0,2886	-12,69	-3,34
O-CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	0,7192	0,2854	-12,70	-3,34

\* Заселенность по Маликену связи P<sub>(1)</sub>Cl<sub>(1)</sub> во фрагменте Cl<sub>(1)</sub>P<sub>(1)</sub>OR.\*\* Эффективный заряд на Cl<sub>(1)</sub>; данные относятся к наиболее стабильной конформации.

\*\*\* Энергии верхней занятой и нижней вакантной орбиталей.

качественных соображений, приведенных выше, можно заключить, что длина связи P<sub>(1)</sub>—Cl<sub>(1)</sub> для R=OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> должна быть больше, чем для R=Cl и OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. Это должно приводить к существенному уменьшению заселенности связи P<sub>(1)</sub>—Cl<sub>(1)</sub> в первом случае по сравнению со вторым и, как следствие, к относительному уменьшению активационного барьера для реакции замещения атома Cl<sub>(1)</sub> на соответствующую группу R.

С точки зрения электронного строения наличие гидроксильной группы в качестве заместителя у атома фосфора, возникающей в результате побочной реакции гидролиза, не должно приводить к затруднению замещения второго атома Cl на аллокси- и арилоксигруппы.

В случае феноксигруппы заселенности связи P<sub>(1)</sub>—Cl<sub>(1)</sub> и атома Cl<sub>(1)</sub> мало отличаются от исходного полидихлорфосфазена. Отличия в энергиях BZO и HBO определяются электронным строением группы O-Ph, содержащей ароматический цикл. Следовательно, с позиций электронного строения соседний феноксирадикал также не должен оказывать существенного влияния на активность P<sub>(1)</sub>—Cl<sub>(1)</sub>-группы.

Таким образом, из результатов расчета PMX следует, что при жесткой геометрии основной цепи макромолекулы полифосфазенов электронные характеристики связи P—Cl во фрагменте ClPOR практически не зависят от природы рассмотренных R. Этот вывод относится к такому расположению группы R, при котором ее атомы наиболее удалены от соответствующего атома Cl, предполагая, что такая конформация должна быть близка к оптимальной. Результаты расчета PMX позволяют также высказать гипотезу о том, что ускоряющее влияние соседних фтораллоксигрупп определяется в основном полярными эффектами.

## ЛИТЕРАТУРА

- Киреев В. В., Митропольская Г. И., Зинович З. К. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 2. С. 266.
- Виноградова С. В., Тур Д. Р., Миносьянц И. И., Лепендина О. Л., Ларина Н. И., Коршак В. В. // Acta Polymerica. 1982. В. 33. № 10. С. 598.
- Арнетт Э. М. // Современные проблемы физической органической химии/Под ред. Вольпина М. Е. М., 1967. С. 195.
- Тур Д. Р., Коршак В. В., Виноградова С. В., Провоторова Н. П., Петровский П. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 10. С. 2292.
- Hoffman R. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 2745.
- Hoffmann D. M., Hoffman R., Fisel C. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 3858.
- Sason S., Hoffmann R., Fisel C. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 4552.
- Оллок Г. // Фосфоразотистые соединения. М., 1976. 564 с.
- Bishop S. M., Hall I. H. // Brit. Polymer. 1974. V. 6. P. 193.
- Allcock H. R., Allen E. W., Meister J. J. // Macromolecules. 1976. № 9. P. 950.

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

Поступила в редакцию  
10.V.1988