

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том V

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1963

541.64 + 678.86.183

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

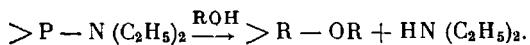
VI. СИНТЕЗ ПОЛИФОСФИТОВ И ПОЛИФОСФИНИТОВ НА ОСНОВЕ ГЛЮКОЗЫ

*К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Т. Н. Лысенко,
А. И. Сузанский*

В связи с развитием гидролизной промышленности в ряде стран, обладающих большими запасами древесины, глюкоза и некоторые другие моносахариды оказались доступными и дешевыми продуктами [1]. Учитывая это обстоятельство, а также высокую реакционную способность глюкозы, можно предположить, что в скором времени данное соединение окажется ценным сырьем при непосредственном синтезе разнообразных полимеров. Подобного суждения придерживаются и другие исследователи [2]. В то же время до сих пор нет убедительных данных, показывающих пути использования моносахаридов в синтезе высокомолекулярных веществ.

Трудности в создании полимеров на основе моносахаридов связаны с тем, что последние являются ацидофобными термически неустойчивыми веществами, в то время как почти по любому известному в настоящее время методу синтез высокомолекулярных соединений на основе полиолов должен протекать при высокой температуре, а иногда и в присутствии кислых реагентов.

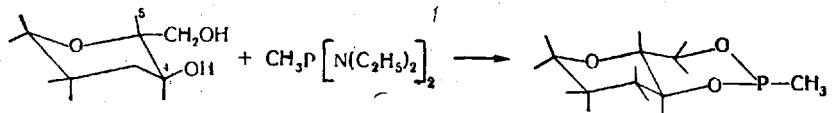
Настоящее исследование посвящено синтезу фосфорсодержащих полимеров из моносахаридов и их производных методом алкоголиза амидов кислот трехвалентного фосфора и превращению их в полифосфаты (фосфонаты) и политиофосфаты (фосфонаты). В качестве углеводной компоненты употреблялся метилглюкозид (МГ)*, а в качестве фосфорилирующих реагентов — тетраэтилдиамид метилфосфинистой кислоты, тетраэтилдиамид этилфосфористой кислоты и гексаэтилтриамид фосфористой кислоты. Реакции алкоголиза и фенолиза амидов фосфористой и фосфинистых кислот, изученные нами ранее [3], протекают при нагревании (100°) и сопровождаются выделением аминов, которые легко удаляются из реакционной массы



Таким способом нам удалось получить из гликолов и ди- и триамидов полифосфиты и полифосфиниты. На основании этих данных можно было допустить, что ди- и триамиды кислот трехвалентного фосфора будут реагировать с глюкозидами с образованием высокомолекулярных соединений. Однако, вследствие наличия в глюкозиде четырех гидроксильных групп, попарно пространственно сближенных, реакция может протекать не только в сторону создания макромолекулы, но и осложняться побочными процессами. Так, при нагревании МГ с тетраэтилдиамидом метилфосфинистой

* Метилглюкозид более удобен в работе, чем глюкоза, и получается с хорошим выходом из последней.

кислоты, взятых в молекулярном соотношении 2 : 1 и 1 : 1 при 100—130°, образуется циклический фосфонит (мол. вес 210—220, вычислено 216)*.



Основной причиной протекания реакции по указанному направлению является конформационная особенность молекулы МГ; экваториальные заместители в положениях 4 и 5 пиранозидного кольца создают благоприятные пространственные условия для замыкания легко образующегося и устойчивого шестичленного фосфинитного цикла [4].

Бициклический фосфинит при термической обработке частично диспропорционирует по способу переэтерификации с образованием олигомерных веществ [5, 6] и молекулярный вес исходного фосфинита увеличивается в несколько раз. Более высокомолекулярные соединения в данном случае получить не удалось. Полимеры не получаются и при длительном нагревании бициклического фосфинита при более высокой температуре (160°); в этом случае частично фосфорилированный МГ, будучи термически малоустойчивым, заметно разлагается. Термической обработке могут подвергаться только продукты фосфорилирования (100—130°) МГ, полученные с использованием относительно больших концентраций фосфорилирующих реагентов, нежели описано выше; при этом образуются высокомолекулярные соединения. Оптимальные результаты ** получаются в том случае, когда реагенты взяты в соотношениях, близких к эквивалентным (см. рис.)***.

Несмотря на то, что при непосредственном фосфорилировании МГ происходит создание межмолекулярных связей, этот процесс протекает значительно медленнее по сравнению с созданием внутрициклических фосфинитных (фосфитных) групп. Совместить описанные выше процессы путем нагревания реакционной смеси сразу при высокой температуре нам не удалось. Хорошие результаты получаются только тогда, когда синтез полимеров проводится в две стадии: первая — фосфорилирование, т. е. образование главным образом низкомолекулярных циклических фосфитов (фосфинитов), обладающих сравнительно высокой термической устойчивостью; вторая — доформирование, т. е. преобразование

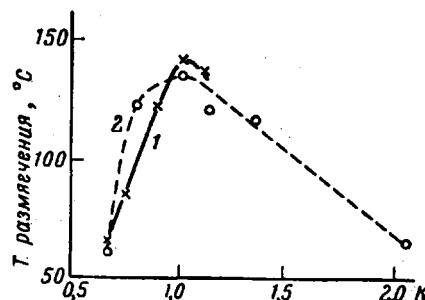


Рис. 1. Изменение температуры размягчения полифосфитов и полифосфинитов в зависимости от соотношения реагентов:

1 — полимеры получены из триамида фосфористой кислоты; 2 — полимеры получены из диамида метилфосфинитовой кислоты.

* Если бы при соотношении реагентов 2 : 1 в реакцию вовлекались в первую очередь первичные гидроксили, то произошло бы связывание двух остатков глюкозы с остатком амида и получился бы бисфосфинит с молекулярным весом 416.

** Синтезированные полимеры в большинстве случаев нерастворимы ни в каких растворителях; поэтому мы не всегда могли сравнивать их свойства путем сопоставления молекулярных весов и вязкостей. Для характеристики полимеров мы могли использовать только температуры размягчения их, имея в виду, что более высокомолекулярным соединениям и соединениям с лучше образованной сетчатой структурой будут соответствовать более высокие температуры размягчения.

*** Соотношения реагентов мы характеризовали величиной $K \cdot K = (4 \cdot n)/(x \cdot m)$, где n — число молей МГ, m — число молей амида, x — количество амидных групп в молекуле амида. Соотношение, когда $K = 1$, мы называем эквивалентным.

циклов в цепи атомов и молекулярные сетки. Вторая стадия протекает при более высокой температуре, чем первая.

При проведении первой стадии синтеза (фосфорилирование) в случае избытка МГ (до соотношения $K = 1$) следует применять растворитель, иначе наблюдается частичное разложение реакционной массы. При больших концентрациях амидов применение растворителя излишне и даже вредно. Так, например, при взаимодействии МГ и тетраэтилдиамида метилфосфинистой кислоты, взятых при молярных соотношениях 1 : 2,25 в присутствии растворителя и без него, получено два полимера с молекулярными весами (определенными по методу светорассеяния [7]), соответственно 321 000 и 528 000.

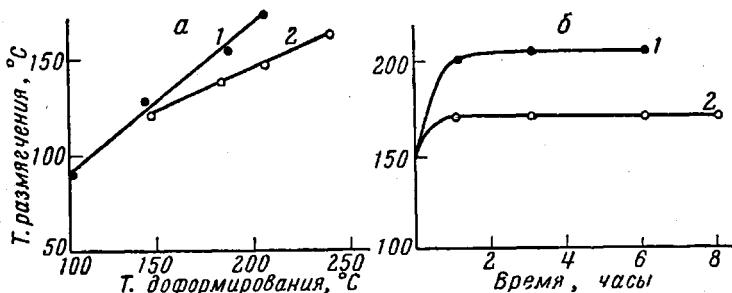


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения полифосфинита:
а — от температуры доформирования; б — от времени реакции

а: 1 — полимеры получены при молекулярном соотношении метилглюкозида и диамида метилфосфинистой кислоты 1 : 1,75; 2 — то же, при молекулярном соотношении 1 : 2,5; б: 1 — полимеры получены при 200°; 2 — то же при 180°

Важным фактором в синтезе полифосфитов (полифосфинитов) на основе МГ является температура доформирования. Оказалось, что температура размягчения полиэфиров находится в прямой линейной зависимости от температуры реакции (см. рис. 2, а). Таким образом, для достижения оптимальных результатов процесс доформирования следует проводить при максимально возможной температуре.

Время реакции влияет на качество полимера только в определенном интервале, который тем больше, чем выше температура доформирования (см. рис. 2, б).

Полученные полифосфиты и полифосфиниты, подобно другим эфирам кислот трехвалентного фосфора, обладают высокой реакционной способностью и могут быть использованы для синтеза других высокомолекулярных соединений, содержащих пятивалентный фосфор. Так полифосфит, полученный из тетраэтилдиамида этилфосфористой кислоты и МГ, окисляется до полифосфата окисью азота при 30—40° [8]. Полученный полифосфат не восстанавливает суреву до каломели, имеет пропорционально меньшее содержание фосфора, чем исходный фосфит, и характеризуется интенсивной полосой поглощения с частотой 1275 см^{-1} в ИК-спектре (см. кривую 2, рис. 3).

Присоединение серы к полифосфиту протекает при нагревании до 130° в течение одного часа. В продуктах присоединения серы содержание фосфора соответствует теоретическому. В ИК-спектре этого вещества обнаружена полоса поглощения с частотой 1275 см^{-1} (см. кривую 3, рис. 3), характерной для фосфороильной группы. Очевидно, в условиях присоединения серы частично имеет место изомеризация, приводящая к образованию соответствующих тиолов [9].

Полученные полифосфиты сравнительно легко вступают в реакцию Арбузова с хлористым бензилом и йодистым этилом, причем во втором случае реакция идет энергичнее. Продукты реакции показывают отрицатель-

ную пробу с суплемой и характеризуются интенсивными полосами поглощения с частотами, близкими к 1275 cm^{-1} (см. кривую 5, рис. 3). При гидролизе полифосфонатов с хорошими выходами выделены соответствующие алкилфосфиновые кислоты, что окончательно доказывает строение данных соединений.

Подобно простейшим кислым и средним эфирам кислот трехвалентного фосфора [10] полифосфиты легко реагируют с сульфенхлоридами с образованием политиолофосфатов. В случае проведения реакции с этилсульфенхлоридом содержание фосфора и серы в продукте реакции такое же, как и в продукте присоединения серы к полифосфиту, однако в ИК-спектре первого соединения (см. кривую 4, рис. 3) обнаружена значительно

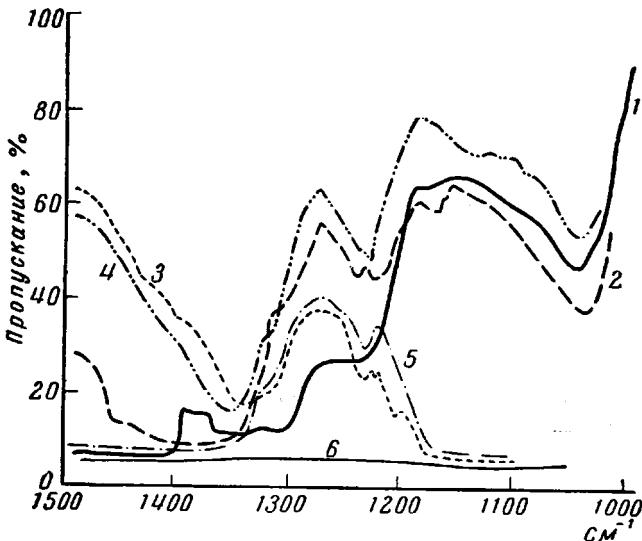


Рис. 3. ИК-спектры полученных полимеров:

1 — исходный полифосфинат; 2 — продукт присоединения серы; 3 — продукт взаимодействия с этилсульфенхлоридом; 4 — продукт взаимодействия с хлористым бензилом; 5 — продукт окисления; 6 — диметилформамид (растворитель)

более интенсивная полоса поглощения, характеризующая фосфороильную группу, чем в спектре второго соединения (см. кривую 3, рис. 3). Синтезированные политиолофосфаты, подобно другим тиолофосфатам [11], по-видимому, будут обладать инсектицидной активностью.

Экспериментальная часть

А л к о г о л и з т е т р аэ т и л д и а м и д а э т и л ф о с ф о р и с т о й к и с л о т ы м е т и л г л ю к о з и д о м. Раствор 0,03 моля метилглюкозида в 0,06 моля тетраэтилдиамида этилфосфористой кислоты нагревают в атмосфере инертного газа 3,5 часа при 130° . Выделившийся диэтиламин (0,11 моля) собирают в приемнике, охлажденном до $-60 \pm -70^\circ$. Реакционную смесь выдерживают 2 часа при той же температуре и давлении 10 мм и давлении 2—3 мм . Полученный полифосфит представляет собой твердое вещество слегка желтого цвета с т. размягч. $\sim 140^\circ$; уд.вязкость 3%-ного раствора в диметилформамиде 0,17. Содержание фосфора 18,56%.

О к и с л е н и е п о л и ф о с ф и т а. Во взвесь 4 г полифосфита * в 7 мл диметилформамида пропускают 8 л окиси азота при 25—30°.

После отгонки растворителя получено вещество, дающее отрицательную пробу на трехвалентный фосфор. Содержание фосфора 16,86%.

П р и с о е д и н е с е р ы к п о л и ф о с ф и т у. К раствору 2,5 г полифосфита в 10 мл диметилформамида прибавляют 0,24 г серы и реакционную смесь нагревают 1 час при 130° . После отгонки раствор и-

* В данном и последующих опытах использовали полифосфит, синтез которого описан в предыдущем опыте.

Таблица 1

**Синтез полифосфитов при взаимодействии метилглюкозида
с гексаэтилтриамидом фосфористой кислоты ***

Молярное соотношение глюкозида к амиду	Температура и длительность реакции, °С (часы)			Т. размягчения, °С
	при 760 мм	при 10 мм	при 2 мм	
1 : 1,25 **	130 (4)	130 (2)	130 (2)	115
1 : 1,25	130 (2) 145 (2,5)	145 (1,5)	145 (2)	140
1 : 1,33	130 (2) 145 (2,5)	145 (1,5)	145 (2)	145
1 : 1,5	130 (2) 145 (2,5)	145 (1,5)	145 (2)	125
1 : 1,75	130 (2) 145 (2,5)	145 (1,5)	145 (2)	85
1 : 2	130 (2) 145 (2,5)	145 (1,5)	145 (2)	65
1 : 2	130 (2) 145 (2,5)	145 (1,5)	150 (2) 180 (4)	75
1 : 2	130 (2) 145 (2,5)	145 (1,5)	150 (2) 200 (2)	Разложение

* Синтез осуществлен аналогично получению полифосфита. ** Растворитель диметилформамид.

Таблица 2

Синтез полифосфинита при взаимодействии метилглюкозида с тетраэтилдиамидом метилфосфинистой кислоты *

Молярное соотношение глюкозида к амиду	Температура и длительность реакции, °С (часы)			Т. размягчения, °С
	при 760 мм	при 10 мм	при 2 мм	
1 : 1 **	100 (2,5)	120 (1)	135 (2,5)	65
1 : 1,5 **	100 (2,5) 140 (2)	140 (2)	145 (2)	118
1 : 1,75 **	100 (2)	100 (2)	140 (2)	90
1 : 1,75 **	100 (2) 140 (2)	140 (2)	140 (2) 145 (1)	120
1 : 1,75 **	100 (2) 140 (2)	140 (1,5)	140 (2) 180 (2)	155
1 : 1,75 **	100 (2) 140 (2)	140 (2)	140 (2) 200 (2)	170
1 : 2,2 **	100 (2,5) 140 (2)	140 (1,5)	145 (2)	140
1 : 2	100 (2,5) 140 (2)	140 (2)	150 (2) 180 (3)	155
1 : 2	100 (2,5) 140 (2)	140 (2)	150 (2) 225 (2)	170
1 : 2,25 **	100 (2,5) 140 (2)	140 (2)	160 (2)	135
1 : 2,25 **	100 (2,5) 160 (2)	160 (1)	180 (2)	160
1 : 2,25 **	120 (6)	120 (1,5)	150 (2)	155 ***
1 : 2,25	120 (6)	120 (1,5)	150 (2) 180 (1)	175
1 : 2,25	120 (6)	120 (1,5)	150 (2) 180 (3)	175
1 : 2,25	120 (6)	120 (1,5)	150 (2) 180 (6)	175
1 : 2,25	120 (6)	120 (1,5)	150 (2) 180 (8)	175
1 : 2,25	120 (6)	120 (1,5)	150 (2) 200 (1)	200
1 : 2,25	120 (6)	120 (1,5)	150 (2) 200 (3)	203
1 : 2,25	120 (6)	120 (1,5)	150 (2) 200 (6)	200
1 : 2,25	120 (6)	120 (1,5)	150 (2) 200 (7)	200
1 : 2,25	120 (6)	120 (1,5)	150 (2)	160 ****
1 : 2,25	120 (5)	120 (1,5)	150 (2) 180 (1)	170
1 : 2,25	120 (5)	120 (1,5)	150 (2) 180 (3)	170
1 : 2,25	120 (5)	120 (1,5)	150 (2) 180 (6)	170
1 : 2,25	120 (5)	120 (1,5)	150 (2) 180 (8)	170
1 : 2,25	100 (6)	100 (1,5)	130 (2) 200 (1)	170
1 : 2,25 **	100 (6)	100 (1,5)	130 (2) 200 (1)	140
1 : 2,5	100 (2) 140 (2)	140 (1,5)	140 (1,5)	125
1 : 2,5	100 (2) 140 (2)	140 (1,5)	140 (1,5) 180 (1)	140
1 : 2,5	100 (2) 140 (2)	140 (1,5)	140 (1,5) 200 (2)	145
1 : 2,5	100 (2) 140 (2)	140 (1,5)	140 (1,5) 225 (1)	155
1 : 13	100 (2) 135 (2)	135 (3)	140 (2)	50

* Синтез осуществлен аналогично получению полифосфита.

** Растворитель — диметилформамид.

*** Молекулярный вес 321 000 (методом светорассеяния) [6].

**** Молекулярный вес 528 000 (методом светорассеяния).

теля получено вещество желтого цвета, дающее отрицательную пробу на трехвалентный фосфор; т. размягч. 75°. Содержание фосфора 14,5%; серы 14,97%.

Взаимодействие полифосфита с этилсульфенхлоридом. К 2,44 г диэтилдисульфида при -30° прибавляют по каплям 2,7 г хлористого сульфурила и отсасывают выделяющийся сернистый газ водоструйным насосом до установления постоянного вакуума. В образовавшийся этилсульфенхлорид прибавляют по каплям раствор 6,6 г полифосфита в 30 мл диметилформамида и реакционную смесь выдерживают 2 часа при 20—25°. После отгонки растворителя получено твердое вещество желтого цвета с т. размягч. 85°, дающее отрицательную пробу на трехвалентный фосфор. Содержание фосфора 14,69%; серы 14,97%.

Реакция полифосфита с хлористым бензилом. В атмосфере инертного газа нагревают при 140—160° 5 часов 5 г полифосфита, 2,2 г хлористого бензила и 15 мл диметилформамида. После отгонки растворителя получено желтое вещество с т. размягч. 55°, дающее отрицательную пробу на трехвалентный фосфор. Содержание фосфора 12,78%. При гидролизе полифосфоната концентрированной соляной кислотой получена бензилфосфиновая кислота с т. пл. 165—166°; по литературным данным [12] т. пл. 166° (табл. 1, 2).

Выводы

1. Синтезированы полифосфиты и полифосфиниты методом алкоголиза амидов кислот трехвалентного фосфора метилглюкозидом.
2. Показано, что процесс синтеза полифосфитов (полифосфинитов) необходимо расчленять на две стадии: фосфорилирование и доформирование.
3. Получены полифосфаты, полифосфонаты и политиофосфаты методом окисления полифосфитов, присоединения серы и алкилирования их.

Поступила в редакцию
1 XI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Чапиго, Хим. пром-сть, 1960, 177.
2. H. Hass, La Sacrae, Belg., 75, 185, 1956.
3. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Т. Н. Лысенко, Ж. общ. химии, 31, 2377, 1961.
4. А. Е. Арбузов, В. М. Зороastrova, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 1779.
5. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 631.
6. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Л. В. Федорчук, Высокомолек. соед., 2, 417, 1960.
7. Б. А. Догадкин, И. Г. Соболев, Коллоидн. ж., 11, 143, 1949.
8. L. R. King, J. D. Dalin, L. Wellma, J. Amer. Chem. Soc., 82, 4792, 1960.
9. G. Hilgetag, G. Schramm, H. Teichman, Prakt. Chem., 8, 73, 1959.
10. К. А. Петров, Г. А. Сокольский, Б. М. Полес, Ж. общ. химии, 26, 3381, 1956.
11. Б. Сондерс, Химия и токсикология органических соединений фосфора и фтора, Изд. ин. лит., 1961.
12. L. Littauer, Ber., 22, 2144, 1889.

PHOSPHORUS-CONTAINING POLYMERS. VI. SYNTHESIS
OF POLYPHOSPHITES AND POLYPHOSPHINITES ON THE BASIS
OF GLUCOSE

K. A. Petrov, E. E. Nifantev, T. N. Lysenko, A. I. Suzansktii

S u m m a r y

With the objective of synthesizing polymers on the basis of products of the wood hydrolysis industry the alcoholysis of di- and triamides of trivalent phosphorus acids by methylglucoside has been investigated. It has been shown that depending upon the reactant ratios and reaction conditions either low molecular phosphorylation products of methylglucoside or polyphosphites and polyphosphinites can form. The best results were obtained with close to equimolar ratios of the reactants (about one amide group per each glucoside hydroxyl). The reaction can be divided into two stages, the first proceeding at 100–130° and the second at 160–200°. The second stage is associated with conversion of the initially formed cyclic esters into branched and three-dimensional polyphosphites (polyphosphinites). The chemical properties of the polyphosphites have been studied. They have been shown, like the low molecular phosphites, to be capable of undergoing oxidation, sulfur addition and Arbuzov alkylation. The structure of the polyphosphates, polyphosphonates and polythiophosphates obtained was proved by chemical and spectral methods.