

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

1964

№ 12

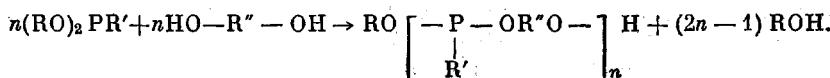
УДК 678.86

СИНТЕЗ ПОЛИФОСФИНОВ РЕАКЦИЕЙ ПОЛИПРЕЭТЕРИФИКАЦИИ *

А. Н. Пудовик, Г. И. Евстафьев

В предыдущих сообщениях нами был описан синтез и свойства дифосфитов [1—6]. Было показано, что на основе дифосфитов, содержащих общий ароматический радикал, могут быть получены полимеры методом арбузовской перегруппировки.

Продолжая исследования в области полифосфитов и полифосфинитов, мы изучили реакции полипреэтерификации диметилового (МФК) и диэтилового эфиров фенилфосфинистой кислоты (ЭФК) и диэтилового эфира этилфосфинистой кислоты (ЭЭК) с некоторыми гликолями, приводящими к образованию полиалкиленгликольфосфинитов



Метод полипреэтерификации был нами ранее успешно использован для получения полиалкиленгликольфосфонатов [7].

Эфиры фенил- и этилфосфинистой кислоты использовали в эквимолярных количествах; скорость реакции поликонденсации контролировали по количеству выделяющегося спирта. Для быстрого и полного удаления паров спирта через реакционную смесь в процессе реакции пропускали с постоянной скоростью ток сухого азота.

Результаты кинетических исследований реакции МФК с диэтиленгликолем представлены на рис. 1. Реакции проводили при 110, 120, 130, 140 и 150°. С повышением температуры возрастает скорость и степень завершенности реакции (*a*). Показано, что зависимость значений $(1-a)^{-1}$ от времени (рис. 2) до 70%-ного превращения выражается прямыми линиями. Это подтверждает, что реакция МФК с диэтиленгликолем является реакцией второго порядка. Константы скорости реакций, проводимых при указанных выше температурах, имеют соответственно следующие значения: $5,56 \cdot 10^{-4}$, $8,68 \cdot 10^{-4}$, $13,89 \cdot 10^{-4}$, $20,00 \cdot 10^{-4}$ и $33,33 \cdot 10^{-4}$.

Зависимость логарифма константы скорости реакции от температуры, как видно из рис. 3, выражается прямой линией, что находится в согласии с уравнением Аррениуса. Энергия активации этой реакции равна $13,420 \pm 860$ ккал/моль.

Исследование влияния природы гликоля на скорость и степень завершенности реакции показало, что реакционная способность гликолей убывает в ряду этиленгликоль — диэтиленгликоль — тетраэтиленгликоль (рис. 4).

* VII сообщение из серии «Полифосфаты».

Ранее нами уже отмечалось, что процесс полипереэтерификации диалкилфосфористых кислот с гликолями, склонными к образованию циклических эфиров фосфористой кислоты, протекает в основном через последнее. В случае гликолей, с которыми образование циклических эфиров затруднено или вообще невозможно, реакции протекают в основном или полностью минуя циклические эфиры.

С целью исследования промежуточных продуктов, образующихся в процессе поликонденсации МФК и диэтиленгликоля, реакционную

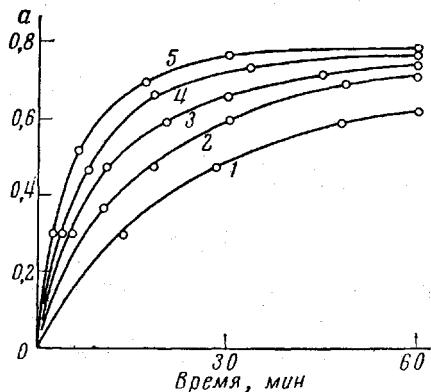


Рис. 1

Рис. 1. Степень завершенности реакции (a) диметилового эфира фенилфосфинистой кислоты с диэтиленгликолем:

1 — 110°; 2 — 120°; 3 — 130°; 4 — 140°; 5 — 150°

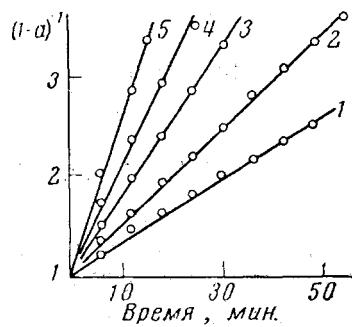


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $(1 - a)^{-1}$ от времени при реакции диметилового эфира фенилфосфинистой кислоты с диэтиленгликолем:

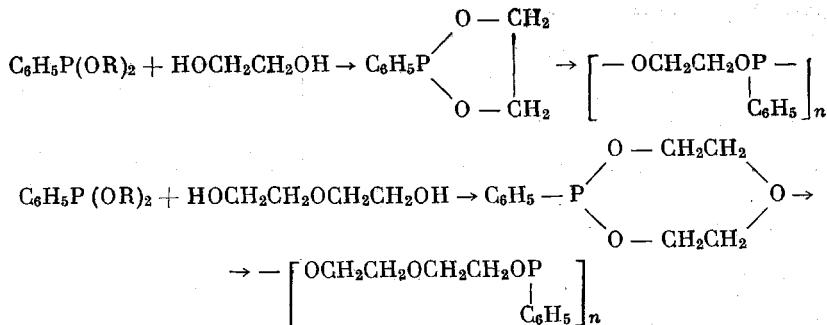
1 — 110°; 2 — 120°; 3 — 130°; 4 — 140°; 5 — 150°

смесь после двухчасового нагревания при 140° перегоняли в вакууме. Исходные продукты выделены не были. С 70%-ным выходом была получена фракция, кипящая в интервале 125—132° / 3 мм, состоящая в основном из диэтиленгликолового эфира фенилфосфинистой кислоты. Остаток представлял собой полизэфир. При повторной разгонке полученной фракции с выходом ~ 15% был получен чистый диэтиленгликоловый эфир фенилфосфинистой кислоты; основная же ее масса перешла в полизэфир, содержащий в среднем ~ 3 остатков исходного эфира. Специальными опытами было показано, что деструкция линейного полизэфира в условиях проведения реакции и при перегонке реакционной смеси не имеет места. При проведении поликонденсации в более жестких условиях (при 170° и 10-часовом нагревании) циклический эфир в реакционной смеси не был обнаружен. Последняя представляла собой прозрачную, очень вязкую массу с $\eta_{уд}^{20} = 0,124$ (2%-ный раствор в диметилформамиде), гаснущую при вынесении из пламени и растворимую в диоксане и диметилформамиде при нагревании. Определение молекулярного веса эбулиоскопическим методом показало, что полизэфир состоит в основном из четырех остатков (мол. вес. 850) исходного циклического эфира. Более высокомолекулярные образцы $\eta_{уд}^{20} = 0,132$ получаются при проведении последней стадии поликонденсации в вакууме.

Аналогичные результаты были получены и при проведении реакции ЭФК с диэтиленгликолем, МФК с этиленгликолем и ЭЭК с диэтиленгликолем. Во всех этих случаях при неглубокой степени превращения образуются циклические эфиры фосфинистых кислот и полизэфиры.

Полученные результаты показывают, что поликонденсация диалкиловых эфиров фенил- и этилфосфинистой кислоты с гликолями алифатического

ряда протекает, по-видимому, в основном или исключительно через циклические эфиры фосфинистой кислоты:



В отличие от полиметиленовых циклических соединений, циклические соединения, содержащие в цикле фосфор и несколько атомов кислорода,

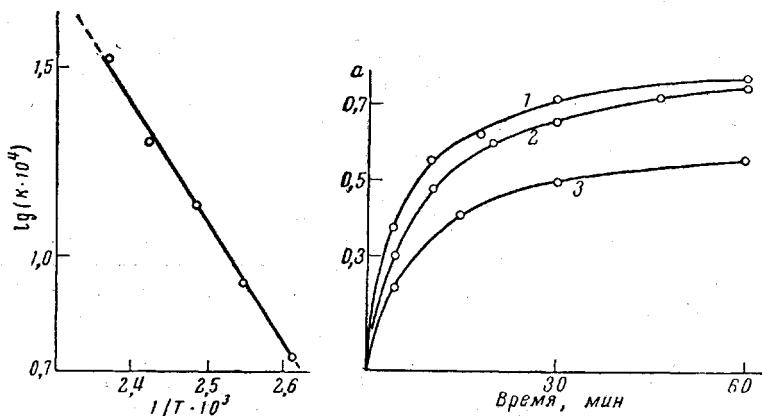


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости реакции диметилового эфира фенилфосфинистой кислоты с диэтиленгликолем от $1/T$

Рис. 4. Степень завершенности реакции (a) диметилового эфира фенилфосфинистой кислоты при 130° с этиленгликолем (1), диэтиленгликолем (2) и тетраэтиленгликолем (3)

легко образуются и являются устойчивыми даже тогда, когда число атомов, составляющих цикл, превышает шесть. Очевидно, и в этих случаях возможно образование устойчивых, мало напряженных конформаций, о чем имеются данные в литературе [8]. В качестве примера можно указать также на диэтиленгликольфосфит, цикл которого состоит из десяти атомов. Этот циклический эфир, содержащий в цикле два атома фосфора, четыре атома кислорода и четыре атома углерода, легко образуется в реакции переэтерификации диэтилфосфористой кислоты этиленгликолем и представляет собой весьма устойчивое соединение [9].

Циклические фосфинистые эфиры обладают характерными свойствами эфиров, содержащих трехвалентный фосфор. Так, например, при нагревании диэтиленгликолевого эфира этилфосфинистой кислоты с серой, с выходом 60% был получен диэтиленгликолевый эфир этилтиофосфиновой кислоты.

Характеристика полученных циклических эфиров представлена в табл. 1, а полиэфиров — в табл. 2.

Таблица 1

Свойства циклических эфиров этил- и фенилфосфинистой кислот

Соединение	Т. кип., °C (мм)	Т. пла., °C	n_D^{20}	α_4^{20}	Выход, %	MR		Содержание P, %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
<chem>C2H5P(OCCOCC)(OCCOCC)OC(=O)C2</chem>	73—74 (12)	—	1,4745	1,1081	63	51,47	52,02	19,11	18,89
<chem>C2H5P(OCCOCC)(OCC)OC(=O)C2</chem>	88—89 (1)	—	1,5789	1,2453	52	44,75	45,65	18,31	18,45
<chem>C2H5P(OCCOCC)(OCCOCC)OC(=O)C2</chem>	109 (0,5)	—	1,5502	1,2027	15	56,51	56,89	14,31	14,61
<chem>C2H5P(OCCOCC)(OCCOCC)OC(=O)SC2</chem>	102—103 (1,5)	65	—	—	60	—	—	15,88	15,81

Таблица 2

Свойства полифосфинитов

Исходные вещества		Температураreakции, °C (время, часы)	n_D^{20} (2%ный раствор в диметилформамиде)	Мол. вес, абзулот склон в бензоле	Растворим в	Свойства	Содержание P, %	
эфир фосфинистой кислоты	гликоль						найдено	вычислено
Диметиловый эфир этилфосфинистой кислоты	Диэтиленгликоль	130 (4)	0,093	450	бензоле, диоксане, диметилформамиде	Вязкая, довольно подвижная жидкость	17,01	17,30
Диэтиловый эфир фенилфосфинистой кислоты	То же	140 (11)	0,125	860	диоксане, диметилформамиде	Очень вязкая прозрачная жидкость, гаснет при вынесении из пламени	13,50	13,87
Диметиловый эфир фенилфосфинистой кислоты	Этиленгликоль	140 (4)	0,110	530	бензоле, диоксане, диметилформамиде	Вязкая прозрачная жидкость	16,78	17,30
То же	Диэтиленгликоль	140 (4)	0,103	640	то же	То же	14,25	14,30
»	То же	170 (10)	0,124	—	диоксане, диметилформамиде	Очень густая вязкая жидкость	14,32	14,61
»	»	170 (40 и 5 при 13 мм)	0,132	—	диметилформамиде	Почти твердая прозрачная масса, гаснет при вынесении из пламени	14,29	14,61
»	Тетраэтиленгликоль	140 (10)	0,120	800	бензоле, диоксане, диметилформамиде	Вязкая жидкость желтого цвета	—	—

Циклические эфиры этил- и фенилфосфинистых кислот при хранении при комнатной температуре довольно быстро полимеризуются. По прошествии двух-трех дней образуются вязкие, прозрачные жидкости с коэффициентом полимеризации 2—3. Коэффициент полимеризации увеличивался до 3—4 при нагревании их в течение нескольких часов при 130—140°. Если нагревание проводить при еще более высокой температуре

в вакууме, то получаются и более высокомолекулярные продукты, плохо или совершенно нерастворимые в бензоле и диоксане. Очистку полиэфиров проводили переосаждением из диоксановых растворов диэтиловым эфиром.

В ИК-спектрах полиэфиров отсутствуют частоты поглощения, характерные для фосфорильной группы; это показывает, что фосфор содержится в них в трехвалентном состоянии. Последнее подтверждается и реакцией с серой. При нагревании переосажденного полидиэтиленгликольфенилфосфинита с молекулярным весом 800 с избытком серы был получен полидиэтиленгликольфенилтиофосфинат. Результаты анализа на содержание в нем фосфора и серы показывают, что присоединение прошло по всем атомам фосфора.

После окончания настоящей работы появилось сообщение Петрова с сотрудниками [10], в котором описывается синтез полифосфитов и полифосфинитов гликолизом амидов трехвалентного фосфора. Авторы считают, что этим методом могут быть получены фосфорсодержащие полиэфиры с более высокими молекулярными весами.

Экспериментальная часть

Методика проведения поликонденсации. В колбу, снабженную юарботером для пропускания азота и колонкой, в которой температура при помощи внешней спирали поддерживалась 77–78°, помещали эквимолекулярные количества гликоля и эфира фосфинистой кислоты. Реакционную колбу погружали в баню со льдом и водой Вуда, температуру в которой посредством контактного термометра и реле поддерживали постоянной.

Образующийся в результате реакции спирт после прохождения через колонку конденсировался в холодильнике и собирался в градуированный приемник. По количеству выделившегося спирта рассчитывали степень завершенности реакции и устанавливали зависимость ее от времени.

Для выделения циклических продуктов из реакционных смесей последние подвергали разгонке в вакууме.

Полиэфиры очищали переосаждением из диоксановых растворов серным эфиром.

Присоединение серы к диэтиленгликольфенилфосфиниту. 10 г полифосфинита, очищенного переосаждением из раствора в диоксане серным эфиром, смешивали с 1,5 г серы и реакционную смесь нагревали до полного растворения серы. Полученный продукт присоединения растворяли в диоксане, осаждали эфиром и сушили в вакууме при 100°. Полидиэтиленгликольфенилтиофосфонат представлял собой вязкую массу бурого цвета; выход 90%.

Найдено, %: P 12,38; S — 12,5%. Вычислено, %: P 12,80; S 12,03.

Присоединение серы к диэтиленгликоловому эфиру утилфосфинистой кислоты. К 10 г диэтиленгликолового эфира этилфосфинистой кислоты, помещенного в колбу с насадкой Вигре, постепенно в токе CO₂ добавляли 2 г размельченной серы. Происходило сильное разогревание реакционной смеси, сопровождавшееся растворением серы. Полученный диэтиленгликоловый эфир этилтиофосфиновой кислоты выделяли разгонкой в вакууме. Получено 7,2 г (60% от теоретич.) с т. кип. 102–103°/1,5 мм, т. пл. 65°.

Найдено, %: P 15,98. Вычислено, %: 15,81.

Выходы

1. В результате реакции полипереэтерификации диалкиловых эфиров фенил- и этилфосфинистых кислот с гликолями были получены полиалкиленгликольфенил- и полиалкиленгликольэтилфосфиниты.

2. Показано, что поликонденсация диалкиловых эфиров фенил- и этилфосфинистых кислот с гликолями алифатического ряда протекает в основном через циклические эфиры фосфинистых кислот.

3. Циклические эфиры фенил- и этилфосфинистых кислот, полиэфиры, содержащие в основной цепи атомы трехвалентного фосфора, в химическом отношении ведут себя аналогично эфирам фосфинистой кислоты. Они

легко присоединяют серу с образованием соответственно циклических эфиров фенил- или этилтиофосфанатов и полиалкиленгликольфенил- или полиалкиленгликольэтилтиофосфонатов.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
29 I 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Ж. общ. химии, 31, 2052, 1961.
2. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Ж. общ. химии, 32, 2005, 1962.
3. Н. А. Мукменева, П. А. Кирпичников, А. Н. Пудовик, Ж. общ. химии, 32, 2193, 1962.
4. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, И. А. Соколова, Г. А. Козлова, Ж. общ. химии, 33, 102, 1963.
5. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Ж. общ. химии, 33, 1816, 1963.
6. Н. А. Мукменева, П. А. Кирпичников, А. Н. Пудовик, Ж. общ. химии, 33, 319, 1963.
7. А. Н. Пудовик, Г. И. Евстафьев, Высокомолек. соед., 5, 886, 1963.
8. Перспективы развития органической химии, Изд. ин. лит., 1959, стр. 83.
9. A. Ostwald, Canad. J. Chem., 37, 1498, 1959.
10. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Р. Г. Гольцева, Л. М. Солнцева, Высокомолек. соед., 5, 1691, 1963.

SYNTHESIS OF POLYPHOSPHINITES BY TRANS-ESTERIFICATION

A. N. Pudovik, G. I. Evstafiev

Summary

Polyalkyleneglycolphenyl- and polyalkyleneglycolethylphosphinites have been obtained by transesterification of dialkyl phenyl- and ethylphosphinites with ethylene glycol. It has been shown that trans-esterification of the above esters with aliphatic glycols proceeds via formation of cyclic esters of phosphinic acids. The physical and chemical properties of the cyclic esters of phenyl- and ethylphosphinous acids and of polyalkyleneglycolphenyl- and polyalkyleneglycolethylphosphinites have been investigated.