ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том VI 1964 № 5

УДК 541.64+678.84+678.86.183+678.86.623

ПОЛИМЕРЫ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ГЛАВНЫМИ ЦЕПЯМИ МОЛЕКУЛ. СИНТЕЗ ПОЛИОРГАНОФОСФОРАЛЮМОКСАНОВ

А. А. Жданов, К. А. Андрианов, А. А. Казакова, Т. С. Бакшеева

В последнее время опубликован ряд работ по синтезу полимеров, цепи молекул которых построены из чередующихся атомов алюминия, кислорода и фосфора. Так, например, политриэтилсилоксиалюмофосфаты были получены [1, 2] при реакции *трис*-(триэтилсилокси)алюминия с триэтилсилоксифосфиновой кислотой или *трис*-(триэтилсилил)фосфатом. В литературе описаны также полимеры, содержащие главные цепи молекул, построенные из чередующихся атомов алюминия и кислорода и имеющие фосфорорганические обрамляющие группы, как например, полиметилбутоксифосфиналюмоксаны [3]. Рядом исследователей изучена реакция синтеза некоторых органических соединений алюминия, содержащих фосфорорганические заместители [4], описан также синтез полифеноксиметилфосфиноксиалюмоксанов [5] и полиорганосилоксифосфоралюмоксанов [6], получаемых при взаимодействии *трис*-(триэтилсилокси)алюминия с метил- и винилфосфиновыми кислотами.

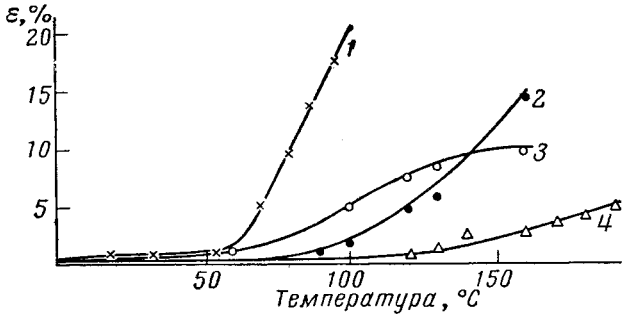
Для нас представляло интерес исследовать взаимодействие алкоголятов алюминия с хлорангидридом метилфосфиновой кислоты, а также с диэтиловым, дибутиловым и дифениловым эфиром метилфосфиновой кислоты.

Из литературных данных [3, 5] известно, что бутилат алюминия реагирует с хлорангидридами метилбутоксифосфиновой кислоты или метилфеноксифосфиновой кислоты с выделением хлористого бутила. По нашим наблюдениям, при взаимодействии одного моля хлорангидрида метилфосфиновой кислоты с бутилатом алюминия реакция протекает по схеме:

$$n\mathrm{CH_3POCl_2} + n\mathrm{Al(OC_4H_9)_3} \rightarrow \mathrm{Cl}\left[\begin{array}{c} \mathrm{O} \\ \| \\ -\mathrm{P}-\mathrm{O}-\mathrm{Al}-\mathrm{O}- \\ | \quad\quad | \\ \mathrm{CH_3} \quad \mathrm{OC_4H_9} \end{array}\right]_n -\mathrm{C_4H_9} + (2n-1)\,\mathrm{C_4H_9Cl}.$$

Эту реакцию мы проводили в ксилоле при 120—130°. Выделяющийся в процессе реакции хлористый бутил отгонялся из реакционной среды. Количество образовавшегося хлористого бутила (примерно 50% от теоретического) и данные анализа продуктов реакции на содержание хлора показывают, что этот процесс приводит к образованию сравнительно низкомолекулярных продуктов, представляющих собой в основном димеры или тримеры. При исследовании термомеханических свойств полученного продукта (см. рисунок, кривая *1*) было показано, что он имеет температуру

стеклования (T_c) в области 60—70°. Определение молекулярного веса этого продукта изопиестическим методом дало величину молекулярного веса 5200. Эти данные можно объяснить тем, что при реакции бутилата алюминия с хлорангидридом метилфосфиновой кислоты, наряду с низко-



Термомеханические кривые:

1, 3 — полибутоксиалюмометилфосфинат; *2, 4* — полиэтоксиалюмометилфосфинат

молекулярными димерами и тримерами, образующимися с выделением хлористого бутила, получаются также соединения, содержащие атом хлора у алюминия по следующей схеме реакции:

$$Al(OC_4H_9)_3 + CH_3POCl_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_4H_9OAl(OC_4H_9)-O-P(O)(CH_3)-Cl + C_4H_9Cl \rightarrow C_4H_9OAl(Cl)-O-P(O)(CH_3)OC_4H_9.$$

Образующиеся вещества, содержащие концевые бутоксигруппы, способны далее конденсироваться с выделением дибутилового эфира и образованием полимеров с более высоким молекулярным весом по реакции:

$$C_4H_9OAl(Cl)-O-P(O)(CH_3)OC_4H_9 + H_9C_4OAl(OC_4H_9)-O-P(O)(CH_3)OC_4H_9 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_4H_9OAl(Cl)-O-\left[-P(O)(CH_3)-O-Al(Cl)-O-\right]_n-P(O)(CH_3)OC_4H_9 + (C_4H_9)_2O.$$

Полученные полимеры, как показывает элементарный анализ, содержат значительное количество хлора, которое не может быть объяснено только присутствием хлора в концевых группах.

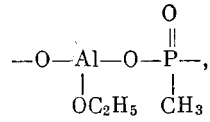
С целью изучения реакции образования полиорганофосфоралюмоксанов мы исследовали взаимодействие алкоголятов алюминия с алкильными и арильными эфирами метилфосфиновой кислоты.

При реакции этилата алюминия с диэтиловым эфиром метилфосфиновой кислоты происходит выделение диэтилового эфира и образование растворимого полимера по реакции

$$Al(OC_2H_5)_3 + CH_3PO(OC_2H_5)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_2H_5\left[-O-Al(OC_2H_5)-O-P(O)(CH_3)-\right]_n OC_2H_5 + (C_2H_5)_2O.$$

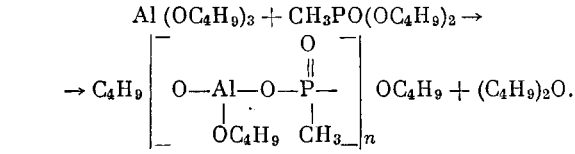
Элементарный анализ продуктов, образующихся в начальной стадии реакции, точно соответствует предполагаемой схеме процесса при $n = 1$. При дальнейшей поликонденсации образуются более высокомолекулярные продукты с элементарным звеном



которые в начальной стадии реакции плавятся и растворяются в органических растворителях, а при дальнейшей поликонденсации постепенно теряют способность плавиться.

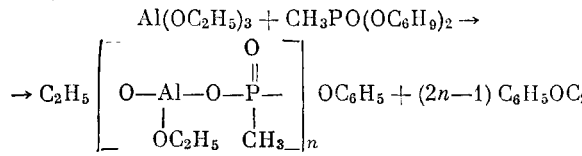
На рисунке (кривая *2*) приведена термомеханическая кривая для полиэтоксиалюмометилфосфината в начальной стадии поликонденсации. Из термомеханической кривой видно, что полимер имеет T_c 90—100° и в этой стадии способен растворяться в органических растворителях.

При поликонденсации бутилата алюминия с дибутиловым эфиром метилфосфиновой кислоты реакция протекает аналогично, с образованием полимерных продуктов, по следующей схеме:



Элементарный анализ продуктов поликонденсации показывает, что среднее значение n в образующемся полимере составляет 4—6. В начальной стадии реакции эти полимеры также плавятся и растворяются в органических растворителях (в этиловом и бутиловом спиртах). При дальнейшей поликонденсации полимеры постепенно теряют растворимость в органических растворителях, но сохраняют способность плавиться.

Для доказательства образования в процессе реакции гетерополимерной цепи, построенной из чередующихся атомов алюминия, кислорода и фосфора, нами исследовалась реакция поликонденсации этилата алюминия с дифениловым эфиром метилфосфиновой кислоты. В этой реакции, наряду с полиэтоксиалюмометилфосфинатом, в качестве побочного продукта был выделен и идентифицирован этилфениловый эфир (фенетол). Образования дифенилового эфира или дибутилового эфира в исследованных нами условиях не наблюдалось. Эти данные указывают на то, что при взаимодействии бутилата или этилата алюминия с эфирами метилфосфиновой кислоты протекает реакция поликонденсации с образованием гетерополимера, имеющего в полимерной цепи группировку Al — O — P, как это следует из уравнения реакции



На рисунке приведены термомеханические кривые для полибутоксиалюмометилфосфината (кривая *3*) и полиэтоксиалюмометилфосфината (кривая *4*), полученного при поликонденсации этилата алюминия с дифениловым эфиром метилфосфиновой кислоты. При сопоставлении термомеханических данных можно видеть, что полиэтоксиалюмометилфосфинат (полученный из этилата алюминия и диэтилового эфира метилфосфиновой кислоты) в начальной стадии поликонденсации имеет T_c 90—100°, а при более глубокой степени поликонденсации его T_c (кривая *4*) возрастает до 130—150°. Полибутоксиалюмометилфосфинат при аналогичной степени

поликонденсации имеет более низкую T_c, порядка 60—80°. Это объясняется тем, что бутоксильные группы, находящиеся у атома алюминия, в отличие от этоксильных групп создают пространственные затруднения, препятствуют плотной упаковке цепей и снижают силы ассоциативного взаимодействия между молекулами, что приводит к понижению T_c.

Экспериментальная часть

Этилат и бутилат алюминия были получены по обычной методике [7]. Диэтиловый, дибутиловый и дифениловый эфиры метилфосфиновой кислоты были получены этерификацией хлорангидридов метилфосфиновой кислоты соответствующими спиртами или фенолом в присутствии диэтиланилина в качестве акцептора хлористого водорода. Для работы использовали свежеперегнанные продукты со следующими характеристиками.

$CH_3PO(OC_2H_5)_2$: т. кип. 58—62°/2 *мм*;
Найдено, %: C 40,01; 39,83; H 8,54; 8,71; P 20,76; 20,84.
Вычислено, %: C 39,47; H 8,61; P 20,37.

$CH_3PO(OC_4H_9)_2$: т. кип. 100—104°/3 *мм*;
Найдено, %: C 52,12; 52,27; H 10,10; 10,23; P 14,71; 14,43.
Вычислено, %: C 51,91; H 10,16; P 14,88.

$CH_3PO(OC_6H_5)_2$: т. кип. 188—194°/10 *мм*;
Найдено, %: C 62,31; 62,76; H 5,23; 5,39; P 12,91; 12,76.
Вычислено, %: C 62,90; H 5,28; P 12,48.

Реакция бутилата алюминия с хлорангидридом метилфосфиновой кислоты. В реакционную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, загрузили 45,3 *г* (0,34 моля) бутилата алюминия в виде раствора в ксилоле и добавляли по каплям при перемешивании раствор 84 *г* (0,34 моля) хлорангидрида метилфосфиновой кислоты в ксилоле. Общее количество ксилола составляло 350 *мл*. Смесь нагревали 3 часа при перемешивании при 120°, затем отогнали растворитель вместе с выделившимся хлористым бутилом и из дистиллата фракционированием выделили хлористый бутил. Количество выделенного хлористого бутила составило 42,7% от теоретич. Полученный твердый полимер нагревали еще 2 часа при 150° и сушили в вакууме до постоянного веса при 100°. Получено 87 *г* полимера.

Найдено, %: C 30,45; 30,35; H 6,72; 6,70; P 10,90; 11,31; Al 10,05; 10,37; Cl 11,58; 11,41.

Реакция этилата алюминия с диэтиловым эфиром метилфосфиновой кислоты. В реакционную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, загрузили 81 *г* (0,5 моля) этилата алюминия и после расплавления добавили по каплям при перемешивании 76 *г* (0,5 моля) диэтилового эфира метилфосфиновой кислоты. Смесь перемешивали при 100—110°, собирая отгоняющийся диэтиловый эфир в приемник, охлаждаемый твердой углекислотой. После нагревания в течение 15 час. было собрано 34,9 *г* диэтилового эфира (47,2% от теоретич.), который был идентифицирован по коэффициенту преломления и температуре кипения. Полученный твердый полимер (120 *г*) сушили в вакууме до постоянного веса при 100°.

Найдено, %: C 34,61; 34,90; H 7,57; 7,69; P 11,76; 11,71; Al 11,31; 11,74.
$C_7H_{18}O_5AlP$. Вычислено, %: C 35,00; H 7,55; P 12,90; Al 11,24.

Реакция бутилата алюминия с дибутиловым эфиром метилфосфиновой кислоты. В реакционную колбу прибора загрузили 123 *г* (0,5 моля) бутилата алюминия и 104 *г* (0,5 моля) дибутилового эфира метилфосфиновой кислоты. Смесь нагревали 15 час. при 150—180° с обратным холодильником, а затем отгоняли выделившийся дибутиловый эфир, постепенно повышая температуру реакционной смеси до 180—200°. Последние остатки дибутилового эфира удаляли вакуумированием в течение 5 час. при 190°. Общее время нагревания смеси составляло 30 час. Количество собранного дибутилового эфира составило 75 *г* (57,6% от теоретич.). В результате реакции был получен твердый прозрачный полимер (148 *г*) с т. размягч. 60—80°.

Найдено, %: C 36,26; 36,28; H 6,98; 6,46; P 14,43; 14,74; Al 11,40; 10,87.
$C_{33}H_{78}O_{21}Al_5P_5$. Вычислено, %: C 36,00; H 7,14; P 14,08; Al 12,26.

Реакция этилата алюминия с дифениловым эфиром метилфосфиновой кислоты. Смесь 81 *г* (0,5 моля) этилата алюминия и 124 *г* (0,5 моля) дифенилового эфира метилфосфиновой кислоты нагревали 40 час. с обратным холодильником при 180—190°, а затем отгоняли выделившийся фенетол, постепенно повышая температуру реакционной смеси до 210—220°. Для полного удаления фенетола реакционную смесь нагревали 10 час. в вакууме при 210°. Количество собранного фенетола составило 88,2 *г* (72,3% от теоретич.). Собранный фенетол был идентифицирован по коэффициенту преломления (найдено n_D^{20} 1,5098; по литературным данным n_D^{20} 1,5084) и по температуре кипения (172°). Дибутилового и дифенилового эфира в отогнанных продуктах реакции обнаружено не было. В остатке был получен прозрачный желтоватый полимер (115 *г*) с т. размягч. 145—150°.

$C_{11}H_{18}O_5AlP$. Найдено, %: C 33,17; 33,51; H 5,76; 5,93; P 13,95; 14,37; Al 12,46; 12,10.
Вычислено, %: C 32,91; H 5,52; P 14,98; Al 13,05.

Выводы

Исследована реакция поликонденсации бутилата и этилата алюминия с дибутиловым, диэтиловым и дифениловым эфирами метилфосфиновой кислоты. Показано, что при этой реакции происходит выделение простых эфиров и образование полимеров с неорганической цепью, содержащей последовательно связанные атомы алюминия, кислорода и фосфора.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 VII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, А. А. Казакова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 466.
2. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, А. А. Казакова, Ж. общ. химии, **29**, 1281, 1959.
3. К. А. Андрианов, В. М. Новиков, Высокомолек. соед., **1**, 1930, 1959.
4. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, А. А. Жданов, А. Г. Шапатин, Ж. общ. химии, **31**, 224, 1961.
5. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, А. А. Казакова, А. Н. Иванов, Ж. общ. химии, **31**, 228, 1961.
6. К. А. Андрианов, А. А. Казакова, Пласт. массы, 1963, № 3, 24.
7. Синтезы органических препаратов, Сб. 2, Изд. ин. лит., 1949, стр. 486.

POLYMERS WITH INORGANIC BACKBONES. THE SYNTHESIS OF POLYORGANOPHOSPHORALUMOXANES

A. A. Zhdanov, K. A. Andrianov, A. A. Kazakova, T. S. Baksheeva

Summary

The polycondensation of aluminum butylate with dibutyl, diethyl and diphenyl methylphosphinates has been investigated. It has been shown that this reaction affords ethers and polymers with inorganic molecular backbone, containing, consecutively aluminum, oxygen and phosphorus atoms.