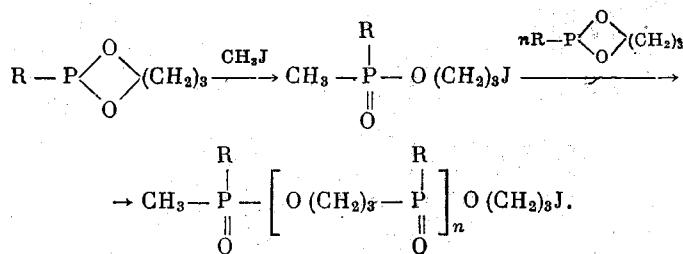


## ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

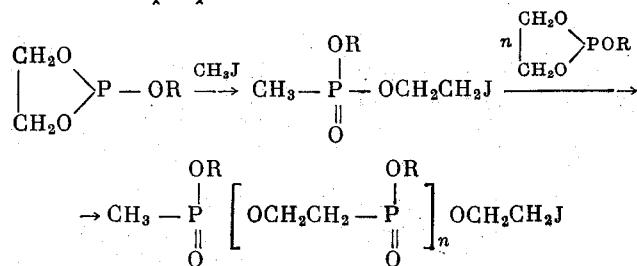
### **III. ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ АРБУЗОВА ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНАЛКИЛФОСФИТОВ**

*К. А. Петров, Э. Е. Нибантьев, Л. В. Хорхояну,  
М. И. Меркулова, В. Ф. Вобликов*

Ранее нами было показано, что реакция Арбузова, специфическая для синтеза фосфорорганических соединений, может быть использована при получении полифосфонатов [1]. Исходным сырьем в данном случае являлись циклические фосфиниты, которые при обработке катализитическим количеством йодистого метила полимеризуются следующим образом:



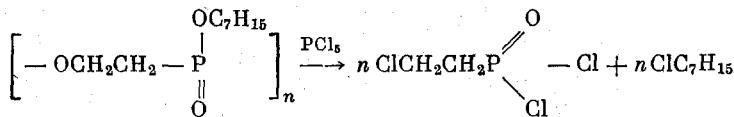
В настоящей работе на основе более доступных этиленалкилфосфитов удалось аналогичным образом синтезировать полифосфонаты иного типа. Циклические фосфиты, в отличие от ранее изучаемых фосфинитов, содержат, наряду с циклической эфирной группой, еще один аллоксил. При алкилировании рассматриваемых фосфитов реакция может протекать по двум направлениям: с разрушением или с сохранением цикла. Как показали предыдущие исследования [2, 3], в случае этиленалкилфосфитов реакция протекает по первому пути<sup>1</sup>. При действии на этиленалкилфосфиты<sup>2</sup> катализитических количеств йодистого метила также происходит разрыв цикла, и в результате многократного повторения реакций алкилирования исходного фосфита образующимися фосфонатами в конечном итоге получается полифосфонат:



<sup>1</sup> При алкилировании пропиленалкилфосфитов реакция протекает с разрушением акзоциклического аллоксила [2].

<sup>2</sup> Попытки аналогичным путем заполимеризовать этиленарилфосфиты не увенчались успехом. В этом случае происходит либо термическое разложение реакционной смеси, либо образуются очень низкомолекулярные соединения.

Строение полученных полимеров, как полифосфонатов, доказано на примере полиэтиленгилфосфита путем расщепления его пятихлористым фосфором, причем выделены дихлорангидрид β-хлорэтилфосфиновой кислоты и хлористый гептил:

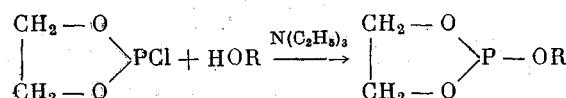


Степень полимеризации мономера зависит от количества употребляемого йодистого метила, а также времени и температуры реакции. Лучшие результаты получаются при полимеризации в присутствии небольших количеств йодистого метила. При значительных концентрациях йодида в первый момент реакция протекает относительно быстро, но в дальнейшем она затормаживается; полученные в этих условиях образцы оказались термически значительно менее стойкими и часто разрушались в процессе их получения. Оптимальная температура полимеризации мономеров зависит от их молекулярного веса; гексил- и изооктилэтиленфосфиты полимеризуются при 160—170°, однако фосфинит с дониловым и дециловым радикалами дает наиболее высокомолекулярные соединения при нагревании до 200°. Продолжительность полимеризации зависит от молекулярного веса мономера, температуры реакции и концентрации йодистого метила. Средняя продолжительность нагревания вещества обычно равна 20—30 час. Для характеристики полученных полимеров проводили измерение их вязкостей. К сожалению, пока отсутствует достаточный экспериментальный материал, чтобы на основании этой величины можно определить молекулярный вес вещества. Определить молекулярный вес полимера методом криоскопии нам не удалось. Это обстоятельство позволяет предположить, что молекулярный вес, по крайней мере лучших образцов превышает несколько тысяч.

Полученные вещества являются густыми жидкостями без цвета и запаха, растворимыми в большинстве органических растворителей. Некоторые из них сравнительно термостабильны: так, полидецилэтиленфосфит заметно не изменяется при нагревании до 200° в течение 20—30 час.

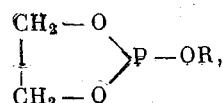
Полиэтиленалкилфосфиты могут найти применение в качестве пластикаторов или добавок к смазкам.

В процессе выполнения работы были получены некоторые неизвестные ранее этиленалкилфосфиты взаимодействием этиленхлорфосфита со спиртами в присутствии третичных аминов:



### Экспериментальная часть

**Этиленалкилфосфиты.** 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 1 моль соответствующего спирта. Реакционную смесь оставляют на 10—15 час., фильтруют и оставляют на тот же срок, а далее нагревают 30 мин. с обратным холодильником. После вторичного фильтрования от маточника отгоняют эфир и оставшееся масло перегоняют в вакууме. Вторичная перегонка дает чистые этиленалкилфосфиты



выходы и константы которых приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Синтез этиленалкилфосфитов

R	Выход, %	Т. кип. °С/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Найдено, %			Вычислено, %		
					P	C	H	P	C	H
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	46,7	132—134/18	1,0211	1,4511	15,1 14,9	51,85 52,21	9,42 9,38	15,0	52,50	9,22
iso-C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	70	129—131/15	1,0160	1,4530	14,2 13,9	—	—	14,1	—	—
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	60	154—156/14	1,0013	1,4531	13,2 13,1	56,10 55,95	9,90 9,99	13,2	56,39	9,90
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	52,4	172—173/17	0,9934	1,4546	11,9 12,2	58,08 57,93	10,65 10,27	12,5	58,20	10,15

Таблица 2

## Условия полимеризации и удельные вязкости полученных полимеров

R в мономере	Темпера- тура реакции, °С	Объемное соотноше- ние CH <sub>2</sub> J : мономер	Удельная вязкость 1,5%-ного раствора при времени полимеризации (часов)					
			15	30	45	60	75	90
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	160—170	1 : 20	0,002	0,035	0,024	0,025	0,038	<sup>1</sup>
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	160—170	1 : 50	0,006	0,010	0,022	0,025	0,047	0,037
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	160—170	1 : 100	0,007	0,037	0,025	0,019	0,021	0,020
C <sub>8</sub> H <sub>19</sub>	190—200	1 : 50	0,004	0,046	<sup>1</sup>	—	—	—
C <sub>8</sub> H <sub>19</sub>	190—200	1 : 100	0,010	0,018	0,038	<sup>1</sup>	—	—
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	190—200	1 : 20	0,012	<sup>1</sup>	—	—	—	—
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	190—200	1 : 50	0,030	0,040	<sup>1</sup>	—	—	—
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	190—200	1 : 100	0,042	0,054	0,018	<sup>1</sup>	—	—

<sup>1</sup> В данных условиях наблюдалось потемнение реакционной смеси.

Полимеризация этиленалкилфосфитов. Этиленалкилфосфит и йодистый метил, взятые в определенных объемных соотношениях, запаивают в толстостенную ампулу в атмосфере аргона и нагревают 3 час. при 130°, а далее определенное время при более высокой температуре. Условия полимеризации и удельные вязкости, определенные для 1,5%-ного раствора полимера в бензоле, приведены в табл. 2<sup>1</sup>.

Расщепление полизтиленгентилфосфита пятихлористым фосфором. В колбе Кляйзена смешивают 5 г полизтиленгентилфосфита, 7 мл сухого четыреххлористого углерода и 14 г пятихлористого фосфора. Реакционную смесь нагревают на водяной бане 4 часа, охлаждают и пропускают в нее в течение 10 мин. ток сернистого газа. Затем оставшееся вещество перегоняют, сначала при атмосферном давлении, собирая фракцию с т. кип. 150—160°, а затем в вакууме; выделяют фракцию с т. кип. 90—105°/17 мм. После повторной перегонки из первой фракции выделен хлористый гентил с т. кип. 158—159°,  $n_D^{20}$  1,4284, а из второй фракции — дихлорангидрид β-хлорэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 85—87°/7 мм,  $n_D^{20}$  1,4939. По литературным данным, хлористый гентил [4] кипит при 159,5°;  $n_D^{20}$  1,4284; дихлорангидрид β-хлорэтилфосфиновой кислоты [5] кипит при 68°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4977.

## Выводы

Показано, что при нагревании этиленалкилфосфитов с йодистым метилом, взятых в катализитических количествах, образуются полифосфоны. Строение синтезированных веществ доказано методом расщепления полизиэфирной цепи пятихлористым фосфором.

Поступила в редакцию  
9 II 1961

<sup>1</sup> При полимеризации этиленизобутилфосфита наблюдалось сразу же выделение мутного осадка, разлагавшегося при нагревании.

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, И. И. Сопикова, Высокомолек. соед., 2, 685, 1960.
2. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1950, 357.
3. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 779.
4. A. R. Sherrill, J. Amer. Chem. Soc., 52, 1930.
5. М. И. Кабачник, П. А. Российская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1946, 403.

**PHOSPHORUS-CONTAINING POLYMERS. III. APPLICATION  
OF THE ARBUZOV REACTION FOR THE POLYMERIZATION  
OF ETHYLENEALKYLPHOSPHITES**

***K. A. Petrov, E. E. Nifantev, L. V. Khorkhoyanu, M. I. Merkulova,  
V. F. Voblikov***

Summary

Polyphosphonates are formed under the action of catalytic amounts of methyl iodide upon ethylenealkylphosphites. The mechanism of this process consists in the reaction by methyl iodide with a small portion of the cyclic phosphite to form a phosphonate containing an iodine atom in the alcohol radical. This latter compound reacts further by Arbuzov reaction with ethylenealkylphosphite, forming a diphosphonate also with a halogen in the alcohol radical. After repeated alkylation a polyphosphonate is obtained of which the structure has been proved by cleavage of the polyester chain with phosphorus pentachloride. Monomeric ethylenealkylphosphites were synthesized by reaction of ethylenechlorophosphite with alcohols in the presence of tertiary amines.