

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1962

### ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

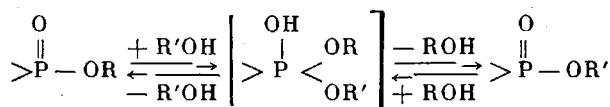
#### IV. СИНТЕЗ ПОЛИФОСФОНАТОВ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЕЙ АРИЛФОСФОНАТОВ ГЛИКОЛЯМИ

*К. А. Петров, Э. Е. Ницантьев, Н. Н. Новоселов*

Одним из наиболее распространенных методов синтеза полиэфиров является реакция переэтерификации, которая особенно успешно используется для получения высокомолекулярных производных карбоновых кислот. Однако этот метод до сих пор не применялся при синтезе полиэфиров кислот пятивалентного фосфора. Отсутствие полимерных веществ, представляющих практический интерес, среди полифосфатов и фосфонатов отчасти и объясняется этим обстоятельством. Реакция хлорангидридов кислот фосфора с гликолями оказалась мало пригодной для получения полиэфиров с большим молекулярным весом по причине выделения хлористого водорода в процессе взаимодействия исходных реагентов и своеобразия свойств промежуточных продуктов синтеза. Эфирохлорангидриды, образующиеся на первой стадии синтеза, легко разлагаются до метафосфатов (фосфонатов), галоидных алкилов, а иногда олефинов и хлористого водорода. Хлористый водород, выделяющийся при образовании эфира и побочных процессах, dealкилирует полиэфиры, разрывая макромолекулы.

В настоящей работе сделана попытка применения реакции переэтерификации для получения полифосфонатов.

В отличие от эфиров кислот трехвалентного фосфора, алкилфосфаты и фосфонаты плохо вступают в эту реакцию [1,2]. При этом обмениваются не все эфирные группы на остаток спиртов, а только часть, вследствие чего получается сложная смесь трудноразделимых эфиров. Механизм этой реакции, по-видимому, заключается в присоединении спирта к фосфороильной группе \* и расщеплении неустойчивого аддукта по схеме \*\*:



Таким образом, возможность проведения реакции переэтерификации и ее скорость определяются возможностью и скоростью присоединения спирта к фосфороильной группе или, в конечном итоге, полярностью  $\text{P} = \text{O}$ -связи \*\*\*, зарядом на атоме фосфора и стерическими особенностями молекулы. Триалкилфосфаты и фосфонаты плохо переэтерифицируют-

\* Возможность присоединения спиртов к кислороду эфирной группы, по нашему мнению, мало вероятна, так как известно, что кислоты и другие полярные реагенты предпочтительно присоединяются к фосфатам и фосфонатам по фосфороильной группе [3].

\*\* По аналогии с эфирами карбоновых кислот фосфаты и фосфонаты могут обменивать свои алкооксили путем прямого замещения в образующихся промежуточных комплексах [4].

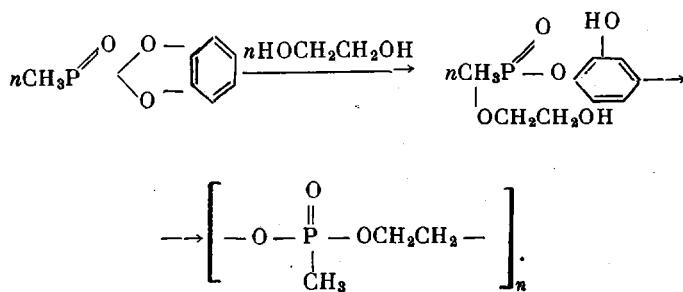
\*\*\* В дальнейшем, говоря о полярности связи, мы имеем также в виду и величину заряда на атоме фосфора, оказывающего большое влияние на течение реакции переэтерификации.

ся спиртами, очевидно, потому, что Р = О-связь недостаточно полярна, а также и потому, что при замещении эфирных групп на алcoxилии большего объема значительно возрастают стерические препятствия течению реакции. Следовательно, фосфаты и фосфонаты подходящего строения могут сравнительно легко вступать в реакцию переэтерификации со спиртами.

Учитывая приведенное выше, мы исследовали переэтерификацию ароматических эфиров кислот пятивалентного фосфора, имея в виду, что у этих соединений Р = О-связь будет значительно более поляризована, чем у алкиловых эфиров соответствующих кислот. При этом мы пытались выяснить, какое влияние оказывает на течение реакции полярность связи фосфорорильной группы и стерические особенности молекул, участвующих во взаимодействии. Реакцию изучали сначала на примере одноатомных спиртов и трифенилфосфата, дифенилметилфосфоната и *o*-фениленметилфосфоната. Полярность Р = О-связи в этих соединениях и их пространственные затруднения, связанные с экранированием атома фосфора, уменьшаются при переходе от трифенилфосфата к *o*-фениленметилфосфонату. В том случае, если бы на скорость реакции этерификации оказывала решающее влияние полярность фосфоронила, а не пространственные затруднения, то лучше всего реакция протекала бы с трифенилфосфатом и хуже всего с *o*-фениленметилфосфонатом. Однако проведенными опытами выявлена обратная картина: труднее протекает реакция с трифенилфосфатом и легче с *o*-фениленметилфосфонатом; дифенилметилфосфонат в этом отношении занимает промежуточное положение. *o*-Фениленметилфосфонат переэтерифицируется спиртами с образованием диалкилметилфосфонатов с выходами, достигающими 53%, что свидетельствует о практической ценности этой реакции.

Из двух рассмотренных факторов, определяющих течение реакции переэтерификации, главным является стерический фактор. Это заключение подтверждается также и другими опытами. Так, например, в диэтиловом эфире метилфосфиновой кислоты при действии на него гексилового спирта обменивается только один этокси, в то время как по полярности Р = О-связи исходный и конечный эфиры, по-видимому, мало отличаются друг от друга. Существенно отличаются эти два вещества только степенью экранирования атома фосфора, которая значительно больше в этилгексилфосфонате, чем в исходном продукте.

Полифосфонаты мы получали методом переэтерификации *o*-фениленметилфосфоната этиленгликolem, гександиолом-1,6 или *n*-диоксиметилбензолом. Реакция протекает при 160—180°. В начале реакционную смесь нагревают при обычном давлении, а затем в вакууме для лучшего удаления выделяющегося пирокатехина. В случае переэтерификации фосфоната этиленгликolem нагревание следует вести с учетом температуры кипения пирокатехина, так как в противном случае вместе с последним отгоняется и промежуточный продукт реакции, который нами был выделен и охарактеризован. Переэтерификация лучше проходит в присутствии катализаторов, из которых наиболее эффективным оказался хлористый цинк. Реакцию образования полифосфоната можно выразить схемой:



Полифосфонаты представляют собой слегка окрашенные густые жидкости или твердые вещества; последние при вытягивании из расплавов способны образовывать нить. Все вещества нерастворимы в воде и плохо растворимы в большинстве органических растворителей. Лучше всего для приготовления растворов использовать диметилформамид или техническую смесь крезолов (трикрезол), которые мы использовали при вискозиметрических измерениях. Некоторые полимеры хорошо растворимы в бензоле, что позволило определить их молекулярный вес криоскопическим способом; найденные величины немного превышают 3000. По вязкости ряд полученных нами полифосфонатов превосходит аналогичные вещества, полученные другими исследователями. Так, полимер, синтезированный при использовании этиленгликоля из лучшего нашего опыта, имеет удельную вязкость 0,095, в то время как полифосфонаты аналогичного строения, приготовленные полимеризацией этиленмethylфосфоната [5] и ди- $\beta$ -хлорэтилметилфосфоната [6], имеют удельную вязкость 0,08\*.

*o*-Фенилентильтиофосфонат, необходимый для исследования, был получен нами с хорошим выходом реакций пирокатехина с дихлорангидридом метилфосфиновой кислоты. Ранее это вещество было получено взаимодействием йодистого метила с пирокатехиновым эфиром метилфосфористой кислоты, но не было выделено в индивидуальном виде [7].

### Экспериментальная часть

*o*-Фенилентильтиофосфонат. В двухгорлую колбу, снабженную термометром и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают эквивалентные количества дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты и пирокатехина. Реакционную смесь нагревают на масляной бане при 120° 3,5 часа. После этого повышают температуру бани до 150° и отгоняют остаток хлористого водорода в вакууме, создаваемом водоструйным насосом до установления постоянного давления. Вещество перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 135—136°/4 мм (выход 79% от теоретического); т. пл. 79—80°, по литературным данным [7] т. пл. 79—80°.

Найдено, %: Р 17,71; 17,59.  
 $C_7H_{10}O_3P$ . Вычислено, %: Р 18,21.

Бесцветные, очень гигроскопичные кристаллы, растворимые в обычных органических растворителях.

Переэтерификация *o*-фенилентильтиофосфоната метилфосфиновой кислоты дециловым спиртом. В колбе с обратным холодильником, снабженном хлоркальциевой трубкой, нагревают 15 час. 7,5 г *o*-фенилентильтиофосфоната метилфосфиновой кислоты и 80 г децилового спирта. После перегонки реакционной смеси получают 8,9 г (выход 53,1% от теоретического) дидецилового эфира метилфосфиновой кислоты с т. кип. 215—216°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4479;  $d_4^{20}$  0,9293; найдено  $MR_D$  108,5, вычислено  $MR_D$  110. По литературным данным [8] т. кип. 206—208°/0,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4435,  $d_4^{20}$  0,9217.

Найдено, %: Р 8,59; 8,53.  
 $C_{21}H_{48}O_3P$ . Вычислено, %: Р 8,23.

Густое масло, растворимое в обычных органических растворителях, нерастворимо в воде.

Аналогично были получены динониловый и дицетиловый эфиры метилфосфиновой кислоты.

Переэтерификация *o*-фенилентильтиофосфоната метилфосфиновой кислоты гликолеми. В колбу Кляйзена помещают 0,3 моля *o*-фенилентильтиофосфоната метилфосфиновой кислоты, 0,3 моля гликоля и 0,1 г безводного хлористого цинка. Реакционную смесь выдерживают при 150—180° сначала при атмосферном давлении, а затем в вакууме в токе абсолютного азота до окончания отгонки пирокатехина. При переэтерификации этиленгликолем вместе с пирокатехином часто отгоняется гликолипирокатехиновый эфир метилфосфиновой кислоты, имеющий

\* Во всех упомянутых случаях определяли вязкость 1,5%-ных растворов полимеров в трикрезоле.

т. кип: 219—220°/1 м.м.,  $n_D^{20}$  1,5121,  $d_4^{20}$  1,2873, найдено  $MR_D$  53,9, вычислено  $MR_D$  54,1.

Найдено, %: С 45,96; 45,94; Н 5,77; 5,65; Р 13,09; 13,17.  
 $C_9H_{13}O_5P$ . Вычислено, %: С 46,75; Н 5,65; Р 13,31.

При нагревании этого соединения в вакууме отгоняется пирокатехин и образуется полимер.

Данные о полимерах, полученных переэтерификацией гликолями, приведены в таблице.

#### Условия полимеризации и свойства полифосфонатов

Гликоль	Темпера- тура, °С	Время нагревания (часы) при остаточном давлении			$\eta_{уд}^*$	Внешний вид полимера
		760 м.м.	10 м.м.	1 м.м.		
$HOCH_2CH_2OH$	150	3	1	6	0,075**	Очень вязкая масса, обладающая адгезией к стеклу и металлу, тянется в нить
То же	150	3	1	16	0,05	То же
»	150	1	1	18	0,05	»
»	150	13	1	6	0,04	»
»	180	7	1	3	0,085	Каучукоподобная масса, обладающая адгезией к стеклу и металлу
»	180	6	—	4	***	То же
»	180	6	—	8	***	»
$HO(CH_2)_2O(CH_2)_2OH$	150	3	—	1	0,04	Густая смола, обла- дающая адгезией к стеклу
То же	150	3	—	17	0,055	То же
»	150	8	—	2	0,06***	»
$HO(CH_2)_4OH$	150	10	—	2	0,05	»
То же	150	10	—	10	0,105	»
»	180	4	—	3	***	Каучукоподобная масса
$HOCH_2-C_6H_4-CH_2OH$	150	0,5	—	1	***	Стекловидная мас- са, неизменяющаяся при нагревании до 220°

\* Измерили удельную вязкость 1,5%-ного раствора полимера в деметилформамиде.

\*\* Удельная вязкость 1,5%-ного раствора полимера в трикрезоле 0,095; \*\*\* Вещество нерастворимо в диметилформамиде и трикрезоле. \*\*\*\* Удельная вязкость 1,5%-ного раствора полимера в трикрезоле 0,135.

#### Выводы

1. Изучен алкоголиз ароматических эфиров фосфорной и метилфосфновой кислот, рассмотрен механизм этой реакции.

2. Показано, что переэтерификация *o*-фениленового эфира метилфосфновой кислоты является методом синтеза полифосфонатов.

Поступила в редакцию  
15 V 1961

#### ЛИТЕРАТУРА

- Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 882.
- W. Rueggeweg, F. Scherach, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1802, 1948.
- А. В. Николаев, С. М. Шубина, Н. М. Синицына, Докл. АН СССР, 127, 578, 1959.
- К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, Изд. ин. лит., 1959.

- 
5. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 631.  
 6. В. В. Коршак, И. А. Грибова, В. К. Шитиков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 210.  
 7. А. Е. Арбузов, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1940, 529.  
 8. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 882.
- 

**PHOSPHORUS-CONTAINING POLYMERS. IV. SYNTHESIS  
OF POLYPHOSPHONATES BY TRANS-ESTERIFICATION  
OF ARYL PHOSPHONATES WITH GLYCOLS**

| **К. А. Petrov, Е. Е. Nifantev, N. N. Novoselov**

**S u m m a r y**

It has been shown that aromatic esters of methylphosphinic and phosphoric acids are trans-esterified by alcohols. The alcoholysis of triphenylphosphate and diphenyl- and *o*-phenylenemethylphosphonates has been investigated. The last compound has been shown to be the most reactive in this reaction, showing that steric factors play a determinative part in the reaction. Polyphosphonates in the form of thick, resinous or rubber-like masses have been obtained on trans-esterification of *o*-phenylenemethylphosphonate with ethylene glycol, diethylene glycol, hexane-1,6-diol and *p*-dihydroxymethylbenzene. The specific viscosity of some polyphosphonates has been compared with that of similar substances synthesized by other methods, those prepared according to the procedure presented in this work being of higher viscosity.