

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1962

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

V. СИНТЕЗ ПОЛИФОСФИТОВ И ПОЛИФОСФИНИТОВ НА ОСНОВЕ ГЛИЦЕРИНА И ПЕНТАЭРИТРИТА

*К. А. Петров, Э. Е. Нибантьев, Р. Г. Гольцова,
Л. М. Солнцева*

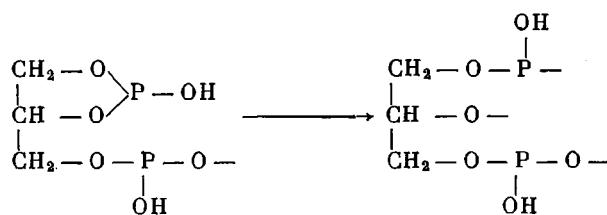
Ранее было показано, что реакция переэтерификации кислот фосфора может успешно применяться для синтеза высокомолекулярных полиэфиров. Таким способом были получены полифосфонаты [1] и негорючая фосфорилированная клетчатка [2]. В случае синтеза полифосфонатов использовали реакцию переэтерификации ароматических эфиров метилфосфиновой кислоты как метод построения макромолекулы, в то время как при получении фосфорилированной клетчатки реакцию переэтерификации фосфитов и фосфинитов применяли в качестве метода фосфорилирования готовой макромолекулы, содержащей свободные гидроксильные группы.

В данной работе мы применили реакцию переэтерификации эфиров кислот трехвалентного фосфора для получения ранее неизвестных высокомолекулярных полифосфитов и полифосфинитов. Эти вещества, в отличие от полифосфатов и полифосфонатов, вследствие наличия координационно-ненасыщенного атома фосфора обладают большой реакционной способностью и, как будет показано ниже, легко превращаются в другие соединения.

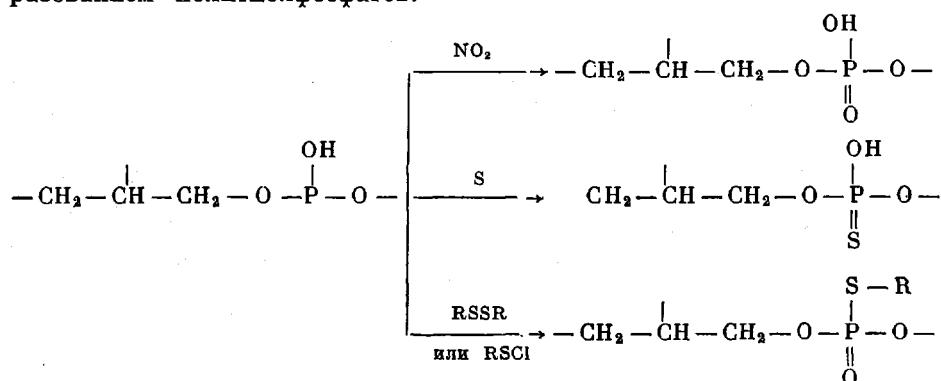
В реакцию переэтерификации фосфитов и фосфинитов вовлекались глицерин и пентаэритрит, причем процесс проводили при различных соотношениях реагентов и в различных температурных условиях. Лучшие результаты получали, когда реакцию проводили при 165° (в случае переэтерификации диэтилфосфита) и 140° (в случае переэтерификации диэтилфенилфосфинита).

Полученные полимеры представляют собой густые вязкие жидкости или стеклообразные вещества, окрашенные в желтый и светло-коричневый цвет. Полиэфиры, синтезированные на основе диэтилфосфита, легко растворимы в воде и не растворимы в неполярных органических растворителях; полиэфиры, приготовленные на основе диэтилфенилфосфинита, наоборот, не растворяются в воде, но растворимы в бензоле и дихлорэтане. Почти все вещества растворимы в этиловом спирте и диметилформамиде.

Для полиэфиров определяли удельные вязкости в 10%-ном спиртовом растворе и молекулярные веса — методом криоскопии. Последние величины обычно не превышали 1000—1500, что, по-видимому, обусловлено примесью в полиэфирах циклических фосфитов и фосфинитов полиолов. Циклические эфиры при длительном хранении и нагревании превращаются в полимерные соединения, так как удельные вязкости растворов веществ после этого сильно возрастают. Так, например, продукт, полученный из глицерина и диэтилфосфита, с удельной вязкостью 0,36 после двухмесячного хранения почти удвоил вязкость, а при нагревании в течение 10 час. при 175—180° повышает вязкость до 0,50 и после 20 час. нагревания — до 0,74.



Полиэфиры кислот трехвалентного фосфора окисляются до соответствующих полифосфатов и полифосфонатов действием окислов азота; присоединяют серу в присутствии третичных аминов, превращаясь в политионфосфаты, и реагируют с дисульфидами и сульфенхлоридами с образованием политиолфосфатов:



Реакцией полифосфитов с бис-(этилэтиленсульфид) дисульфидом были получены полимерные политиолфосфаты, содержащие S,S'-этилэтиленсульфидную группу, связанную с фосфором через серу. Эти вещества имеют сходство с системным инсектицидом «изосистокс» и, надо полагать, будут обладать аналогичным физиологическим действием в отношении насекомых и теплокровных. Таким образом, полифосфиты и полифосфиты могут быть использованы не только как пластификаторы, присадки к маслам и т. д., но и как полу продукты в синтезе ранее неизвестных высокомолекулярных инсектицидов.

Экспериментальная часть

Методика перестерификации. В перегонный прибор помещают соответствующий полиатомный спирт, диэтилфосфит или диэтилфенилфосфинит и маленький кусочек натрия. Реакционную смесь нагревают в атмосфере аргона до прекращения отгонки этилового спирта*, остаток выдерживают час при остаточном давлении 15—20 мм, а затем час при остаточном давлении 1—2 мм. Соотношения реагентов, время и температура реакции, удельные вязкости 10%-ных растворов полученных полимеров в спирте приведены в табл. 1 и 2.

Химические превращения полимера, полученного перестерификацией диэтилфосфита глицерином:**

а) Реакция с этилсульфенхлоридом. Раствор 1,8 г диэтилдисульфида в 4 мл толуола обрабатывают постепенно 2,1 г хлористого сульфирида при -30° . Затем температуру поднимают до комнатной и смесь выдерживают в токе инертного газа в вакууме водоструйного насоса до установления остаточного давления, равного 20 мм. Далее в реакционный сосуд при -5° прибавляют по каплям раствор 3,2 г полимера в 10 мл диметилформамида, отгоняют растворитель при 10—15 мм и выдерживают реакционную смесь 30 мин. при 1—2 мм и 20° . Получено 3,34 г политиолфосфата, представляющего собой стекловидную массу светло-желтого цвета; удельная вязкость 10%-ного раствора полимера в диметилформамиде 0,46.

Найдено, %: P 16,29; 16,10; S 4,97; 4,87.

* В некоторых опытах реакцию проводили в вакууме.

** Исследован полимер, полученный при соотношении глицерина к диэтилфосфиту 1 : 1 с η_{ud} 0,38.

Таблица 1

Переэтерификация диэтилфосфита глицерином и пентаэритритом*

| Опыт, № | Количество полиола, моли | Количество фосфита, моли | Условия реакции | | | $\eta_{уд}$ |
|---------|--------------------------|--------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------|-------------|
| | | | время, часы | температура, °C | остаточное давление, мм | |
| 1 | 0,07 | 0,05 | 5 | 100 | 200 | 0,40 |
| 2 | 0,07 | 0,07 | 5 | 100 | 200 | 0,45 |
| 3 | 0,07 | 0,105 | 5 | 100 | 200 | 0,50 |
| 4 | 0,07 | 0,14 | 5 | 100 | 200 | 0,45 |
| 5 | 0,07 | 0,05 | 5 | 140 | 230 | 0,46 |
| 6 | 0,07 | 0,07 | 5 | 140 | 230 | 0,49 |
| 7 | 0,07 | 0,105 | 5 | 140 | 230 | 0,59 |
| 8 | 0,07 | 0,14 | 5 | 140 | 230 | 0,36 |
| 9 | 0,07 | 0,05 | 5 | 165 | 760 | 0,87 |
| 10 | 0,07 | 0,07 | 5 | 165 | 760 | 0,54 |
| 11 | 0,07 | 0,105 | 5 | 165 | 760 | 0,50 |
| 12 | 0,07 | 0,14 | 5 | 165 | 760 | 0,38 |
| 13 | 0,056 | 0,025 | 15 | 140 | 230 | (**) |
| 14 | 0,056 | 0,05 | 15 | 140 | 230 | 0,36 |
| 15 | 0,025 | 0,038 | 9,5 | 140 | 230 | 0,36 |
| 16 | 0,025 | 0,062 | 9,5 | 140 | 230 | 0,32 |
| 17 | 0,025 | 0,075 | 9,5 | 140 | 230 | 0,30 |
| 18 | 0,025 | 0,125 | 9,5 | 140 | 230 | 0,32 |
| 19 | 0,056 | 0,05 | 8 | 160 | 760 | 0,36 |
| 20 | 0,056 | 0,038 | 8 | 160 | 760 | 0,30 |

* В опытах 1—12 использовали глицерин, в опытах 13—20 — пентаэритрит. ** Вещество не растворялось в спирте.

Таблица 2

Переэтерификация диэтилфенилфосфината глицерином и пентаэритритом*

| Опыт, № | Количество полиола, моли | Количество фосфината, моли | Условия реакции | | | $\eta_{уд}$ |
|---------|--------------------------|----------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------|-------------|
| | | | время, часы | температура, °C | остаточное давление, мм | |
| 1 | 0,03 | 0,021 | 5 | 140 | 230 | 0,31 |
| 2 | 0,03 | 0,03 | 5 | 140 | 230 | 0,23 |
| 3 | 0,03 | 0,045 | 5 | 140 | 230 | 0,14 |
| 4 | 0,03 | 0,03 | 7 | 140 | 230 | 0,14 |
| 5 | 0,03 | 0,021 | 5 | 160 | 760 | 0,27 |
| 6 | 0,025 | 0,038 | 8 | 135 | 230 | 0,27 |
| 7 | 0,025 | 0,038 | 15 | 135 | 230 | 0,33 |
| 8 | 0,025 | 0,062 | 10 | 135 | 230 | 0,18 |
| 9 | 0,025 | 0,021 | 5 | 160 | 760 | 0,27 |

* В опытах 1—5 использовали глицерин, в опытах 6—9 — пентаэритрит.

б) Реакция с диэтилдисульфидом. Смесь 2,89 г полимера и 3,28 г диэтилдисульфида нагревают до 100—110°, добавляют маленький кусочек натрия, после чего нагревают при 150° 15 час. и при 170° 10 час.; за время реакции выделяется 1,8 г этилмеркаптана. Затем реакционную смесь выдерживают в вакууме (1—2 мм) один час. Получено 2,9 г политиолофосфата в виде густой вязкой массы светло-желтого цвета, не растворимой в обычных органических растворителях и воде.

Найдено, %: Р 18,77; 18,50; S 3,78; 3,73.

в) Реакция с β,β' -диэтилтиодиэтилдисульфида [3] аналогично изложенному выше получают 1,94 г политиолофосфата (во время опыта выделяется 1,6 г β -этилтиоэтилмеркаптана). Полученное вещество нерастворимо в обычных органических растворителях.

г) При соединение серы. К раствору 1,75 г полимера в 40 мл тетрагидрофурана добавляют 1,65 г триэтиламина, а затем 0,52 г серы. Далее реакционную смесь нагревают при перемешивании 10 час. при 70° и полностью отгоняют раствори-

тель. Получают 2,5 г триэтиламмониевой соли кислого политионфосфата; вещество полностью растворимо в воде и нерастворимо в обычных органических растворителях.

Найдено, %: Р 8,56; 8,62; S 6,07; 6,24.

д) Окисление окислами азота. Через взвесь 6,8 г полимера в 10 мл сухого четыреххлористого углерода при энергичном перемешивании пропускают окислы азота, разбавленные сухим аргоном [4], с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 25°. Конец реакции определяют по окрашиванию реакционной массы в устойчивый зеленый цвет и отсутствию разогревания при пропускании окислителя. Затем отгоняют растворитель и избыточные окислы при остаточном давлении 15—20 мм и выдерживают вещество 3 часа при остаточном давлении 1 мм и 20—25°. Получено 6,85 г кислого полифосфата в виде густого масла; удельная вязкость 10%-ного раствора полимера в спирте 0,65.

Окисление полимера, полученного перестерификацией диэтилфенилфосфинита глицерином. Аналогично описанному выше из 2,1 г полимера (η_{ud} 0,31) в 5 мл сухого четыреххлористого углерода получают 2,17 г густого масла с удельной вязкостью 10%-ного раствора в спирте 0,56.

Выводы

1. Методом перестерификации фосфитов и фосфинитов глицерином и пентаэритритом получены полифосфиты и полифосфиниты.
2. Начато изучение химических свойств полизэфиров кислот трехвалентного фосфора: окисление, присоединение серы, взаимодействие с сульфенхлоридами и дисульфидами.

Поступила в редакцию
15 V 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Н. П. Новоселов, Высокомолек. соед. 4, 1214, 1962.
2. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Высокомолек. соед., 4, 242, 1962.
3. К. А. Петров, Н. К. Близнюк, И. Ю. Мансуров, Ж. общ. химии, 31, 176, 1961.
4. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Л. В. Федорчук, Высокомолек. соед., 2, 417, 1960.

PHOSPHORUS-CONTAINING POLYMERS. V. SYNTHESIS OF POLYPHOSPHITES AND POLYPHOSPHINITES ON THE BASIS OF GLYCEROL AND PENTAERYTHRITOL

K. A. Petrov, E. E. Nifant'ev, R. G. Goltsova, L. M. Solntseva

Summary

Polyphosphites and polyphosphinites have been synthesized by trans-esterification of diethyl phosphite and diethylphenyl phosphinite with glycerol and pentaerythritol. The reaction has been investigated with respect to the effect of temperatures and various ratios of the reactants. Best results were obtained at 165° in the case of diethylphosphite and 140° in the case of diethylphenylphosphinite. The polymers are thick, viscous liquids or glassy compounds of molecular weight 1000—1500. The molecular weights may be increased on holding the polymers at temperatures of 175—180° or higher. Being derivatives of tri-valent phosphorus the polymers are reactive, easily being oxidized, adding sulfur, or reacting with sulfenchlorides and disulfides. Certain of these compounds possess functional groups that endow them with insecticidal activity and possibly may find application as polymeric insecticides.