

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

**XXXIX. О ЗНАЧЕНИИ ГИДРОЛИЗА ХЛОРАНГИДРИДА ОКИСИ
бис-(*n*-КАРБОКСИФЕНИЛ)МЕТИЛФОСФИНА В УСЛОВИЯХ
МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

B. B. Коршак, С. В. Виноградова, У Бан-юань

В предыдущем сообщении [1] нами были приведены данные о некоторых закономерностях образования полиарилатов окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина методом межфазной поликонденсации. Было высказано предположение, что при образовании полиарилата окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина и диана, так же как и в случае других полиарилатов, наряду с синтетическим процессом одной из основных побочных реакций может быть гидролиз хлорангидридных групп фосфорсодержащей кислоты. Значение реакции гидролиза хлорангидридов адипиновой, терефталевой и изофталевой кислот в условиях межфазной поликонденсации было освещено в работах [2, 3].

В литературе отсутствуют данные о гидролизе хлорангидридов кислот типа окиси бис-(*n*-карбоксифенил)алкилфосфина. С целью выяснения значения гидролиза в условиях межфазной поликонденсации, когда в качестве исходного кислотного агента применяется хлорангидрид окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина, нами было предпринято данное исследование. Было изучено влияние на глубину и скорость гидролиза хлорангидрида таких факторов, как продолжительность и температура реакции, количество щелочи и концентрация раствора исходного хлорангидрида.

Таблица 1

Зависимость скорости гидролиза хлорангидрида окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина от продолжительности реакции при 25°

Продолжительность реакции, мин.	Количество омыленного хлорангидрида кислоты, %	Скорость гидролиза хлорангидрида, %/мин.	Продолжительность реакции, мин.	Количество омыленного хлорангидрида кислоты, %	Скорость гидролиза хлорангидрида, %/мин.
5	37,23	7,44	5	29,81	5,96
10	37,68	3,77	20	33,18	1,66
20	38,13	1,91	30	35,42	1,18
30	41,25	1,38			
60	48,46	0,81			

Определение скорости гидролиза хлорангидрида окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина проводили следующим образом: 30 мл бензольного раствора хлорангидрида кислоты перемешивали с равным объемом воды механической мешалкой со скоростью около 1000 об/мин. Затем водный слой отделяли и определяли в нем количество хлористого водорода кондуктометрическим титрованием. Исходя из данных титрования, вы-

числяли количество омыленного хлорангидрида кислоты и скорость его гидролиза. Полученные данные приведены в табл. 1—4.

Как видно из табл. 1, хлорангидрид окиси *bis-(n-карбоксифенил)метилфосфина* весьма легко гидролизуется. Особенно сильно он гидролизуется в первые минуты реакции. Так, например, за 5 мин. (концентрация раствора хлорангидрида 0,15 моль/л) гидролиз хлорангидрида протекает уже на 37,23%. С увеличением продолжительности реакции скорость гидролиза резко уменьшается. Так, если за 5 мин. гидролиз хлорангидрида протекает на 37,23%, то за 10 мин. всего на 37,68%, а за 60 мин.— на 48,46%.

В предыдущих сообщениях [2, 3] было показано, что на глубину и скорость гидролиза хлорангидридов алифатических и ароматических дикарбоновых кислот большое влияние оказывает температура реакции. Аналогичная картина наблюдается и в данном случае. Из табл. 2 видно, что с повышением температуры реакции скорость и глубина гидролиза хлорангидрида фосфорсодержащей дикарбоновой кислоты увеличиваются. Так, при повышении температуры с 7 до 60° количество омыленного хлорангидрида кислоты возрастает более чем в 2 раза.

Поскольку в процессе гидролиза хлорангидридов кислот выделяется хлористый водород, добавление щелочи должно ускорять этот процесс. Действительно (см. табл. 3), при добавлении щелочи хлорангидрид гидролизуется значительно быстрее. С увеличением количества щелочи в реакционной среде скорость гидролиза хлорангидрида вначале возрастает резко, а затем (после того как молярное соотношение хлорангидрида кислоты к едкому натру становится больше двух) изменяется незначительно.

Исследование зависимости скорости гидролиза хлорангидрида окиси *bis-(n-карбоксифенил)метилфосфина* от концентрации его раствора (см. табл. 1 и 4) показало, что изменение концентрации раствора хлорангидрида не оказывает существенного влияния на глубину и скорость гидролиза

Таблица 2

Зависимость скорости гидролиза хлорангидрида окиси *bis-(n-карбоксифенил)метилфосфина* от температуры реакции*

Температура реакции, °С	Количество омыленного хлорангидрида, %	Скорость гидролиза хлорангидрида, %/мин.
7	28,02	0,09
15	29,85	0,10
25	41,25	1,38
40	49,19	1,65
60	60,37	2,01

* Концентрация раствора хлорангидрида кислоты 0,15 моль/л; продолжительность реакции 30 мин.

Таблица 3

Зависимость скорости гидролиза хлорангидрида окиси *bis-(n-карбоксифенил)метилфосфина* от количества едкого натра

Молярное отношение хлорангидрида : едкий натр	Количество омыленного хлорангидрида, %	Скорость гидролиза хлорангидрида, %/мин.
1:0	41,25	1,38
1:0,5	60,26	2,01
1:1,0	63,02	2,10
1:2,0	76,43	2,55
1:4,0	78,63	2,62
1:8,0	81,79	2,73
1:1,0 *	44,74	8,95
1:1,0 **	57,77	2,89

* Концентрация раствора хлорангидрида 0,025 моль/л; продолжительность реакции 5 мин.

** Концентрация раствора хлорангидрида 0,025 моль/л; продолжительность реакции 20 мин. Во всех остальных опытах концентрация раствора хлорангидрида: 0,15 моль/л; продолжительность реакции 30 мин., температура реакции 25°.

Таблица 4

Зависимость скорости гидролиза хлорангидрида окиси *bis-(n-карбоксифенил)метилфосфина* от концентрации раствора хлорангидрида*

Концентрация раствора хлорангидрида, моль/л	Количество омыленного хлорангидрида, %	Скорость гидролиза хлорангидрида, %/мин.
0,025	35,42	1,18
0,150	41,25	1,35
0,250	43,45	1,45

* Продолжительность реакции 30 мин.; температура реакции 25°.

хлорангидрида. Однако все же в менее концентрированных растворах хлорангидрид подвержен гидролизу в меньшей степени.

Таким образом, общая картина процесса гидролиза хлорангидрида фосфорсодержащей дикарбоновой кислоты в условиях межфазной поликонденсации имеет много общего с тем, что наблюдается в случае хлорангидридов алифатических и ароматических дикарбоновых кислот: глубина и скорость гидролиза увеличиваются с повышением температуры реакции, с добавкой в реакционную среду щелочи, но мало зависят от концентрации раствора хлорангидрида. Однако гидролизу хлорангидрида фосфорсодержащей дикарбоновой кислоты в условиях межфазной поликонденсации свойственны и свои характерные черты. Во-первых, глубина и скорость гидролиза хлорангидрида окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина значительно выше, чем у хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот (изофталевой и терефталевой [3]), но меньше, чем у хлорангидрида адииновой кислоты [2] (см. табл. 5). Во-вторых, значительная часть хлорангидрида фосфорсодержащей дикарбоновой кислоты (приблизительно одна треть) гидролизуется в первые минуты протекания реакции.

В предыдущей работе нами было отмечено, что полиарилаты окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина, в противоположность полиарилатам изофталевой кислоты, получаются с лучшим выходом и большей приведенной вязкостью, когда в реакцию берется некоторый избыток хлорангидрида фосфорсодержащей дикарбоновой кислоты по сравнению с эквимолекулярным количеством, необходимым по уравнению реакции. В качестве объяснения этого было высказано предположение о том, что хлорангидрид фосфорсодержащей дикарбоновой кислоты в большей степени подвержен гидролизу, чем хлорангидрид изофталевой кислоты. Данные, приведенные в табл. 5, наглядно подтверждают это предположение.

Во много раз большая подверженность гидролизу в условиях межфазной поликонденсации хлорангидрида окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина по сравнению с хлорангидридом изофталевой кислоты приводит к тому, что полиарилаты окиси бис-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина получаются с меньшими выходами и значительно более низкими приведенными вязкостями, чем полиарилаты изофталевой кислоты [3, 4]. Уменьшение выхода полиарилата обусловлено тем, что часть взятого в реакцию хлорангидрида фосфорсодержащей дикарбоновой кислоты в самом начале

Таблица 5

Глубина и скорость гидролиза хлорангидридов различных кислот в зависимости от продолжительности реакции *

Хлорангидрид кислоты	Продолжительность реакции, мин.			Хлорангидрид кислоты	Продолжительность реакции, мин.		
	Количество омыленного хлорангидрида кислоты, %	Скорость гидролиза хлорангидрида, %/мин.	Количество омыленного хлорангидрида кислоты, %		Скорость гидролиза хлорангидрида, %/мин.		
Адииновой	1	9,10	9,10	Изофталевой	5	0,35	0,007
	5	37,60	7,52		15	0,51	0,034
	10	59,90	5,99		20	0,60	0,030
	15	84,00	5,60		30	0,81	0,027
	30	93,00	3,10		5	0,19	0,004
Окиси бис-(<i>n</i> -карбоксифенил)метилфосфина	5	37,23	7,44	Терефталевой	15	0,24	0,016
	10	37,68	3,77		20	0,36	0,018
	20	38,43	1,91		30	0,72	0,024
	30	41,25	1,38				

* Температура реакции 25°; концентрация растворов исходных веществ 0,15 моль/л.

реакции становится нереакционноспособной в результате омыления хлорангидридных групп. Получение же полиарилатов окиси *bis-(p-карбоксифенил)метилфосфина* меньшего молекулярного веса по сравнению с полиарилатами изофталевой и терефталевой кислот связано с возрастающей ролью реакций обрыва цепи, протекающих вследствие большей подверженности гидролизу хлорангидридных групп фосфорсодержащей дикарбоновой кислоты, которые находятся как на концах растущей полимерной цепи, так и у самого исходного хлорангидрида.

Приведенные данные показывают, что для получения полиарилатов окиси *bis-(p-карбоксифенил)метилфосфина* с большим выходом и большим молекулярным весом целесообразно проводить процесс при низких температурах и в более разбавленных растворах.

Выводы

1. Изучен гидролиз хлорангидрида окиси *bis-(p-карбоксифенил)метилфосфина* в условиях межфазной поликонденсации.
2. Найдено, что скорость гидролиза вышеуказанного хлорангидрида возрастает с повышением температуры реакции и с увеличением количества щелочи, но понижается с увеличением продолжительности реакции.
3. Установлено, что глубина и скорость гидролиза хлорангидрида окиси *bis-(p-карбоксифенил)метилфосфина* в условиях межфазной поликонденсации больше, чем у хлорангидрида изофталевой и терефталевой кислоты, но меньше, чем у хлорангидрида адииновой кислоты.
4. Показано, что вследствие большей склонности к гидролизу хлорангидрида окиси *bis-(p-карбоксифенил)метилфосфина* для получения полиарилатов с большим молекулярным весом и выходом целесообразно хлорангидрид окиси *bis-(p-карбоксифенил)метилфосфина* брать в реакцию в избытке.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19 V 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, С. В. Виноградова, В. В. Курашев, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., 3, 371, 1961.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе, А. С. Лебедева, В. В. Курашев, Высокомолек. соед., 3, 984, 1961.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, У Бань-юань, Высокомолек. соед., 4, 982, 1962.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Высокомолек. соед., 2, 61, 977, 1162, 1960.

HETEROCHAIN POLYESTERS. XXXIX. SIGNIFICANCE OF HYDROLYSIS OF *bis-(p-CARBOXYPHENYL)* METHYLPHOSPHINE OXYCHLORIDE UNDER INTERFACIAL POLYCONDENSATION CONDITIONS

V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, U Ban-yuan

Summary

Hydrolysis of *bis-(p-carboxyphenyl)methylphosphine oxychloride* under interfacial polycondensation conditions has been investigated. The rate of hydrolysis was found to increase with increase in amount of alkali and with elevation of temperature, but to decrease with reaction time. It has been shown that due to the tendency of the above compound to undergo hydrolysis in the synthesis of polyarylates it should be taken in excess to increase the yield and molecular weight of the polymers.