

УДК 678.01:54+678.674

**РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ  
К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ ПОЛИЭФИРАМ**

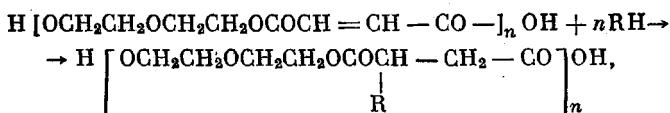
***В. И. Никитина, М. И. Измайлова, А. М. Кургузова,  
А. Н. Шудовик***

Непредельные полиэфиры представляют в настоящее время важную группу гетероцепочных полимеров и широко используются для получения различных сополимеров. Другие реакции непредельных полиэфиров изучены пока еще очень мало. Нами ранее было показано, что двойные связи в непредельных полиэфирах весьма активны в реакциях нуклеофильного присоединения; в присутствии щелочных катализаторов к ним были присоединены некоторые неионные эфиры кислот фосфора [1]. Недавно была также продемонстрирована способность непредельных полиэфиров к реакциям диенового синтеза [2]. Реакции нуклеофильного присоединения к непредельным полиэфирам, кроме теоретического, представляют и определенный практический интерес, так как продукты присоединения (насыщенные полиэфиры) могут быть использованы в качестве пластификаторов полимерных материалов для приготовления лаков, покрытий и др.

Для проведения настоящего исследования нами были использованы полиэфиры, полученные на основе малеинового ангидрида и диэтилентгликоля. Малеиновый ангидрид с небольшим избытком гликоля нагревали в атмосфере азота в присутствии гидрохинона при 120—130° в течение 2 час. Дальнейшее нагревание проводили при 190° (2 часа) или в вакууме при 150—180° и остаточном давлении 10—30 *мм* в течение 3—5 час.

Полученные полиэфиры представляют собой бесцветные вязкие смолы, которые очищали переосаждением из диоксановых растворов эфиром и сушили в вакууме при 100° до постоянного веса. Молекулярный вес полученных таким путем полиэфиров, рассчитанный по кислотному числу, составлял 800—3000.

В первой серии опытов мы изучали присоединение к непредельным эфирам dialкилфосфористых кислот, содержащих в эфирных радикалах от двух до семи углеродных атомов, диэтилфосфонуксусного эфира и диэтилфосфонацетона. Фосфорсодержащие реагенты вводили в реакцию из расчета на присоединение по всем двойным связям. Присоединение проводили в присутствии алкоголятов щелочных металлов. Алкоголяты готовили из тех же спиртов, радикалы которых имелись в эфирных группах присоединяющихся реагентов. Насыщенный раствор алкоголятов медленно прибавляли по каплям к перемешиваемому раствору полиэфира и фосфорсодержащего реагента до тех пор, пока прибавление его вызывало разогревание реакционной смеси. Чем больше молекулярный вес радикалов, входящих в эфирные группы dialкилфосфористых кислот, тем медленнее протекала реакция и требовалось большее количество алкоголята для ее завершения.



где  $\text{R} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PO}$ ;  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PO}$ ;  $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PO}$ ;  $(изо\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PO}$ ;  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O})_2\text{PO}$ ;  $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O})_2\text{PO}$ ;  $\text{CH}_3\text{COCHPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCHPO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .

Реакционные смеси нагревали при 50—70° в течение 30—40 мин., растворяли в диоксане и полиэфир высаживали из раствора прибавлением абсолютного эфира. Операцию переосаждения повторяли дважды, после чего полиэфир освобождали от растворителей в вакууме, сначала при комнатной температуре, а затем при 100°. Продукты присоединения доводили до постоянного веса, затем определяли их растворимость в различных растворителях, способность к горению и проводили анализ на содержание в них фосфора и карбоксильных групп. Все фосфорсодержащие полиэфиры представляют собой вязкие светло-желтые жидкости без запаха. Характеристика полученных фосфорсодержащих полиэфиров представлена в табл. 1.

Таблица 1  
Фосфорсодержащие полиэфиры

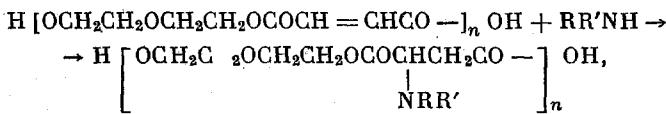
Мол. вес непредельного полиэфира	Соединение, присоединяющееся к непредельному полиэфиру	Молярное соотношение полиэфир : фосфорсодержащее соединение	Содержание Р в продуктах присоединения, %	
			найдено	вычислено
927	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POH}$	1 : 0,6	5,15	9,06
927	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POH}$	1 : 1,3	9,26	9,06
927	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{POH}$	1 : 1,3	8,23	8,80
927	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{POH}$	1 : 1,3	8,41	8,16
645	$(изо\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{POH}$	1 : 1,3	7,90	8,16
645	$(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O})_2\text{POH}$	1 : 1,3	7,01	7,09
645	$(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O})_2\text{POH}$	1 : 1,3	6,43	6,68
645	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P(O)CH}_2\text{COCH}_3$	1 : 1,3	8,55	8,88
927	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P(O)CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	1 : 1,3	7,81	8,18

На примере присоединения диэтилфосфористой кислоты к полидиэтиленгликольфумарату с молекулярным весом 927 было показано, что растворимость продуктов присоединения в воде зависит от количества присоединенной кислоты. Исходный полиэфир не растворим в воде, продукты неполного присоединения частично растворимы, а продукты присоединения по всем двойным связям хорошо растворимы в воде. Характерной особенностью последнего продукта — полидиэтиленгликоль(диэтилфосфон)сукцинат — является его способность к быстрому самозатуханию при вынесении из пламени. С увеличением спиртовых радикалов в присоединяющихся диалкилфосфористых кислотах растворимость в воде продуктов присоединения постепенно уменьшается.

Большинство полученных полиэфиров хорошо растворимо в метиловом спирте, ацетоне, диоксане, хлороформе и не растворимо в эфире.

Было изучено присоединение к полидиэтиленгликольфумаратам аммиака и аминов. В качестве последних были использованы диэтиламин и анилин. Реакции с аминами проводили в присутствии метилата натрия; они могут протекать и в отсутствие катализаторов, но с меньшей скоростью. Реакции с аммиаком проводили в хлороформенном растворе в отсутствие катализатора. Продукты присоединения аммиака и аминов по всем двойным связям полиэфиров представляют собой вязкие смолы, от светло-коричневого до почти черного цвета, частично или полностью растворимые в воде.

Продукты присоединения анилина и диэтиламина растворимы в бензole, диоксане, метаноле, хлороформе и не растворимы в эфире. Продукт присоединения аммиака растворим в воде, метаноле, не растворим в бензole, диоксане, хлороформе и эфире. При взбалтывании с водой все полиэфиры образуют очень устойчивую пену. Очистку полиэфиров проводили пересаждением из диоксанового раствора эфиром



где R и R' = H; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Характеристика продуктов присоединения аммиака и аминов дана в табл. 2.

Таблица 2

Присоединение аммиака и аминов к непредельным полиэфирам

Мол. вес непредельного полиэфира	Соединение, присоединяющееся к полиэфиру	Молярное соотношение полиэфир : амин	Содержание N в продуктах присоединения, %		Примечание
			найдено	вычислено	
894	NH <sub>3</sub>		6,26	6,86	Густая жидкость оранжевого цвета
837	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	1 : 1	4,76	5,40	Вязкая светлая жидкость
894	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	1 : 1,5	4,86	5,40	Вязкая, светло-коричневая жидкость
1518	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	1 : 1	4,95	5,02	Вязкая жидкость бордового цвета
2715	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	1 : 1	4,83	5,02	Вязкая жидкость черного цвета

Были проведены опыты по смешанному присоединению диэтилфосфористой кислоты и диэтиламина, диэтилфосфористой кислоты и аммиака к полидиэтиленгликольфумарату с молекулярным весом 894. Каждый реагент брали в количестве, соответствующем половине имеющихся в полиэфире двойных связей. Как видно из табл. 3, присоединение обоих реагентов прошло с полным использованием двойных связей.

Таблица 3

Смешанные продукты присоединения

Мол. вес непредельного полиэфира	Соединения, присоединяющиеся к полиэфиру	Молярное соотношение полиэфир : диэтилфосфористая кислота : амин	Содержание N в продуктах присоединения, %		Содержание P в продуктах присоединения, %	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено
894	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> POH + NH <sub>3</sub>	1 : 0,5 : 0,5	3,07	3,43	4,71	4,53
894	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> POH + (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	1 : 0,5 : 0,5	2,55	2,70	4,32	4,53

Смешанные продукты присоединения представляют собой вязкие жидкости, светло-коричневого цвета, растворимые в воде, ацетоне, метаноле, хлороформе, диоксане, частично растворимые в бензоле и нерастворимые в эфире и гептане. Из других нуклеофильных реагентов нами было осуществлено присоединение к полидиэтиленгликольфумаратам ацетоуксусного, малонового и циануксусного эфиров. Присоединение проводили в присутствии этилата натрия; реакции сопровождались тепловым эффектом. Были получены продукты присоединения как по части двойных связей, так и по всем двойным связям. Продукты присоединения представляют

собой вязкие жидкости светло-желтого цвета, нерастворимые в воде. Они обладают очень малой летучестью и хорошей совместимостью с различными полимерами. В заключение мы показали, что к непредельным полиэфирам могут быть присоединены и электрофильные реагенты, в частности хлор. При пропускании хлора в охлажденный хлороформенный раствор полидиэтиленгликольфумарата с молекулярным весом 894 до рассчитанного привеса (на все двойные связи) был получен продукт присоединения, по анализу на содержание хлора (найдено 26,89% Cl, вычислено 27,62% Cl) соответствующий полидиэтиленгликольдихлорсукцинату. Продукт представляет собой вязкую, почти бесцветную жидкость, нерастворимую в воде, бензоле, эфире, растворимую в ацетоне, хлороформе, диоксане, метаноле.

### Выводы

1. Показано, что dialkylphosphorous acids, diethylphosphonacetic ester, diethylphosphonacetone, ammonia and amines and of malonic, acetoacetic and cyanoacetic esters can add to polydiethyleneglycolfumarate in the presence of alkali metal alcohohlates. Изучены свойства полученных продуктов присоединения.

2. В результате присоединения хлора к полидиэтиленгликольфумарату получен полидиэтиленгликольдихлорсукцинат.

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

Поступила в редакцию  
29 I 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Пудовик, Г. И. Евстафьев, Р. А. Черкасов, Докл. АН СССР, 145, 344, 1962.
2. H. Batzger, H. Reblin, Makromolek. Chem., 44—46, 179, 1961.

### NUCLEOPHILIC ADDITION TO UNSATURATED POLYESTERS

*V. I. Nikitina, M. I. Izmailova, A. M. Kurguzova,  
A. N. Pudovik*

#### Summary

The addition of a number of nucleophilic reagents, dialkylphosphorous acids, diethylphosphonacetic ester, diethylphosphonacetone, ammonia and amines and of malonic, acetoacetic and cyanoacetic esters has been carried out. It has been shown that these reagents can add to polydiethyleneglycolfumarate in the presence of alkali metal alcohohlates. The properties of the resultant products have been investigated.