

Poly(organophosphazene) – ungewöhnliche neue Hochpolymere

Von Harry R. Allcock^[*]

Ein hochpolymeres System mit einem aus alternierenden Phosphor- und Stickstoffatomen aufgebauten anorganischen Gerüst verspricht viele der Probleme zu lösen, die bei konventionellen organischen Polymeren auftreten. Der folgende Aufsatz gibt einen Überblick über die Chemie, die Struktur sowie die biomedizinischen und technologischen Aspekte dieser Polymere.

1. Einführung

Zahlreiche Gegenstände, die in der Technik und im Alltag Verwendung finden, sind aus synthetischen organischen Polymeren hergestellt. Die Vielfalt der in den letzten 40 Jahren entdeckten organischen Polymere ist für einen großen Teil unseres modernen technischen Entwicklungsstandes verantwortlich. In den letzten Jahren ging jedoch die Zahl der technisch verwendeten neuen Polymersysteme zurück. Diese Situation ist vor allem darauf zurückzuführen, daß konventionelle organische Polymere einfach nicht die Eigenschaften bieten können, die heute von neuen Materialien verlangt werden.

Ein paar Beispiele mögen dies veranschaulichen. Die meisten synthetischen Polymere sind brennbar. Werden Textilfasern oder Einrichtungsgegenstände aus ihnen hergestellt, so kann ihre Brennbarkeit nur durch Zusatz von labilen und manchmal toxischen Flamschutzmitteln aufgehoben werden. Es besteht daher ein Bedarf an synthetischen Polymeren, die nicht brennbar sind und im Idealfall auch höhere Temperaturen überstehen.

Kautschuk und viele synthetische Elastomere werden an der Luft hart und zersetzen sich; bei Kontakt mit Ölen, flüssigen Kohlenwasserstoffen und Lösungsmitteln quellen und erweichen sie und verlieren schließlich unterhalb -20 oder -30°C ihre Elastizität. Elastomere ohne diese Mängel werden dringend gebraucht.

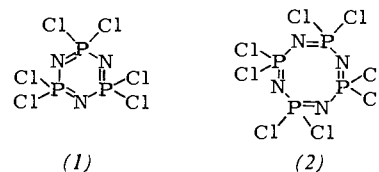
Auf biomedizinischem Gebiet wurde die Konstruktion von künstlichen Organen und Körperbestandteilen (Herz, Blutgefäße, Haut, Sehnen usw.) durch die Unverträglichkeit vieler synthetischer Polymere mit Körpergewebe, Blut und Lymphe stark gehemmt. Ein weiteres Beispiel aus der Medizin: es stehen beträchtliche Fortschritte der Chemotherapie in Aussicht, wenn es gelingt, Arzneimittelmoleküle an wasserlösliche Makromoleküle zu binden, die für eine langsame, kontrollierte Freisetzung des Wirkstoffs sorgen. Leider sind nahezu alle synthetischen organischen Polymere in Wasser unlöslich, und die meisten löslichen Polymere sind zugleich toxisch oder gegenüber biologischem Abbau resistent.

Diese Tatsachen veranlaßten uns vor mehreren Jahren, ein Polymersystem zu entwerfen und zu synthetisieren, mit dem sich viele dieser Schwierigkeiten überwinden lassen sollten. Das gewählte System hat ein polymeres Gerüst aus alternierenden Phosphor- und Stickstoffatomen. Diese Polymere werden als Polyphosphazene bezeichnet. Nur ein anderes System mit anorganischem Gerüst wird gegenwärtig in größerem Ausmaß in der Technik verwendet – das Siliconsystem. Wie im folgenden gezeigt wird, sind die hochpolymeren Phosphazene sowohl in chemischer Hinsicht als auch bezüglich ihrer potentiellen

Anwendungen vielseitiger als die Silicone. Überdies haben sie gegenüber den meisten organischen Polymersystemen, was die oben erwähnten Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten betrifft, beachtliche Vorteile.

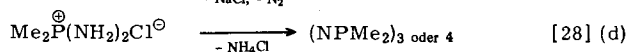
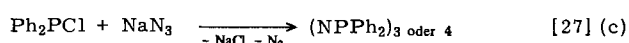
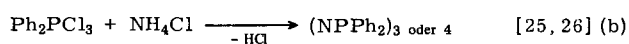
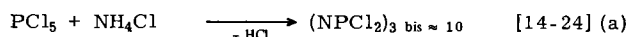
2. Grundlagen der Phosphazenenchemie

Die Chemie der *cyclischen* (d. h. nicht-polymeren) Phosphazene hat eine lange und bemerkenswerte Geschichte, die vor über 140 Jahren beginnt. *Liebig und Wöhler*^[1] wird gewöhnlich die erste Synthese von Hexachlorcyclotriphosphazen (1) [2,2,4,4,6,6-Hexachlorcyclotri(λ⁵-phosphazen)] aus Phosphor-pentachlorid und Ammoniak zugeschrieben (1834).



Um 1900 wurden das cyclische tetramere Chlorphosphazene (2) isoliert, die korrekten Strukturen von (1) und (2) abgeleitet^[2-7], ihr hydrolytisches Verhalten untersucht^[8-13] und ihr thermischer Übergang zu einem hydrolytisch instabilen gummiartigen Material beschrieben^[8-13], das inzwischen als eine vernetzte Form von Poly(dichlorphosphazen) erkannt worden ist. *Schenck und Römer* beschrieben 1924 eine verbesserte Synthese von (1) und (2); diese Methode bildet die Grundlage des modernen Herstellungsverfahrens^[14].

Die Chemie der *cyclischen* Phosphazene wird seit 1955 intensiv untersucht; dabei lassen sich drei Hauptrichtungen der Forschung unterscheiden. Erstens interessierte die direkte Synthese von Phosphazenen aus Halogenphosphoranen oder Halogenphosphanen. Derartige Reaktionen sind in den Gleichungen (a) bis (d) zusammengefaßt.



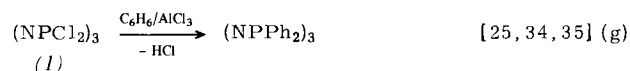
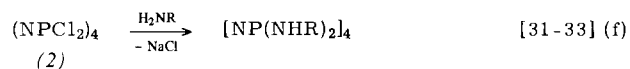
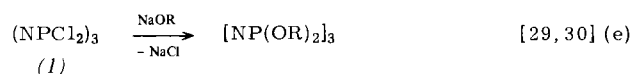
Man beachte, daß keine dieser direkten Synthesen zu Hochpolymeren führt. Die Produkte sind niedermolekulare, cyclische Verbindungen. Die Mechanismen der Reaktionen vom Typ (a) und (b) wurden eingehend untersucht^[15-23], das schrittweise Kettenwachstum schließt die Synthese langer Ketten aus.

Das zweite Gebiet der Cyclophosphazen-Forschung hat die bei weitem größte Aktivität auf sich gezogen. Es handelt sich

[*] Prof. Dr. H. R. Allcock
Department of Chemistry
The Pennsylvania State University
University Park, Pennsylvania 16802 (USA)

um den nucleophilen und elektrophilen Austausch von Halogenatomen in Halogenocyclotriphosphazenen durch organische Gruppen, wie es die Gleichungen (e) bis (g) veranschaulichen.

Es wurden viele reaktionsmechanistische Untersuchungen durchgeführt, um die *cis/trans*- oder geminal/nicht-geminal-Charakteristiken dieser Reaktionen aufzuklären.



Drittens wurden die Röntgenbeugung an Einkristallen und andere Techniken angewendet, um die Molekülparameter der cyclischen Derivate zu bestimmen und die alternativen Bindungstheorien zu prüfen. Auch die von einigen Cyclotriphosphazenen gebildeten Chlathrate wurden röntgen-spektroskopisch untersucht. Über all diese Entwicklungen ist bereits zusammenfassend berichtet worden^[36-41].

Überraschenderweise haben diese frühen Arbeiten über cyclische Phosphazene, abgesehen von den Chlathraten^[42] und einigen Flammenschutzmitteln auf Cyclophosphazenen-Basis, kaum zu technischen Entwicklungen geführt. Diese Untersuchungen bildeten jedoch eine sichere Grundlage für die Entwicklung nützlicher Phosphazenen-Hochpolymere, mit denen sich dieser Aufsatz ausschließlich befassen wird.

3. Der Syntheseweg zum Polymer

Die thermische Überführung von Hexachlorcyclotriphosphazenen (1) in das gummiartige Poly(dichlorphosphazenen) ist seit 80 Jahren bekannt^[11]. Das Hochpolymer ist ein durchsichtiges elastomeres Material mit einem ausgezeichneten Spannungsrelaxationsverhalten. Es wird oft „anorganischer Kautschuk“ genannt. Vor 1965 prüften mehrere Arbeitsgruppen, ob sich dieser Stoff technisch verwenden läßt. Das Ergebnis war jedoch negativ, weil das Polymer hydrolyseempfindlich ist. An feuchter Luft wird es langsam zu einem krustigen, kristallinen Konglomerat aus Ammoniumchlorid und Ammoniumphosphat abgebaut, wobei sich gleichzeitig Chlorwasserstoff entwickelt.

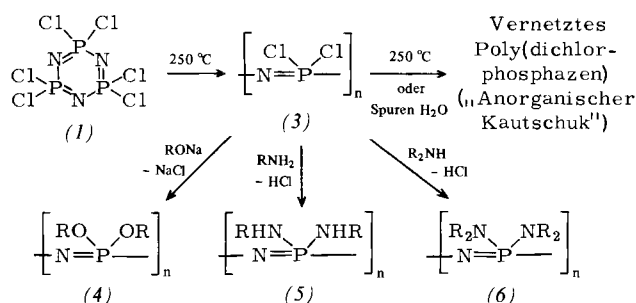
Als wir mit unseren Untersuchungen begannen, schien es klar zu sein, daß dieses Material die Grundlage einer großen Auswahl an neuen und nützlichen Polymeren bilden könnte, wenn es nur gelänge, die Wasserempfindlichkeit zu überwinden. Besonders die gummiartige Elastizität des Materials lieferte den Beweis, daß ein anorganisches Gerüst Eigenschaften hervorbringen kann, die man bisher hauptsächlich organischen Makromolekülen zugeschrieben hatte.

Da die cyclischen Trimere und Tetramere wie $(\text{NPCl}_2)_3$ (1) und $(\text{NPCl}_2)_4$ (2) nucleophile Substitutionsreaktionen mit Alkoholaten oder Aminen eingehen, versuchten wir, ähnliche Substitutionsreaktionen am hochpolymeren $(\text{NPCl}_2)_n$ durchzuführen. Die ersten Experimente verliefen enttäuschend. Poly(dichlorphosphazenen) erwies sich in allen organischen Solventien als quellbar, aber unlöslich. Selbst als das gequollene Polymer in einem organischen Lösungsmittel emulgiert und dann mit Nucleophilen behandelt wurde, war der Halogenaus-

tausch unvollständig, und die resultierenden Polymere blieben hydrolytisch instabil.

Eine Lösung dieses Problems brachte eine von Allcock und Kugel^[43] durchgeführte grundlegende Untersuchung der Polymerisation von $(\text{NPCl}_2)_3$ (1). Die Autoren nahmen an, daß ein Polymer, das zwar in einer Vielzahl von Lösungsmitteln quillt, sich aber in ihnen nicht löst, wahrscheinlich vernetzt ist. Es schien plausibel, daß sich die vernetzte Modifikation aus einer unvernetzten Spezies bilden kann, die in organischen Medien vollständig löslich sein sollte. Dies erwies sich in der Tat als zutreffend. Unter sorgfältig eingehaltenen Reaktionsbedingungen gelang es, das unvernetzte Polymer (3) in einem Zwischenstadium der Polymerisation zu isolieren. Die anschließende Reaktion führte zur Vernetzung.

Das unvernetzte Poly(dichlorphosphazenen) bildet in Benzol oder Tetrahydrofuran hochviskose Lösungen. Allcock, Kugel und Valan^[43-45] behandelten derartige Lösungen mit Alkoholen wie Natriummethanolat, -ethanolat oder -phenolat^[43, 44] oder mit Aminen wie Anilin, Piperidin oder Dimethylamin^[45]. Dabei wurde das Chlor vollständig verdrängt. Die substituierten Produkte sind hydrolytisch stabile Elastomere oder flexible Thermoplaste, deren physikalische Eigenschaften von den Substituenten abhängen (Tabelle 1). Schon aus den ersten Experimenten ging klar hervor, daß das System aufgrund des breiten Angebots an Alkoholen, Phenolen und primären oder sekundären Aminen einen Weg zur Synthese einer nahezu beispiellosen Auswahl an Hochpolymeren eröffnete. Der Gesamt-Syntheseweg ist in Schema 1 zusammengefaßt.



Schema 1.

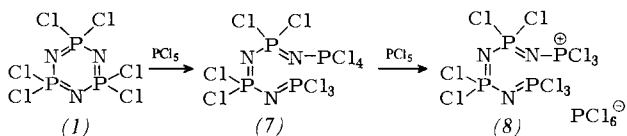
4. Das Problem der $(\text{NPCl}_2)_3$ -Polymerisation

Vor diesem Hintergrund ist es aufschlußreich zu fragen, weshalb diese Entwicklungen nicht schon früher einsetzten und warum die unvernetzte Form des hochpolymeren Poly(dichlorphosphazenen) in den vergangenen 70 Jahren offensichtlich nicht isoliert wurde. Die Antwort liegt in der Komplexität des Chlorphosphazenen-Polymerisationsprozesses. Im Gegensatz zu vielen organischen Polymerisationen handelt es sich um eine weitgehend nicht voraussagbare Reaktion, die gegenüber Spuren von Verunreinigungen ungewöhnlich empfindlich ist. Diese wirken als Beschleuniger, Inhibitoren oder vernetzenden Agentien.

Zwei Beispiele mögen diesen Gesichtspunkt veranschaulichen. Erstens ist Phosphorpentachlorid ein starker Polymerisations-Inhibitor. Es spaltet die Ringe von Verbindung (1) in Ketten [siehe (7) und (8)]^[46-48], die nicht mehr polymerisieren, da ihre aktiven Enden geschützt sind^[46].

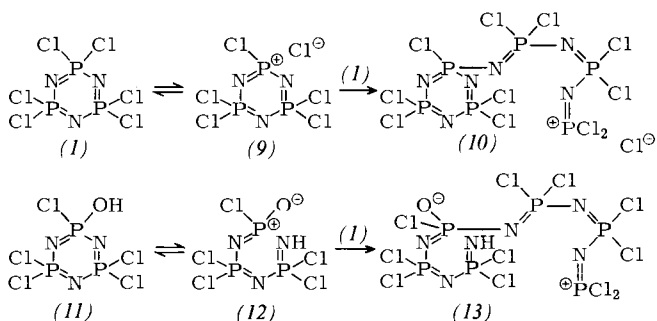
Da Phosphorpentachlorid ein Reagens zur Synthese von (1) ist, können Spuren hiervon trotz der Reinigung im Trimer verbleiben und die Polymerisation total blockieren.

Zweitens wirken Spuren von Wasser bei niedrigen Konzentrationen ($\approx 0.1\%$) als Katalysator und bei höheren Konzentrationen als Inhibitor oder vernetzendes Agens^[46]. Daher sind gründliche und standardisierte Reinigungs- und Polymerisationsverfahren eine Voraussetzung für die Isolierung des unvernetzten Polymers. Selbst wenn Verunreinigungen an-



scheinend ausgeschlossen sind, tritt eine Vernetzung des Polymers ein, nachdem 75 % des Trimers verbraucht sind^[43, 44].

Den Mechanismus der Polymerisation kennt man noch nicht in allen Einzelheiten. Man weiß, daß die elektrische Leitfähigkeit des geschmolzenen Trimers bei der Polymerisationstemperatur ($> 230^\circ\text{C}$) drastisch ansteigt^[49]. Dies deutet darauf hin, daß es während der Start- oder der Fortpflanzungsphase zur Ionisierung der Phosphor-Chlor-Bindung kommt [siehe (9) und (10)]. Der katalytische Effekt von Wasser bedeutet entweder, daß es den Abgang des Chlorid-Ions vom Phosphor erleichtert, oder daß Hydroxycyclophosphazene (11) die eigentlichen Initiatoren sind [siehe (12) und (13)]. Die auf diesen Beobachtungen beruhenden spekulativen Mechanismen sind in Schema 2 dargestellt.



Schema 2.

Der Mechanismus der Vernetzung ist ähnlich kompliziert. Zweifellos können Spuren von Wasser die Ketten vernetzen^[46]. Wenn allerdings eine Ionisierung der in (9) gezeigten Art eintreten kann, scheint es möglich zu sein, daß eine *Verzweigung* in den mittleren Einheiten des Polymers initiiert wird. Offenbar findet die nicht-hydrolytische Vernetzung erst dann statt, wenn im Polymerisationssystem ein Mangel an Trimer herrscht. Demnach scheint der Angriff von aktiven Kettenenden an anderen Ketten ein plausibler Vernetzungsmechanismus zu sein. Der zukünftigen Forschung bietet sich hier allerdings noch ein weites Feld.

5. Alkoxy- und Aryloxy-substituierte Polymere

In der organischen Polymerchemie läßt sich die Modifizierung von bekannten Polymeren durch Substitutionsreaktionen nur selten als Syntheseweg ausnutzen. Die Knäuelbildung der Polymerketten in Lösung und die recht niedrige Reaktivität von beispielsweise Halogenatomen, die an eine Kohlenwasserstoffkette gebunden sind, schränken das Ausmaß der Modifizierung organischer Polymere erheblich ein. Das gleiche gilt für Methylsiloxan-Polymere. Die Methylgruppe läßt sich nicht

gegen andere Liganden austauschen; deshalb muß jedes Polymer durch Polymerisation des entsprechenden „Monomers“ aufgebaut werden. Offensichtlich trifft dies auf hochpolymere Halogenphosphazene nicht zu. Die Phosphor-Chlor-Bindung ist bei nucleophilen Substitutionen sehr reaktiv. Die Poly(organophosphazene)-Syntheseroute nutzt folglich für die Darstellung einer Vielzahl von stabilen Derivaten eine chemisch instabile polymere Spezies als Zwischenstufe aus.

Alkoxy- oder Aryloxygruppen lassen sich recht schnell in eine Polyphosphazene-Struktur einführen. Man tropft dazu eine Lösung von Poly(dichlorphosphazene) (3) in Benzol oder Tetrahydrofuran unter Rühren in eine (gewöhnlich etherische) Lösung, die Natriumalkoholat oder -phenolat in leichtem Überschuß enthält^[43, 44]. Nach vollständigem Ablauf der Reaktion wird das Polymer vom Natriumchlorid befreit, umgefällt und meistens zu Folien oder Fasern weiterverarbeitet.

Mit Ausnahme der bei 25°C elastomeren Methoxy- und Ethoxy-Derivate^[43, 44] sind die meisten Alkoxy- oder Aryloxyphosphazene-Hochpolymere bei Raumtemperatur farblose, flexible, filmbildende Thermoplaste^[43, 44]. In Tabelle 1 sind die Eigenschaften einiger typischer Homopolymere zusammengestellt. Man beachte, daß einige davon sehr niedrige Glasübergangstemperaturen (T_g) haben und viele mikrokristallin sind. Alle sind gegenüber Feuchtigkeit beständig; die meisten können sogar im Kontakt mit starken wäßrigen Basen oder wäßrigen Säuren aufbewahrt werden, ohne sich zu zersetzen^[44]. Polymere mit Fluoralkoxy-Seitengruppen sind auch stark wasser- und ölabstoßend. Sehr wenige der bisher geprüften Polymere sind brennbar, und viele eignen sich als Flammenschutz für organische Polymere wie Baumwolle.

Die hohe Torsionsbeweglichkeit des Phosphazengerüsts wird durch die niedrigen T_g -Werte angezeigt. Niedrige T_g -Werte sind oft mit elastomeren Eigenschaften verbunden; bei den meisten Alkoxy- oder Aryloxyphosphazene-Homopolymeren fungieren die Mikrokristallite jedoch als labile „Vernetzungsstellen“, die dem Polymer Zähigkeit verleihen, aber die leicht eintretenden Konformationsänderungen des Moleküls unterbinden, auf denen die Elastizität beruht. Mikrokristallite bilden sich nur, wenn Symmetrie und Ordnung der Kettengeometrie so hoch sind, daß sich benachbarte Ketten in regelmäßiger Anordnung zusammenlagern können. Folglich sollten bei Einführung von Asymmetrie und Unregelmäßigkeiten die elastomeren Eigenschaften hervortreten.

Dies läßt sich durch Einführung von zwei oder mehreren verschiedenen Alkoxy- oder Aryloxy-Substituenten in statistischer Verteilung erreichen. Zwei Methoden stehen hierfür zur Verfügung. Erstens kann man Poly(dichlorphosphazene), wie Rose^[50] gezeigt hat, gleichzeitig mit zwei oder mehreren Alkoholen umsetzen [Gl. (h)]. Bei ähnlicher Reaktivität der beiden Nucleophile werden sie statistisch in das Polymer eingeführt. Auf diese Weise hergestellte Polymere mit gemischten Substituenten sind im wesentlichen nicht-kristallin und bilden eine ungewöhnliche und wertvolle Reihe von Elastomeren^[50, 52, 54]. Dieser Prozeß wird heute im Industriemaßstab

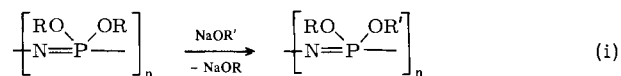
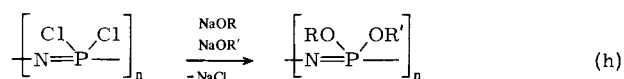


Tabelle 1. Eigenschaften ausgewählter Poly(organophosphazene). T_g = Glasübergangstemperatur; T_m = mikrokristalliner Schmelzpunkt; T_1 (in Klammern) = zusätzlicher, schmelzpunktähnlicher Umwandlungspunkt; T_g -Angaben in Klammern bedeuten ungefähre Werte oder die Temperatur sekundärer Umwandlungen.

Polymer	T_g [°C]	T_m (oder T_1) [°C]	Physikalische Form bei 25 °C	Lösungsmittel	Lit.
Poly(alkoxy- und Poly(aryloxyphosphazene) vom Typ (4))					
$[\text{NP}(\text{OMe})_2]_n$	– 76		Elastomere	Methanol	[43, 44]
$[\text{NP}(\text{OEt})_2]_n$	– 84		Elastomere	Alkohole	[43, 44]
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$	– 66	242	Flexible, orientierbare Thermoplaste	Aceton, THF	[43, 44]
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]_n$	(– 25)		Flexible Thermoplaste	CF_3COOEt	[51]
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})_2]_n$			Flexible Thermoplaste	THF	[51]
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{C}_3\text{F}_7)_2]_n$	– 65 (14)	100	Thermoplaste	Fluorkohlenwasserstoffe	[51, 51 a]
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{OCH}_2\text{C}_3\text{F}_7)]_n$	– 77 (– 64)		Elastomere	$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3/\text{Aceton}$	[50, 51 a, 52]
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5)(\text{OCH}_2\text{C}_3\text{F}_7)]_n$			Flexible Thermoplaste		[52]
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{C}_7\text{F}_{15})_2]_n$	– 40				[53]
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{F}_{12}\text{H})]_n$	– 60		Elastomere	$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3/\text{Aceton}$	[52]
$[\text{NP}(\text{OPh})_2]_n$	– 8	390 (160)	Flexible, filmbildende Thermoplaste	Benzol	[43, 44, 54]
$[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}p)_2]_n$	– 14		Flexible, filmbildende Thermoplaste	THF	[53]
$[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}i)_2]_n$	4	365 (167)	Flexible, filmbildende Thermoplaste	THF	[54, 55, 55 a]
$[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}m)_2]_n$	– 24	370 (66)	Flexible, filmbildende Thermoplaste	THF, CHCl_3	[54, 55]
$[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}Me\text{-}p)_2]_n$	0,3	340 (152)	Flexible, filmbildende Thermoplaste	THF, CHCl_3	[54, 55]
$[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}Me\text{-}m)_2]_n$	– 25	348 (90)	Flexible, filmbildende Thermoplaste	THF, CHCl_3	[54, 55]
$[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}CF_3\text{-}m)_2]_n$	– 35	330	Flexible, filmbildende Thermoplaste	THF	[53]
$[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}Et\text{-}p)_2]_n$	– 18	(43)	Flexible, filmbildende Thermoplaste		[54, 55]
$[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}C_6\text{H}_5)(\text{OCH}_2\text{CF}_3)]_n$	22	187		THF, DMSO	[56]
Poly(aminophosphazene) vom Typ (5) und (6)					
$[\text{NP}(\text{NHMe})_2]_n$	14	140	Flexible Thermoplaste	Wasser	[57]
$[\text{NP}(\text{NHEt})_2]_n$	30		Thermoplaste	wäßrige Säure	[45]
$[\text{NP}(\text{NHP}^n)_2]_n$	(– 92)		Flexible Thermoplaste	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	[57]
$[\text{NP}(\text{NHBu}^n)_2]_n$			Flexible Thermoplaste	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	[57]
$[\text{NP}(\text{NMe}_2)_2]_n$	– 4		Flexible Thermoplaste	wäßrige Säure	[45]
$[\text{NP}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2]_n$	19		Flexible Thermoplaste	Benzol	[45]
$[\text{NP}(\text{NEt}_2)\text{Cl}]_n$			Elastomere	Benzol	[57, 58]
$[\text{NP}(\text{NEt}_2)(\text{NH}_2)]_n$			Glas	THF	[57, 58]
$[\text{NP}(\text{NEt}_2)(\text{NHMe})]_n$	– 106		Flexible Thermoplaste	THF	[57, 58]
$[\text{NP}(\text{NEt}_2)(\text{NHEt})]_n$	– 100		Flexible Thermoplaste	Benzol	[57, 58]
$[\text{NP}(\text{NEt}_2)(\text{NHP}^n)]_n$	< – 120		Flexible Thermoplaste	Benzol	[57, 58]
$[\text{NP}(\text{NEt}_2)(\text{NHBu}^n)]_n$	< – 120		Flexible Thermoplaste	Benzol	[57, 58]
$[\text{NP}(\text{NHP}^n)_2]_n$	91–105		Glas	Benzol	[45, 59]
$[\text{NP}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-}p)_2]_n$			Glas	Benzol/THF	[59]
$[\text{NP}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-}m)_2]_n$	80		Glas	Benzol/THF	[59]
$[\text{NP}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-}i)_2]_n$	85		Glas	THF	[59]
$[\text{NP}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-}Cl)_2]_n$	80		Glas	Aceton	[59]
$[\text{NP}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-}Me\text{-}p)_2]_n$	97		Glas	Benzol/THF	[59]
$[\text{NP}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-}Me\text{-}m)_2]_n$	76		Glas	Benzol/THF	[59]
$[\text{NP}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-}Et\text{-}p)_2]_n$	88		Glas	Benzol/THF	[59]
$[\text{NP}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-}Et\text{-}m)_2]_n$	61		Glas	THF	[59]
$[\text{NP}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-}Bu^i\text{-}p)_2]_n$	53		Glas	Benzol/THF	[59]
$[\text{NP}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-}OMe\text{-}p)_2]_n$	92		Glas	Benzol/THF	[59]

zur Erzeugung von Elastomeren angewendet^[61–64] (siehe Abschnitt 13).

Der andere Weg, der zum gleichen Ziel führt, ist in Gl. (i) angegeben. Die Behandlung eines Alkoxyphosphazenen-Homopolymers mit dem Alkalimetallsalz eines zweiten Nucleophils ermöglicht einen Ligandenaustausch^[62]. Auf diese Art hergestellte Elastomere sind den durch direkte Konkurrenz erzeugten Stoffen ähnlich.

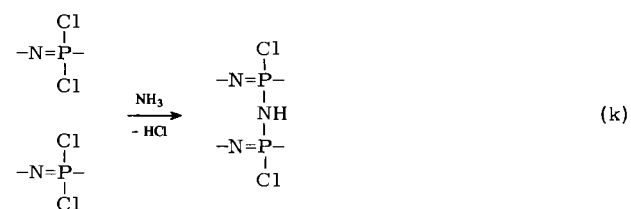
Abschließend sei erwähnt, daß Poly(dichlorphosphazene) nicht das einzige Substrat ist, das zur Darstellung der Alkoxy- oder Aryloxyphosphazenen-Polymere verwendet werden kann. Ähnliche Polymere lassen sich auch aus Poly(difluorphosphazenen)^[65] herstellen, und vermutlich eignet sich Poly(dibromphosphazene) ebenfalls.

6. Aminophosphazenen-Hochpolymere

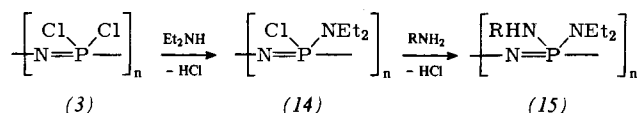
Die Aminolyse von Poly(dichlorphosphazenen) wird gewöhnlich in Gegenwart eines Überschusses an Amin ausgeführt, das sowohl als Nucleophil als auch als Halogenwasserstoff-Ac-

ceptor fungiert^[45, 57–59]. Vollständig substituierte Poly(aminophosphazene) können rasch mit Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Anilin, Piperidin, Dimethylamin usw. synthetisiert werden^[45, 57]. Ammoniak kann jedoch nicht als Nucleophil verwendet werden, da es die Ketten vernetzt [Gl. (k)]^[45, 57] und das vernetzte Polymer sich weder löst noch vollständig substituieren läßt. Methylamin verhält sich bei Raumtemperatur oder darüber ähnlich, ergibt aber bei tiefen Temperaturen vollständig substituierte lineare Polymere^[57]. Offensichtlich wird die Vernetzungsreaktion mit zunehmender Raumerfüllung desamins zurückgedrängt.

Allerdings wirkt sich das Volumen der *N*-Substituenten ab einer bestimmten Größe nachteilig aus. Zum Beispiel ver-



drängt *N*-Methylanilin nicht alle Halogenatome in Poly(dichlorophosphazen)^[57]; Diphenylamin führt zur Zersetzung statt zur Substitution, und mit Diethylamin wird genau die Hälfte der verfügbaren Chloratome ausgetauscht^[57, 58]. Bei dieser Reaktion ersetzt Diethylamin ein Chloratom an jedem Phosphoratom und liefert ein überraschend stabiles elastomeres Polymer (14), das seinerseits einer nucleophilen Substitution unterworfen werden kann und dabei Derivate (15) mit gemischten Substituenten ergibt^[57, 58]. Diese vollständig substituierten Polymere sind nicht-kristalline, transparente, filmbildende Thermoplaste, die ähnlich wie Cellophan aussehen.



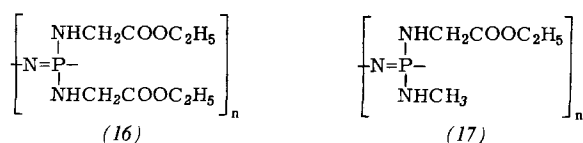
Alle vollständig substituierten Aminophosphazen-Polymere sind eigentlich eher filmbildende Thermoplaste als Elastomere. Ihre T_g -Werte liegen im allgemeinen höher als die der verwandten Alkoxy- oder Aryloxy-Derivate, besonders wenn primäre Aminoreste vorhanden sind. Dies spiegelt vermutlich den Einfluß von inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken bei der Verringerung der Torsionsbeweglichkeit der Ketten wider^[45]. Der zweite Unterschied zu den alkoxy- oder aryloxy-substituierten Polymeren betrifft die Oberflächen-Eigenschaften und Löslichkeits-Charakteristiken. Aminophosphazen-Polymere sind im allgemeinen eher hydrophil als hydrophob; einige lösen sich in Wasser besser als in organischen Medien. Auch diese Eigenschaften sind wahrscheinlich mit der Leichtigkeit der Wasserstoffbrücken-Bildung verknüpft. Einige Eigenschaften von typischen Aminophosphazen-Polymeren sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

7. Aminosäure-Derivate

Wie bereits erwähnt, besteht ein Bedarf an Polymeren, die entweder physiologisch verträglich sind oder im Körper zu harmlosen, ausscheidbaren oder metabolisierbaren kleinen Molekülen abgebaut werden. Biologisch abbaubare Polymere könnten als chirurgisches Nahtmaterial, als Überzüge oder als Netze zur vorübergehenden Gewebsverstärkung oder als wasserlösliche oder hydrolysierbare Träger für chemotherapeutische Wirkstoffe oder Kontrazeptiva verwendet werden.

An diese Anwendungsmöglichkeiten wurde bei der Synthese einiger flexibler Polymere gedacht, die Aminosäureester-Reste als Substituenten tragen^[60]. Die Aminosäure-Reste sind über die Aminogruppe an das Polymer gebunden. Es wurden Polymere hergestellt, die nur Aminosäureester-Reste enthalten, sowie Polymere, die außerdem mit einer zweiten hydrophilen Gruppe wie Methylamino substituiert sind. Die Formeln (16) und (17) zeigen zwei typische Polymere. Es wurden auch Polymere hergestellt, welche Alanin-, Leucin- und Phenylalaninester-Reste tragen.

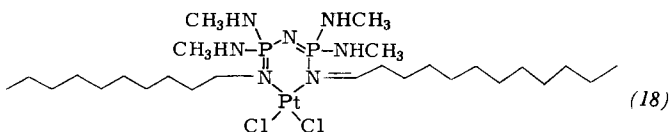
Bei Polymeren dieses Typs wurde der hydrolytische Zerfall in Phosphat, Ammoniak und Aminosäure eingeplant. Dieser



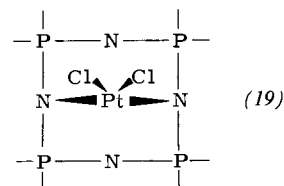
Zerfall findet auch statt. Alle bis jetzt synthetisierten Polymere werden jedoch auch durch spontane Depolymerisation abgebaut; sie bewirkt eine Verkürzung der Ketten. Zwischen etwa 25 und 50°C führt diese Kettenverkürzungs-Reaktion je nach dem verwendeten Aminosäureester innerhalb von Tagen oder Wochen zum Verlust der polymeren Eigenschaften. Durch Aufbewahren bei tiefer Temperatur kann die Reaktion gehemmt werden. Polymere dieses Typs würden sich demnach im Körper mit einer Geschwindigkeit „selbst zerstören“, wie sie für die Absorption von chirurgischen Fäden oder die Freisetzung von Arzneimitteln notwendig ist.

8. Platin- und Häm-Komplexe

Die Verwendung von quadratisch-planaren Platinkomplexen als Antitumor-Wirkstoffe^[66] hat erhebliches Interesse geweckt. Ein Problem bei der Anwendung dieser Verbindungen ist die Schnelligkeit, mit der sie ausgeschieden werden, und die davon herrührende Nierenschädigung. Wasserlösliche Hochpolymere können semipermeable Membranen nicht passieren. Folglich ist zu erwarten, daß sie in den Blutgefäßen zurückgehalten und nicht ausgeschieden werden. Ein an das Polymer gebundenes Arzneimittel-Molekül sollte ähnlich zurückgehalten werden, bis der Zerfall des Polymers seine langsame kontrollierte Freisetzung bewirkt. Mit diesem Ziel vor Augen haben Allcock, Allen und O'Brien polymere Komplexe



vom Typ (18) dargestellt^[67-69]: in ersten Prüfungen erwiesen sie sich als wirksame Antitumor-Mittel. Hinweise darauf, daß das Platin an die Gerüst-atome der Phosphazenkette gebunden ist, stammen aus Untersuchungen mit dem cyclischen Tetramer $[\text{NP}(\text{NHCH}_3)_2]_4$ als Modellverbindung. Das Tetramer bildet einen Komplex der Formel $[\text{NP}(\text{NHCH}_3)_2]_4\text{PtCl}_2$ ^[68, 69], der in Tests ebenfalls eine Antitumor-Wirkung hat. Eine Röntgenstrukturanalyse dieses Komplexes zeigt, daß das Platin in transannularer Anordnung (19)^[69] an die Gerüst-atome gebunden ist. Daß die Komplexe (18) und (19) ähnliche spektrale Eigenschaften haben, stützt den Strukturvorschlag für das Polymer (18).



Eine zweite Anwendung von wasserlöslichen Phosphazenen besteht darin, sie als Modelle für biologische Polymere wie Proteine heranzuziehen. Bekanntlich hängt die Fähigkeit von Hämoglobin und Myoglobin, in wäßrigen Medien Sauerstoff zu transportieren, von der Gegenwart sowohl der Eisen(II)-porphyrin-Komponente (Häm) als auch des Protein-Bestandteils (Globin) ab. Wird die Häm-Einheit vom Protein abgetrennt, dann wird Fe^{II} von Sauerstoff irreversibel zu Fe^{III} oxidiert. Einige Forscher haben versucht, das Porphyrinmolekül zu

modifizieren, um die Oxidation zu verhindern^[70–72]. Wir benutzten eine Polyphosphazen-Kette für diesen Zweck. Das Protein hat nämlich zumindest die eine Funktion, die Porphyrin-Reste voneinander zu trennen und die Bildung von μ -Oxo-Dimeren zu verhüten^[73, 74]; man nimmt an, daß die Dimerisierung die Oxidation erleichtert. Polyaminophosphazene enthalten Koordinationsstellen im Gerüst und in den Substituenten und sollten sich für die Bindung von Häm-Einheiten eignen. Bei ausreichend niedriger Häm-Konzentration entlang jeder Kette sollte die Porphyrin-Dimerisierung gehemmt werden. Solche Komplexe könnten daher als Systeme mit reversibler Sauerstoffbindung fungieren und sich vielleicht später einmal als Blutersatzmittel bei Transfusionen verwenden lassen.

Poly[bis(methylamino)phosphazen], $[\text{NP}(\text{NHCH}_3)_2]_n$, bildet mit Eisen(III)-porphyrin-Komplexen wie Häminchlorid einen Komplex. Die Reduktion von Fe^{III} zu Fe^{II} führt zu Komplexen, die in konzentrierter Lösung oder in dünnen Filmen Sauerstoff absorbieren und freisetzen^[75].

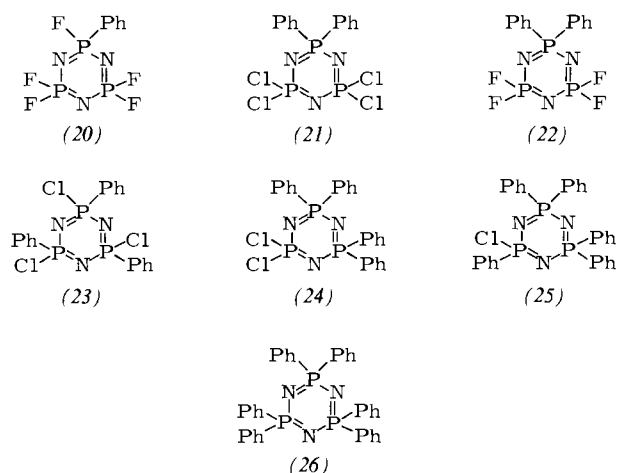
9. Polymerisation und Ring-Ring-Äquibrierung von Organocyclophosphazenen

Die oben skizzierten Synthesemethoden für die Darstellung von Poly(organophosphazenen) aus Poly(dichlorophosphazenen) sind sehr effektiv und erlauben es, eine fast beispiellose Auswahl an Polymeren herzustellen. Dennoch bleibt die Aussicht auf einen möglichen Zugang zu Poly(organophosphazenen) durch direkte Polymerisation von cyclischen Organophosphazen-Trimeren und -Tetrameren bestechend. Es ist daher aufschlußreich, das Verhalten von organisch substituierten cyclischen Trimeren bei hohen Temperaturen zu untersuchen und festzustellen, welche Faktoren die Polymerisation hemmen oder erleichtern.

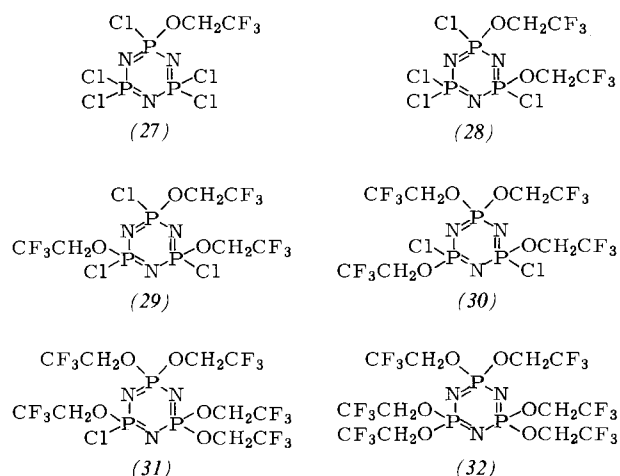
Bisher wurden keine Bedingungen gefunden, bei denen die Homopolymerisation von vollständig organisch substituierten cyclischen Trimeren oder Tetrameren möglich ist. Während Halogen- oder Pseudohalogen-Derivate wie $(\text{NPCl}_2)_3$, $(\text{NPF}_2)_3$, $(\text{NPBr}_2)_3$, $[\text{NP}(\text{NCS})_2]_3$ thermisch zu Hochpolymeren polymerisieren, ist dies bei Verbindungen wie $[\text{NP}(\text{CH}_3)_2]_3$, $[\text{NP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$, $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_3$ oder $[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_3$ nicht der Fall. Es ist allerdings bekannt, daß organische Derivate wie diese zu Spezies mit größeren Ringen äquilibrieren können. Zum Beispiel bildet $[\text{NP}(\text{CH}_3)_2]_3$ beim Erhitzen ein Gemisch aus dem cyclischen Trimer und Tetramer^[76]. Ähnlich liefert das Trifluorethoxy-Derivat das Tetramer, das Pentamer und höhere cyclische Verbindungen, aber kein Hochpolymer^[77]. Es gibt Anzeichen, daß $[\text{NP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ sich ebenso verhält^[78]. Wichtig ist, daß diese Systeme überhaupt zur Gleichgewichtseinstellung fähig sind. Wenn sich die Mechanismen für die Ring-Ring-Äquibrierung und die Kettenfortpflanzung ähneln (und dies ist wahrscheinlich), bleibt die Frage, weshalb die Kettenfortpflanzung durch die organischen Substituenten zurückgedrängt wird.

Um diese Frage zu beantworten, hat man cyclische Phosphazentrimer, die sowohl Halogenatome als auch organische Substituenten enthielten, synthetisiert und zu polymerisieren versucht. Zwei Reihen von Verbindungen wurden geprüft – Trimere mit Phenylgruppen^[78] und Trimere mit Trifluorethoxygruppen^[77]. Man fand, daß $\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_5\text{C}_6\text{H}_5$ (20) thermisch polymerisiert, während dies die Derivate (21) bis (26) nicht

tun. Die Verbindungen (20) bis (23) bilden mit $(\text{NPCl}_2)_3$ Copolymere, die Spezies (24) bis (26) dagegen nicht. Hieraus folgt, daß mit zunehmender Anzahl von Phenylgruppen die Tendenz zur Polymerisation abnimmt.



Ähnlich polymerisieren die Verbindungen (27) bis (29) bei 200°C zu linearen Polymeren, nicht so jedoch die Derivate (30) bis (32). Bei höheren Temperaturen führen Nebenreaktion zur Eliminierung von $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ aus den Verbindungen (27) bis (31). Verbindung (32) copolymerisiert mit $(\text{NPCl}_2)_3$.



Der zunehmende hemmende Effekt von organischen Substituenten rührt wahrscheinlich von ihrem sterischen Einfluß her^[36, 37, 39]. Bei einem offenkettigen Phosphazen ist die gegenseitige Abstoßung der Seitengruppen und die Abstoßung von Seitengruppen und Kette stärker als bei einem cyclischen Trimer oder Tetramer. Bei einem cyclischen Phosphazen mit kleinem Ring weisen die Seitengruppen voneinander weg, so daß sich minimale sterische Wechselwirkungen ergeben. In einer Kette tun sie das nicht. Es ist daher zu erwarten, daß der sterische Einfluß der Seitengruppen besonders bei den Kettenfortpflanzungsschritten ins Gewicht fällt^[77–79]. Die Enthalpie einer Ketten-Verbindung wäre höher als die einer cyclischen Spezies, und die Cyclisierung liefe gegenüber der linearen Kettenfortpflanzung bevorzugt ab. Weitere Befunde, die diese Vorstellung stützen, stammen aus Depolymerisationsuntersuchungen^[80, 81].

10. Polymerzerersetzung und Depolymerisation

Aminophosphazen-Polymere zersetzen sich bei höheren Temperaturen und liefern dabei unter gleichzeitiger Vernetzung der Ketten Fragmente der Seitengruppen. Alkoxy- und aryloxy-substituierte Polymere verhalten sich anders. Bei höheren Temperaturen (besonders oberhalb 250°C) *depolymerisieren* sie zu kleinen, cyclischen Phosphazenenmolekülen, die aus den gleichen Grundbausteinen wie die Hochpolymere bestehen^[80, 81]. Ähnlich verhält sich Poly(dichlorphosphazen), das aber erst bei noch höheren Temperaturen (über 350°C) depolymerisiert^[11, 14, 82–89].

Die Depolymerisation ist eine Antwort des Moleküls auf thermodynamische Einflüsse. Bei hohen Temperaturen gewinnt der TΔS-Term in der Gleichung $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ zunehmend an Bedeutung, wodurch Systeme begünstigt werden, in denen sich viele kleine Moleküle aus wenigen langen Ketten bilden. Dieser Faktor ist für die Hochtemperatur-Depolymerisation von organischen Polymeren wie Poly(methylmethacrylat) in ihre Vinylmonomere verantwortlich. Poly(dimethylsiloxan) depolymerisiert aus dem gleichen Grund.

Bei Poly(organophosphazenen) überlagert sich jedoch dem Entropie-Einfluß ein zusätzlicher Faktor. Befinden sich sterisch anspruchsvolle organische Gruppen als Substituenten an der Polymerkette, so können sie die Enthalpie des Polymers relativ zu der des cyclischen Trimers oder Tetramers erhöhen. Folglich wird nun die Depolymerisation sowohl durch den Entropie- als auch durch den Enthalpie-Term begünstigt^[79]. Vermutlich ist der Enthalpie-Term für einige Poly(organophosphazene), z. B. Aryloxy-Derivate, so bedeutend, daß die Polymere bei mittleren Temperaturen nur deshalb stabil sind, weil der Depolymerisationsmechanismus nicht zugänglich ist.

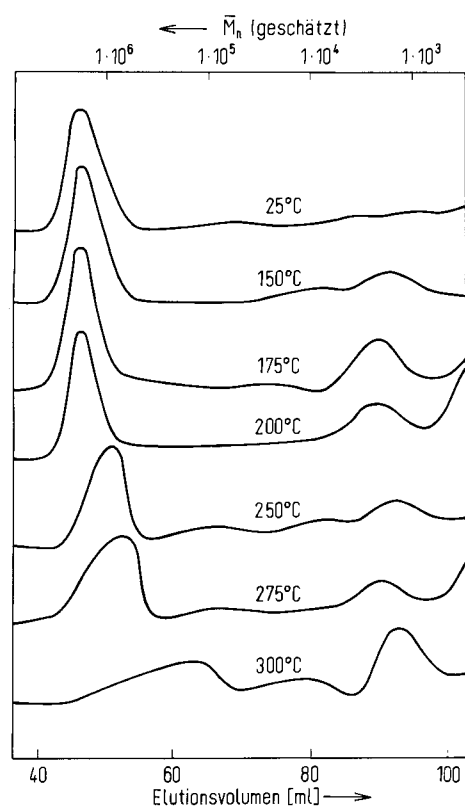


Abb. 1. Gelpermeationschromatogramme von $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$, das jeweils 30 h auf die angegebene Temperatur erhitzt wurde.

Abbildung 1 zeigt – veranschaulicht durch Gelpermeationschromatogramme – das Verhalten von $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$, das 30 Stunden auf verschiedene Temperaturen erhitzt wurde. Das Maximum verschiebt sich mit fortschreitender thermischer Depolymerisation immer weiter zu niedrigen Molekulargewichtswerten^[80].

In der Praxis ist diese thermische Instabilität nicht schlimmer als bei Siliconen oder den meisten organischen Polymeren. Außerdem tragen die Vernetzung der Ketten und die Einführung von Diskontinuitäten wie Phenylsubstituenten in einem Alkoxy- oder Aryloxyphosphazen dazu bei, die Kettenlänge der abgespaltenen Teile zu erniedrigen und die thermische Stabilität zu erhöhen.

11. Röntgen-Strukturanalyse der Polyphosphazene

Die rasche Zunahme der synthetischen Aktivität in der Polyphosphazen-Chemie hat natürlich Fragen über Struktur und Konformationseigenschaften dieser Polymere aufgeworfen. Eine frühe Röntgen-Strukturanalyse des Poly(dichlorphosphazens) von Meyer, Lotmar und Pankow^[90] wies auf eine Kettenstruktur hin; die Auflösung genügte jedoch nicht, um die Kettenkonformation korrekt abzuleiten. Später schlugen Giglio, Pompa und Ripamonti^[91] eine *cis-trans*-planare Konformation vor.

Allcock, Kugel, Stroh und Arcus untersuchten die Strukturen von $(\text{NPF}_2)_n$, $(\text{NPCl}_2)_n$, $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$ und $[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_n$ mit Hilfe von Röntgen-Faserdiagrammtechniken^[44, 92, 93]. Erstens wurde festgestellt, daß $(\text{NPF}_2)_n$ unterhalb 25°C zwei mikrokristalline Modifikationen bildet. Bei etwa –56°C liegt eine *cis-trans*-planare Kette vor (Abb. 2)^[92],

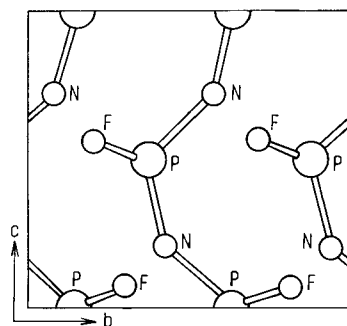


Abb. 2. Projektion der Atome in einem Teil der Elementarzelle von Poly(difluorophosphazen) (Konformer B); Blickrichtung entlang der a-Achse.

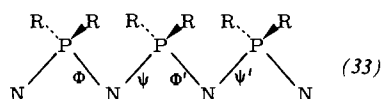
die oberhalb –36°C anscheinend in eine Helix-Konformation übergeht. Zweitens wurde gezeigt, daß auch $(\text{NPCl}_2)_n$ eine fast *cis-trans*-planare Konformation einnimmt, wenn das Elastomer bei 25°C oder tieferen Temperaturen gedehnt wird^[93]. Drittens lassen sich auch die Faserdiagramme von $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$ und $[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_n$ im Sinne einer *cis-trans*-planaren Kette interpretieren^[44]. Kürzlich wurde die Struktur von $[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{—Cl-}p)_2]_n$ untersucht, und wieder scheint die Kette hauptsächlich *cis-trans*-planar zu sein^[94].

Zwei Fragen ergeben sich aus diesen Resultaten. Erstens: Weshalb nehmen die Ketten eine *cis-trans*-planare Konformation ein? Zweitens: Welche Strukturmerkmale dieser Moleküle sind für die konformative Beweglichkeit besonders bei tiefen Temperaturen verantwortlich? Um diese Fragen zu beantwor-

ten, wurden Konformationsanalyse-Experimente durchgeführt, die im nächsten Abschnitt beschrieben sind.

12. Konformationsanalyse

In einem mikrokristallinen Polymer nimmt die Kette normalerweise eine Konformation an, die einem Energieminimum bezüglich der *intramolekularen* nichtbindenden Wechselwirkungen entspricht. Zu diesen Wechselwirkungen gehören die gegenseitige Abstoßung und Anziehung von Seitengruppen und die Abstoßung und Anziehung von Seitengruppen und Kette. Auch inhärente Torsionsbarrieren von Gerüstbindungen können die Konformation beeinflussen, besonders wenn Doppelbindungen vorhanden sind. *Intermolekulare* Packungskräfte können ebenfalls einen Einfluß auf die Konformation ausüben. Im Prinzip ist es möglich, die bevorzugten Kettenkonformationen durch Berechnung der nichtbindenden intramolekularen Kräfte vorauszusagen oder zu erklären. Die Berechnung solcher Energien für ein langes Polymermolekül wäre allerdings ein gewaltiges Problem, und man nimmt gewöhnlich vereinfachend an, daß die Konformation eines kurzen Kettensegments wie (33) der Konformation der gesamten Kette entspricht.



Die Ergebnisse solcher Berechnungen lassen sich in Form von Energiehyperflächen auftragen, deren Koordinaten die Winkel sind, um die die Bindungen ϕ und ψ in (33) verdreht wurden. Eine Energiehyperfläche dieser Art gestattet nicht nur die Identifizierung von Energieminima, sondern gibt auch

über die Torsionsbarrieren individueller Gerüstbindungen und die Form der wichtigsten Energiequellen Auskunft. Solche Merkmale können theoretisch mit physikalischen Eigenschaften wie Gerüstflexibilität, Glasübergängen, Elastizität usw. korreliert werden.

Derartige Berechnungen wurden für mehrere Polyphosphazene einschließlich $(\text{NPF}_2)_n$, $(\text{NPCl}_2)_n$, $(\text{NPBr}_2)_n$, $[\text{NP}(\text{OCH}_3)_2]_n$, $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$ und $[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_n$ durchgeführt^[95, 96]. Um die Energie für jede Art von Wechselwirkung innerhalb des kurzen Kettensegments für eine große Auswahl an Konformationen zu berechnen, wurden Lennard-Jones-Energiepotentiale vom 6:12-Typ und ein Coulomb-Term benutzt. Typische Energiehyperflächen sind in Abbildung 3 gezeigt.

Erstens bilden die Flächen Minima nahe den *cis-trans*-planaren Konformationen ($\phi=0$, $\psi=180$), wie die Röntgen-Strukturanalyse für $(\text{NPF}_2)_n$, $(\text{NPCl}_2)_n$, $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$ und $[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_n$ bewies. Zweitens ergaben sich für die Torsionsbarrieren der individuellen Bindungen in Polymeren mit niedrigen Glasübergangstemperaturen wie $(\text{NPF}_2)_n$, $(\text{NPCl}_2)_n$, $[\text{NP}(\text{OCH}_3)_2]_n$, $[\text{NP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_n$ und $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$ überraschend niedrige Werte. Es scheint daher, daß die Flexibilität dieser Polymere bei tiefen Temperaturen auf das Fehlen stärkerer nichtbindender intramolekularer Wechselwirkungen zurückzuführen ist, denn die Gerüstbindungen sind deutlichen Torsionsbewegungen ausgesetzt. Selbst in $[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_n$ können die raumerfüllenden Phenoxy-Gruppen Ausweichbewegungen ausführen, die es den Gerüstbindungen ermöglichen, sich auf einem Weg niedriger Energie zu verdrehen.

Es sei betont, daß diese Berechnungen nicht die mögliche Existenz einer inhärenten Barriere berücksichtigen, die bei $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung im Gerüst auftreten könnte. Die *experimentellen* Ergebnisse der Röntgenbeugung und der Spektroskopie an kleinen Phosphazenenmolekülen stützen jedoch die Ansicht,

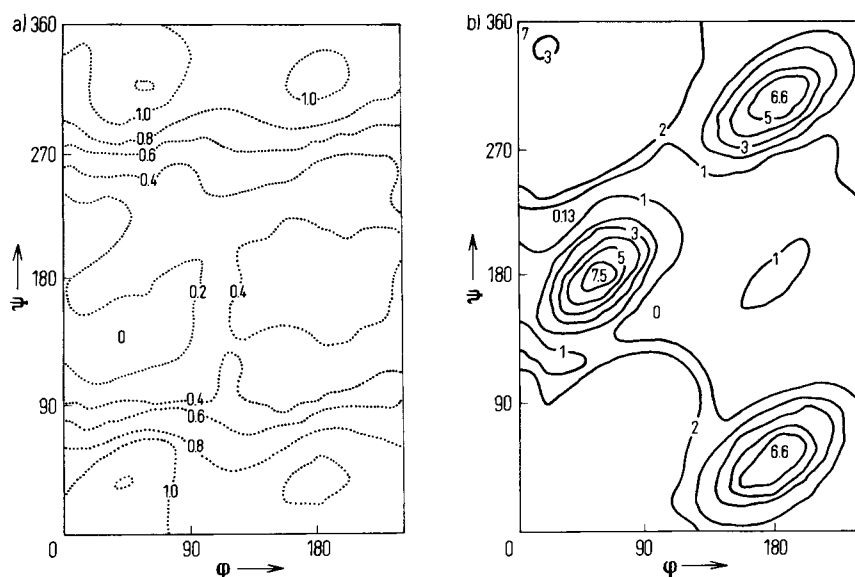


Abb. 3. Berechnete Konformationsenergiehyperflächen für a) $(\text{NPF}_2)_n$ und b) $(\text{NPCl}_2)_n$ [95]. Wichtige Merkmale sind die extreme Flachheit der Fläche in (a), die geringe Energieschwelle für Konformationsänderungen in (b) und die tiefen Energieminima nahe der *cis-trans*-planaren Konformation ($\phi=0$, $\psi=180$). An den Konturen ist die Energie in kcal/Rest angegeben. Für diese Berechnungen ließ man die Bindungen ϕ' und ψ' die Konformationen minimaler Energie annehmen, während die Konformationen der Bindungen ϕ und ψ variiert wurden.

13. Anwendungsmöglichkeiten

Die Poly(organophosphazene) haben bei potentiellen Anwendern beträchtliches Interesse erweckt. Im folgenden sind die Gebiete zusammengestellt, auf denen die Aktivität zur Zeit am größten ist.

Erstens: Die meisten Polyphosphazene brennen nicht, und viele verzögern die Entflammung anderer Polymere. Da die Herstellung von Fasern relativ leicht ist, sind Textilien logischerweise ein Anwendungsgebiet für Polyphosphazene. Dazu kommt, daß spezifische Polyphosphazene (wie $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$) stark wasser- und ölstoßend wirken und sich anfärben oder mit Farbstoffmolekülen substituieren lassen. Damit liegen weitere Anwendungsmöglichkeiten in der Textiltechnologie auf der Hand. Noch sind Polyphosphazene jedoch teuer, und es ist am vernünftigsten, sie zunächst als Fasern für flammfeste Gewebe zu nutzen oder sie zusammen mit konventionellen organischen Polymerfasern zu verweben.

Zweitens: Wie in Abschnitt 5 erläutert, sind gemischt substituierte Poly(organophosphazene) Elastomere mit oft sehr niedrigen Glasübergangstemperaturen. Diese Materialien fanden stärkste Beachtung als ölbeständige Tieftemperatur-Elastomere für Hochleistungsanwendungen im Flugzeug- und Automobilbau sowie in der Öltechnologie^[52, 55, 56, 62, 63]. Eine Firma in den Vereinigten Staaten^[61] produziert zur Zeit Verschlüsse, Dichtungsringe, flexible Schläuche und Schaumstoffe aus zahlreichen Polyphosphazenen, und es ist zu erwarten, daß dieser Anwendungsbereich wächst.

Drittens: Folien aus Polyphosphazenen bieten gegenüber konventionellen organischen Folien einige Vorteile. Auch die dazu erforderlichen filmbildenden Polyphosphazene sind flammfest; Oberflächenmerkmale, Adhäsionseigenschaften und das Löslichkeitsverhalten in organischen Solventien können den Erfordernissen angepaßt werden. Da das Polyphosphazengerüst für UV-Licht mit Wellenlängen über etwa 200 nm praktisch durchlässig ist, darf man erwarten, daß einige Polyphosphazene witterungsbeständiger sind als organische Polymere. Weitere Anwendungsmöglichkeiten sind elektrische Isolatoren und flexible Drahtumhüllungen, jedoch sind bisher noch keine derartigen Produkte auf den Markt gekommen.

Schließlich haben Polyphosphazene gute Aussichten, zur Herstellung oder zur Umhüllung von biomedizinischen Geräten, z. B. künstlichen Herzpumpen, verwendet zu werden. Die enorme Wasserabstoßung der Polyphosphazene, gekoppelt mit hoher Elastizität und niedriger Fettabsorption macht sie zu idealen Anwärtern für solche Anwendungen. In ersten Blutverträglichkeitstests *in vitro* scheinen sie dem Silicongummi oder konventionellen organischen Polymeren überlegen zu sein. Auf weite Sicht mögen sich die wasserlöslichen Polyphosphazene als wertvolle Transportmoleküle für Chemotherapeutica erweisen. Wir widmen uns diesem Aspekt gegenwärtig mit besonderer Aufmerksamkeit.

Die Phosphazene-Forschung in unserer Gruppe wurde durch Stipendien des U.S. Army Research Office, des Office of Naval Research, der N.A.S.A., der Firestone Tire and Rubber Company und des National Heart and Lung Institute of N.I.H. großzügig unterstützt.

- [1] J. Liebig, Justus Liebigs Ann. Chem. 11, 139 (1834).
- [2] C. Gerhardt, Ann. Chim. Phys. [3] 18, 188 (1846).
- [3] A. Laurent, C. R. Acad. Sci. 31, 356 (1850).
- [4] J. H. Gladstone, J. D. Holmes, J. Chem. Soc. 17, 225 (1864).
- [5] J. H. Gladstone, J. D. Holmes, Ann. Chim. Phys. [4] 3, 465 (1864).
- [6] J. H. Gladstone, J. D. Holmes, Bull. Soc. Chim. Fr. [2] 3, 113 (1865).
- [7] H. Wichelhaus, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 3, 163 (1870).
- [8] H. N. Stokes, Am. Chem. J. 17, 275 (1895).
- [9] H. N. Stokes, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28, 437 (1895).
- [10] H. N. Stokes, Am. Chem. J. 18, 629, 780 (1896).
- [11] H. N. Stokes, Am. Chem. J. 19, 782 (1897).
- [12] H. N. Stokes, Am. Chem. J. 20, 740 (1898).
- [13] H. N. Stokes, Z. Anorg. Chem. 19, 36 (1899).
- [14] R. Schenck, G. Römer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57 B, 1343 (1924).
- [15] L. G. Lund, N. L. Paddock, J. E. Proctor, H. T. Searle, J. Chem. Soc. 1960, 2542.
- [16] M. Becke-Goehring, G. Koch, Chem. Ber. 92, 1188 (1959).
- [17] M. Becke-Goehring, E. Fluck, Angew. Chem. 74, 382 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 281 (1962).
- [18] M. Becke-Goehring, W. Lehr, Z. Anorg. Allg. Chem. 327, 128 (1964).
- [19] M. Becke-Goehring, W. Lehr, Chem. Ber. 94, 1591 (1961).
- [20] M. Becke-Goehring, E. Fluck, W. Lehr, Z. Naturforsch. 17 b, 126 (1962).
- [21] M. Becke-Goehring, W. Lehr, Z. Anorg. Allg. Chem. 325, 287 (1963).
- [22] M. Becke-Goehring, B. Scharf, Z. Anorg. Allg. Chem. 353, 320 (1967).
- [23] J. Emsley, P. B. Udy, J. Chem. Soc. A 1971, 768.
- [24] R. Steinman, F. B. Schirmer, L. F. Audrieth, J. Am. Chem. Soc. 64, 2377 (1942).
- [25] H. Bode, H. Bach, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 75 B, 215 (1942).
- [26] C. P. Haber, D. L. Herring, E. A. Lawton, J. Am. Chem. Soc. 80, 2116 (1958).
- [27] D. L. Herring, Chem. Ind. (London) 1960, 717.
- [28] H. H. Sisler, S. E. Frazier, R. G. Rice, M. G. Sanchez, Inorg. Chem. 5, 326 (1966).
- [29] E. T. McBee, H. R. Allcock, R. Caputo, A. Kalmus, C. W. Roberts, U. S. Govt. Astia Rep. AD209,669 (1959).
- [30] R. Rätz, H. Schroeder, H. Ulrich, E. Kober, C. Grundmann, J. Am. Chem. Soc. 84, 551 (1962).
- [31] A. M. Ficquelmont, C. R. Acad. Sci. 200, 1045 (1935).
- [32] H. Bode, K. Bütow, G. Lienau, Chem. Ber. 81, 547 (1948).
- [33] R. Keat, R. A. Shaw, Angew. Chem. 80, 192 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 212 (1968), und dort zitierte Literatur.
- [34] R. A. Shaw, F. G. B. Wells, Chem. Ind. (London) 1959, 1189.
- [35] K. G. Acock, R. A. Shaw, F. G. B. Wells, J. Chem. Soc. 1964, 121.
- [36] H. R. Allcock: Phosphorus-Nitrogen Compounds. Academic Press, New York 1972.
- [37] H. R. Allcock, Chem. Rev. 72, 315 (1972).
- [38] S. Pantel, M. Becke-Goehring: Sechs- und achtgliedrige Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff-Chemie. Springer, Berlin 1969.
- [39] R. A. Shaw, B. W. Fitzsimmons, B. C. Smith, Chem. Rev. 62, 247 (1962).
- [40] N. L. Paddock, Quart. Rev. Chem. Soc. 18, 168 (1964).
- [41] E. Fluck, Top. Phosphorus Chem. 4, 291 (1967).
- [42] H. R. Allcock, R. W. Allen, E. C. Bissell, L. A. Smeltz, M. Teeter-Stein, J. Am. Chem. Soc., im Druck, und dort zitierte Literatur.
- [43] H. R. Allcock, R. L. Kugel, J. Am. Chem. Soc. 87, 4216 (1965).
- [44] H. R. Allcock, R. L. Kugel, K. J. Valan, Inorg. Chem. 5, 1709 (1966).
- [45] H. R. Allcock, R. L. Kugel, Inorg. Chem. 5, 1716 (1966).
- [46] H. R. Allcock, J. E. Gardner, K. M. Smeltz, Macromolecules 8, 36 (1975).
- [47] E. Fluck, Z. Anorg. Allg. Chem. 320, 64 (1963).
- [48] E. F. Moran, J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 1405 (1968).
- [49] H. R. Allcock, R. J. Best, Can. J. Chem. 42, 447 (1964).
- [50] S. H. Rose, J. Polym. Sci., Part B 6, 837 (1968).
- [51] H. R. Allcock, G. F. Konopski, W. J. Cook, unveröffentlichte Arbeiten (1973).
- [51a] T. M. Conelly, J. K. Gilham, J. Appl. Polym. Sci. 20, 473 (1976).
- [52] S. H. Rose, J. Cable, K. A. Reynard, U. S. Mater. Mechan. Res. Rep. AD 693-289 (1969); AD 704-332, AD 720-215 (1970).
- [53] G. Allen, C. J. Lewis, S. M. Todd, Polymer 11, 31, 44 (1970).
- [54] R. E. Singler, G. L. Hagnauer, N. S. Schneider, B. R. LaLiberte, R. E. Sacher, R. W. Matton, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 12, 433 (1974).
- [55] R. E. Singler, N. S. Schneider, G. L. Hagnauer, Polym. Eng. Sci. 15, 321 (1975).
- [55a] G. L. Hagnauer, B. R. LaLiberte, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 14, 367 (1976).
- [56] G. Allen, R. M. Mortier, Polymer 13, 253 (1972).
- [57] H. R. Allcock, W. J. Cook, D. P. Mack, Inorg. Chem. 11, 2584 (1972).
- [58] H. R. Allcock, D. P. Mack, Chem. Commun. 1970, 685.
- [59] J. E. White, R. E. Singler, S. A. Leone, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 13, 2531 (1975).

- [60] H. R. Allcock, T. Fuller, D. P. Mack, K. Matsumura, K. M. Smeltz, unveröffentlichte Arbeiten (1971–1976).
- [61] The Firestone Tire and Rubber Company, Akron, Ohio.
- [62] G. S. Kyker, T. A. Antkowiak, Rubber Chem. Technol. 47, 32 (1974).
- [63] D. P. Tate, J. Polym. Sci., Polym. Symp. 48, 33 (1974).
- [64] H. R. Allcock, G. Y. Moore, Macromolecules 5, 231 (1972).
- [65] H. R. Allcock, D. B. Patterson, unveröffentlichte Arbeiten (1975).
- [66] B. Rosenberg, L. Van Camp, J. E. Trosko, V. H. Mansour, Nature 222, 385 (1969).
- [67] H. R. Allcock, R. W. Allen, J. P. O'Brien, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 717.
- [68] H. R. Allcock, R. W. Allen, J. P. O'Brien, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [69] R. W. Allen, J. P. O'Brien, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [70] J. P. Collman, R. R. Gagne, C. A. Reed, T. R. Halbert, G. Lang, W. T. Robinson, J. Am. Chem. Soc. 97, 1427 (1975).
- [71] J. Almog, J. E. Baldwin, J. Huff, J. Am. Chem. Soc. 97, 226 (1975).
- [72] C. K. Chang, T. G. Traylor, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 72, 1166 (1975).
- [73] O. Leal, D. L. Anderson, R. G. Bowman, F. Basolo, R. L. Burwell, J. Am. Chem. Soc. 97, 5125 (1975).
- [74] J. H. Wang, J. Am. Chem. Soc. 80, 3168 (1958).
- [75] H. R. Allcock, J. E. Gardner, P. P. Greigiger, J. L. Schmutz, S. D. Wright, noch unveröffentlicht.
- [76] H. R. Allcock, D. B. Patterson, Macromolecules, im Druck.
- [77] H. R. Allcock, J. L. Schmutz, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [78] H. R. Allcock, G. Y. Moore, Macromolecules 8, 377 (1975).
- [79] H. R. Allcock, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 4, 149 (1970).
- [80] H. R. Allcock, W. J. Cook, Macromolecules 7, 284 (1974).
- [81] H. R. Allcock, G. Y. Moore, W. J. Cook, Macromolecules 7, 571 (1974).
- [82] A. M. de Fiquelmont, C. R. Acad. Sci. 204, 689, 867 (1937).
- [83] F. Patat, K. Frombling, Monatsh. Chem. 86, 718 (1955).
- [84] F. Patat, P. Derst, Angew. Chem. 71, 105 (1959).
- [85] J. R. MacCallum, J. Tanner, J. Macromol. Sci. Chem. 4, 481 (1970).
- [86] J. R. MacCallum, J. Macromol. Sci. Chem. 5, 653 (1971).
- [87] O. Schmitz-DuMont, Z. Elektrochem. 45, 651 (1939).
- [88] O. Schmitz-DuMont, Angew. Chem. 52, 498 (1939).
- [89] J. R. Soulen, M. S. Silverman, J. Polym. Sci., Part A 1, 823 (1963).
- [90] K. H. Meyer, W. Lotmar, G. W. Pankow, Helv. Chim. Acta 19, 930 (1936).
- [91] E. Giglio, F. Pompa, A. Ripamonti, J. Polym. Sci. 59, 293 (1962).
- [92] H. R. Allcock, R. L. Kugel, E. G. Stroh, Inorg. Chem. 11, 1120 (1972).
- [93] H. R. Allcock, R. A. Arcus, E. G. Stroh, unveröffentlichte Arbeiten (1972–1976).
- [94] S. M. Bishop, I. H. Hall, Br. Polym. J. 6, 193 (1974).
- [95] H. R. Allcock, R. W. Allen, J. J. Meister, Macromolecules 9, 950 (1976).
- [96] R. W. Allen, H. R. Allcock, Macromolecules 9, 956 (1976).

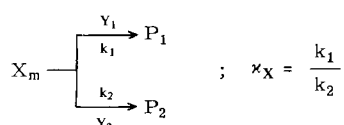
Grundlagen und Grenzen des Reaktivitäts-Selektivitätsprinzips

Von Bernd Giese^[*]

Das Reaktivitäts-Selektivitätsprinzip (RSP), das einen linearen Zusammenhang zwischen der Abnahme der Selektivität mit Zunahme der Reaktivität von Molekülen X_m in ihren Umsetzungen mit Y_1 und Y_2 beschreibt, ist in den letzten Jahren mehrfach kritisiert worden. Es wird gezeigt, bei welchen Reaktionen das RSP versagt und wie durch Lösungsmittelvariation die einzelnen Reaktionstypen voneinander unterschieden werden können. Einen zusätzlichen Effekt ruft die Temperaturabhängigkeit der Molekülselektivitäten hervor. Ihre Berücksichtigung führt zur isoselektiven Beziehung (ISR). In ihr werden nicht mehr die temperaturabhängigen Geschwindigkeits- und Konkurrenzkonstanten, sondern die über große Bereiche temperaturunabhängigen Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien miteinander in Beziehung gesetzt. Die Anwendung der ISR auf verschiedenartige Reaktionen ermöglicht die Charakterisierung und Unterscheidung kurzlebiger Zwischenstufen und weist auf die Bedeutung der isoselektiven Temperatur (T_{is}) für die Interpretation von Reaktionsparametern linearer „Freie Energie“-Beziehungen und für die Syntheseplanung hin.

1. Einleitung

Die Aufgabe der präparativen Chemie besteht in der raschen und einheitlichen Synthese der gewünschten Reaktionsprodukte. Ursache für die Bildung störender Nebenprodukte ist dabei die Fähigkeit der Ausgangssubstanzen – oder/und der Zwischenprodukte – X_m , auf unterschiedlichen Wegen, z. B. durch Umsetzung mit Y_1 und Y_2 , zu reagieren:



[*] Priv.-Doz. Dr. B. Giese
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Verlaufen die Umsetzungen mit den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 , so hängt die Produktzusammensetzung P_1/P_2 von der Konzentration der Reaktionspartner Y_1 und Y_2 sowie von der Konkurrenzkonstante κ_X ab. Die Syntheseplanung setzt also voraus, daß die Konkurrenzkonstanten der möglichen Reaktionsverzweigungen näherungsweise bekannt sind.

Eine andere Problemstellung kann bei reaktionsmechanistischen Studien auftreten: Hier gelingt es häufig nicht, die postulierten, kurzlebigen Zwischenstufen, z. B. X_m , anhand ihrer physikalischen Eigenschaften zu identifizieren. In vielen Fällen lassen sich jedoch diese Zwischenstufen chemisch durch konkurrierendes Abfangen mit geeigneten Reaktionspartnern, z. B. Y_1 und Y_2 , nachweisen^[1]. Um aus den Konkurrenzkonstanten κ_X Aussagen über die Geschwindigkeitskonstanten k_1 bzw. k_2 der Zwischenstufen zu erhalten, wendet man das Reaktivitäts-Selektivitätsprinzip (RSP) an: