

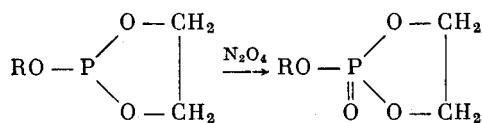
## ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

## I. СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНАЛКИЛФОСФАТОВ

*К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Л. В. Федорчук*

Средние фосфаты являются хорошо изученными соединениями, нашедшими применение в промышленности и сельском хозяйстве. Однако до настоящего времени не синтезированы фосфаты, имеющие в своем составе пятичленную циклическую эфирную группировку, а также высокомолекулярные фосфаты, конденсированные не за счет винильных эфирных групп. В данной работе предлагается простой способ получения этиленалкилфосфатов и превращение их в полимерные соединения.

Синтез этиленалкилфосфатов был осуществлен окислением окислами азота этиленалкилфосфитов, являющихся доступными соединениями [1]<sup>1</sup>:



$\text{R} = \text{C}_8\text{H}_7; \text{C}_4\text{H}_9; \text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9; \text{C}_5\text{H}_{11}; \text{C}_6\text{H}_{13}; \text{C}_6\text{H}_5$ .

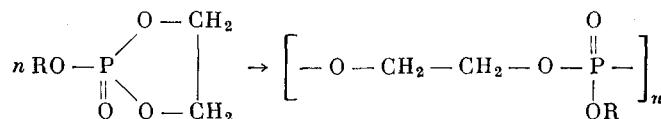
Как показали опыты, оптимальный выход фосфатов получается в том случае, если окисление проводили без растворителя при  $-5-+5^\circ\text{C}$  последующим вытеснением окислов азота сухим азотом и продукт реакции перегоняли сразу же после окисления. Если же вещество длительное время выдерживали при комнатной температуре и затем перегоняли, то наблюдалось сильное осмолование. Доказательство строения полученных соединений проводилось на примере этиленпропилфосфата при помощи ИК-спектра. Полученный спектр содержит интенсивную полосу поглощения с частотой  $1286 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует валентному колебанию  $\text{P}=\text{O}$ , проявляющемуся у фосфатов в области  $1300-1275 \text{ см}^{-1}$  [2]. Изучаемое соединение не может быть изомерной этиленпропилфосфату пропилвинилфосфорной кислотой, образование которой при перегонке можно было бы предположить, так как в спектре отсутствуют полосы в области  $1850$  и  $1650 \text{ см}^{-1}$ , характерные для двойной связи, и полоса  $2700 \text{ см}^{-1}$ , характерная для группировки  $\text{P}-\text{OH}$  [2].

Синтезированные циклические фосфаты были использованы нами для получения фосфорсодержащих полимеров. Ранее было показано, что этиленфосфонаты при нагревании в запаянных трубках образуют полимерные вещества с коэффициентом полимеризации  $3-4$  [3]. Нами установлено, что циклические фосфаты (в отличие от фосфонатов) при полимеризации в сходных условиях образуют более высокомолекулярные соединения (коэффициент полимеризации  $10-14$ ). Полученные полимеры оказались примерно одного и того же молекулярного веса и с одинаковыми свой-

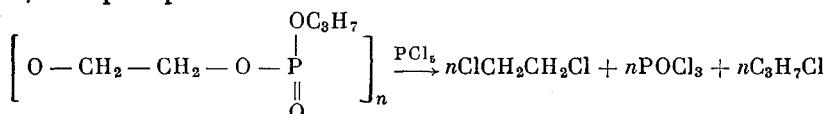
<sup>1</sup> Два из исходных фосфитов ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) были получены нами впервые взаимодействием этиленхлорфосфита с гексанолом и фенолом.

ствами как в опытах, где применялся катализатор (натрий), так и в опытах без применения последнего.

Высокомолекулярные фосфаты являются нейтральными веществами. По своей структуре они относятся к полиэфирам, образующимся за счет расщепления циклических фосфатов:



При обработке полученного полимера пятихлористым фосфором образуются хлорокись фосфора, дихлорэтан и соответствующий хлористый алкил, например:



Описываемые в настоящей статье высокомолекулярные фосфаты могут быть использованы как пластификаторы.

### Экспериментальная часть

**Этиленгексилофосфит.** В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой, помещают 300 мл абсолютного эфира, 126,5 г (1 моль) этиленхлорфосфита и 152 г (1,5 моля) триэтиламина. При перемешивании и охлаждении колбы ледяной водой добавляют по каплям 102 г (1 моль) гексилового спирта. Реакционную смесь оставляют на 10—15 час., фильтруют и оставляют на тот же срок. После вторичного фильтрования от маточника отгоняют эфир, а оставшееся масло перегоняют в вакууме. После вторичной перегонки получено 143 г (выход 72% от теоретического) этиленгексилофосфита; т. кип. 115—118° / 13 мм;  $n_D^{20}$  1,4480;  $d_4^{20}$  1,1090;  $MR_D$  найд 46,70;  $MR_D$  выч 46,72.

Найдено %: Р 16,07  
 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PO}_3$  Вычислено %: Р 16,14

**Этиленфенилфосфит.** Аналогично вышеописанному из 126,5 г этиленхлорфосфита, 152 г триэтиламина и 94 г фенола получено 148 г (выход 80,5% от теоретического) этиленфенилфосфита; т. кип. 133—135° / 13 мм;  $n_D^{20}$  1,5350;  $d_4^{20}$  1,2225;  $MR_D$  найд 49,22;  $MR_D$  выч 49,19.

Найдено %: Р 16,20  
 $\text{C}_8\text{H}_9\text{PO}_3$  Вычислено %: Р 16,84

По литературным данным [4] т. кип. 73° / 0,3 мм,  $n_D^{20}$  1,5342.

**Этиленалкилфосфаты.** В четырехгорлую колбу, защищенную от влаги и снабженную мешалкой, термометром и капилляром для ввода газа, помещают фосфит и пропускают двуокись азота в токе сухого азота. Скорость пропускания окислов азота поддерживают такой, чтобы температура реакционной массы не превышала 0°. После окончания реакции (появление зеленого окрашивания) избыток окислов азота удаляют пропусканием сухого азота и вещество дважды перегоняют в вакууме при 0,4 мм. Результаты эксперимента сведены в табл. 1, где R — радикал в формуле

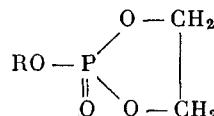


Таблица 1  
Синтез этиленалкилфосфатов

| R                                 | Выход, % | Т. кип., ° С<br>при 0,4 мм | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | MR D    |           | Содержание фосфора, % |           |
|-----------------------------------|----------|----------------------------|------------|------------|---------|-----------|-----------------------|-----------|
|                                   |          |                            |            |            | найдено | вычислено | найдено               | вычислено |
| C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>     | 62,7     | 103—104                    | 1,4297     | 1,2020     | 36,65   | 35,65     | 18,58                 | 18,67     |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     | 70,0     | 115—116                    | 1,4330     | 1,4850     | 39,48   | 39,70     | 16,84                 | 17,22     |
| изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 76,6     | 110—111                    | 1,4310     | 1,1740     | 39,48   | 39,70     | 16,96                 | 17,22     |
| C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>    | 55,0     | 123,5—124                  | 1,4345     | 1,1410     | 44,34   | 44,32     | 16,61                 | 15,98     |
| C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>    | 83,0     | 137—138,5                  | 1,4361     | 1,1160     | 49,20   | 48,94     | 14,78                 | 14,90     |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>     | 53,0     | 149—150,5<br>(т. пл. 29°)  | —          | —          | —       | —         | 15,15                 | 15,50     |

**Полимеризация этиленалкилфосфатов.** Полимеризацию проводили в запаянных трубках в атмосфере азота при нагревании, причем в некоторых опытах применяли катализатор (натрий) в количестве 1% от веса фосфата. Полимер этиленпропилфосфата был получен в результате трехмесячного стояния в атмосфере азота. Полученные полимеры растворимы в бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде; нерастворимы в воде, спирте, эфире. Измерена вязкость 1,5%-ного раствора полимеров в бензоле при 20°. Данные о полученных полимерах сведены в табл. 2.

Таблица 2

## Условия полимеризации этиленалкилфосфатов и свойства полимеров

| Основное звено  | Продолжительность реакции, часы | Температура, ° С | Катализатор | $\eta_{уд}^{20}$ | Мол. вес |
|---|---------------------------------|------------------|-------------|------------------|----------|
| $\text{C}_8\text{H}_7\overset{ }{\text{O}}\text{P}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ | 10                              | 140              | Na          | 0,186            | 2320     |
|   | 4 месяца                        | 20               | —           | 0,14             | 2090     |
|   | 10                              | 140              | —           | 0,15             | 2280     |
| $\text{C}_4\text{H}_9-\overset{ }{\text{O}}\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$         | 10                              | 140              | —           | 0,192            | 2320     |
| $\text{C}_5\text{H}_{11}\overset{ }{\text{O}}\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$       | 10                              | 140              | —           | 0,23             | 2420     |
|   | 10                              | 140              | Na          | 0,31             | 2950     |

**Взаимодействие полиэтиленпропилфосфата с пятихлористым фосфором.** К 0,84 г полимера в 3 мл сухого четыреххлористого углерода при охлаждении ледяной водой прибавляют частями при перемешивании 3,2 г пятихлористого фосфора. Далее смесь перемешивают еще два часа при 35°. Непрореагировавший пятихлористый фосфор удаляют пропусканием сернистого газа, затем реакционную смесь перегоняют. Были получены следующие фракции: I с т. кип. 44—46°; II с т. кип. 69—78°; III с т. кип. 82—84°; IV. с т. кип. 100—107°.

I фракция после повторной перегонки имела т. кип. 45—46°,  $n_D^{20}$  1,3869 и являлась хлористым пропилом. По литературным данным [5] т. кип. 46,4°;  $n_D^{20}$  1,3873.

III фракция после повторной перегонки имела т. кип. 83—84°,  $n_D^{20}$

1,4426 и являлась 1,2-дихлорэтаном. По литературным данным [5] т. кип. 83,7°,  $n_D^{20}$  1,4431.

IV фракция после повторной перегонки имела т. кип. 103—106° и являлась хлорокисью фосфора. По литературным данным [5] т. кип. 105,7°.

### Выводы

1. Разработан синтез этиленалкилфосфатов путем окисления этиленалкилфосфитов двуокисью азота.

2. Показано, что этиленалкилфосфаты при длительном стоянии или нагревании полимеризуются. Обсуждено строение полученных продуктов.

Поступила в редакцию  
14 XII 1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. H. J. Lucas, J. W. Mitchell, J. Amer. Chem. Soc., 72, 5491, 1950.
2. Л. Беллами, Инеракрасные спектры молекул. ИЛ., М., 1957.
3. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 631.
4. D. C. Agres, H. N. Rydon, J. Chem. Soc., 1957, 1109.
5. Справочник химика, т. II, Госхимиздат, М., 1951.

### PHOSPHORUS-CONTAINING POLYMERS. I. SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF ETHYLENEALKYLPHOSPHATES

*K. A. Petrov, E. E. Nifantev, L. V. Fedorchuk*

#### Summary

The oxidation of ethylenealkylphosphites by nitrogen peroxide led to hitherto unknown ethylenealkylphosphates with a yield of 55—83%. The latter were shown to polymerize on long standing or on heating. The products were found to have a molecular weight of 2000—3000 and to be polyesters formed by cleavage of the cyclic phosphates.