

УДК 541.64+678.86.18

СИНТЕЗ СРЕДНИХ ПОЛИФОСФАТОВ И АМИДОФОСФАТОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИФОСФИТОВ *

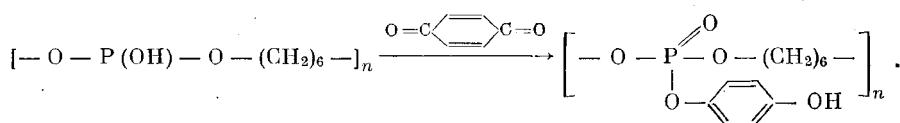
К. А. Петров, Э. Е. Нибантьев, Р. Г. Гольцова

Ранее нами описан синтез липсийных полиалкиленфосфитов — почти неизвестного класса фосфорсодержащих полимеров, и начато изучение свойств этих соединений [1, 2]. Настоящая работа посвящена выявлению вопроса о характере реакционной способности кислых фосфитных групп, входящих в цепь высокомолекулярного соединения. Для осуществления поставленной задачи мы провели ряд химических превращений с полигексаметиленфосфитом (молекулярный вес 30 000), приводящих к полиалкиленфосфатам и полиалкиленамидофосфатам.

Средние полиалкиленфосфаты получали тремя способами. По первому способу их синтезировали хлорированием полиалкиленфосфитов до полиалкиленхлорфосфатов (неизвестных ранее соединений) с последующей этерификацией образующихся продуктов спиртами. Хлорирование полифосфитов проводили в условиях, близких к условиям хлорирования простейших диалкилфосфитов. Отмеченное обстоятельство указывает на высокую реакционную способность изучаемых соединений. На это также указывает и полнота прохождения реакции, что следует из данных элементарного анализа выделенных полимерных хлорангидридов. Высокая реакционная способность полиалкиленхлорфосфатов связана с их неустойчивостью. При продолжительном хранении или нагревании этих веществ изменяются физические свойства, в частности растворимость, что, очевидно, связано с деструкцией, осуществляющейся по механизмам диспропорционирования и диалкилирования эфирохлорангидридов.

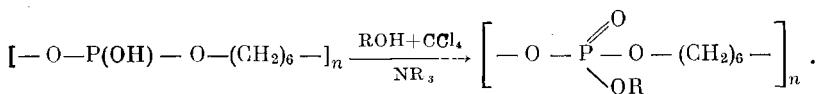
Полиалкиленхлорфосфаты превращали в средние полифосфаты одновременным добавлением спирта и триэтиламина к свежеприготовленной эмульсии хлорфосфата в соответствующем растворителе. Чистые полифосфаты были выделены после промывки реакционной смеси водой и удаления растворителя в вакууме. Рассмотренный способ оказался пригодным и для синтеза полиарилалкиленфосфатов. Однако в этом случае реакция полиалкиленхлорфосфатов с фенолом идет менее энергично.

По второму способу полиарилалкиленфосфаты получали взаимодействием полифосфитов с *n*-хиноном в присутствии метилата натрия [3, 4]:



* XI сообщение из серии «Фосфорсодержащие полимеры».

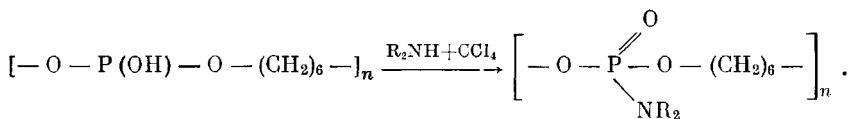
Удобным способом синтеза полифосфатов оказался третий метод, заключающийся во взаимодействии полиалкиленфосфитов со спиртами в присутствии четыреххлористого углерода и третичного амина [5]:



В случае использования в реакции вместо одноатомного спирта соответствующего количества гликоля происходит спшивание полифосфитных цепей. Рассматриваемая реакция может быть использована и для получения разнообразных функциональных производных полифосфатов, которые нельзя получить другими способами. Так, при употреблении диэтиламиноэтанола и этиленциангидрина мы получили полифосфаты, содержащие диэтиламино- и циангруппы. Полифосфаты, полученные из одноатомных спиртов, являются слегка окрашенными эластичными веществами, растворимыми в спирте и диметилформамиде. Полифосфаты, полученные из гликолов, не растворяются в воде и органических растворителях и разлагаются при нагревании, не размягчаясь, что указывает на их сетчатую структуру.

Полиалкиленфосфаты, полученные данным способом и на основе полимерных хлорангидридов, обладают молекулярным весом, более низким, нежели молекулярный вес исходных полиалкиленфосфитов: полигексаметиленэтилфосфат имеет молекулярный вес 12 000 и полигексаметиленбутилфосфат — 15 000*. Очевидно, в условиях реакции полиэфирная цепь частично разрушается под действием таких реагентов, как хлористый водород, триэтиламин и т. д.

В результате взаимодействия полифосфитов со вторичными или первичными аминами и CCl_4 образуются полиалкиленамидофосфаты:



При использовании вычисленных количеств диаминов можно синтезировать полиалкиленамидофосфаты сетчатого строения. Используя в данной реакции замещенные амины, можно синтезировать полiamидофосфаты с функциональными группами в амидном радикале. Следует отметить, что в последнем случае многие реакции идут сравнительно вяло, как и при синтезе замещенных полифосфатов. Так, при взаимодействии полигексаметиленфосфита с *n*-аминобензойной кислотой нам удалось ввести в реакцию только ~60% фосфитных групп, что связано, по-видимому, с низкой основностью аминогруппы взятого в реакцию соединения. Свойства полученных полiamидофосфатов напоминают свойства соответствующих полифосфатов. Молекулярный вес полигексаметилендибутиламидафосфата (18 000) несколько выше, нежели у подобных полифосфатов.

Таким образом, в настоящей работе показано, что полиалкиленфосфиты обладают высокой реакционной способностью и могут быть превращены в средние полиалкил(арил)алкиленфосфаты и амидофосфаты. Полифосфаты и полiamидофосфаты с атомом фосфора в основной цепи являются почти не изученными соединениями; имеется только одно сообщение о синтезе линейных полифосфатов [6], в котором приводятся данные о их получения с худшими результатами, нежели в настоящей работе.

Синтезированные нами соединения могут найти применение в качестве ионообменных смол и других материалов.

* Молекулярный вес определяли методом светорассеяния в диметилформамиде (ДМФА).

Экспериментальная часть

Полигексаметиленхлорфосфат. Через взвесь 3,4 г полигексаметиленфосфита (ПГМФ) в 5 мл CCl_4 пропускают сухой хлор при 5–7° до появления устойчивой зеленой окраски. Затем при 20°/20 мм отгоняют растворитель и выдерживают полимер при 60°/10 мм 1 час и при 60°/3 мм 0,5 часа. Получено 4 г (~100% от теоретич.) полигексаметиленхлорфосфата — светлоокрашенной эластичной массы, не растворимой в обычных органических растворителях; разлагается при хранении.

Найдено, % : Р 15,23; 15,17; Cl 17,90; 17,55.
 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{PCl}$. Вычислено, %* : Р 15,61; Cl 19,05.

Аналогично получают поли-3-оксаамиленхлорфосфат, который по своим свойствам подобен полигексаметиленхлорфосфату.

Найдено, % : Р 16,60; 16,49; Cl 19,61; 18,94.
 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{PCl}$. Вычислено, % : Р 16,62; Cl 19,05.

Полигексаметиленэтилфосфат. 2,57 г ПГМФ хлорируют способом, описанным выше. По окончании пропускания хлора массу выдерживают при 20°/30 мм 30 мин., следя за тем, чтобы не происходило отгонки растворителя, а затем добавляют одновременно по каплям 0,72 г абсолютного этанола и 1,85 г триэтиламина в течение 10 мин. Реакционную смесь нагревают при перемешивании при 50° 1 час, после чего обрабатывают 40 мл хлороформа, оставляют на сутки для набухания, промывают водой до отрицательной реакции на ион хлора и удаляют в вакууме растворитель. Остаток выдерживают при 50°/5 мм. Получено 2,5 г (71,5% от теоретич.) этилового эфира полигексаметиленфосфорной кислоты — белого эластичного вещества, не растворимого в воде, углеводородах, хлороформе, растворимого в диметилформамиде. Молекулярный вес 12 300 (определен методом светорассеяния в диметилформамиде); $\eta_{\text{уд}}$ 1%-ного раствора в ДМФА 0,18.

Найдено, % : Р 14,62; 16,16. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_4\text{P}$. Вычислено, % : Р 14,88.

n-Оксифениловый эфир полигексаметиленфосфорной кислоты. К раствору 1,34 г ПГМФ и 0,02 г метилата натрия в 4 мл тетрагидрофурана присыпают постепенно 0,89 г n-хинона и смесь оставляют на 2 суток при 20°, после чего кипятят на водяной бане 1,5 часа, удаляют растворитель, продукт выдерживают при 100°/20 мм и при 140–150°/3 мм по 0,5 часа. Получено 2,14 г (96,0% от теоретич.) n-оксифенилового эфира полигексаметиленфосфорной кислоты — темноокрашенного твердого продукта, растворимого в спирте, ДМФА, тетрагидрофуране и частично в ацетоне и диоксане; $\eta_{\text{уд}}$ 1%-ного раствора в спирте 0,064.

Найдено, % : Р 11,40; 11,57. $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{P}$. Вычислено, % : Р 11,40.

Полигексаметиленбутилфосфат. К эмульсии 2,1 г ПГМФ в 18 мл CCl_4 прибавляют раствор 0,95 г бутанола и 1,3 г триэтиламина в 2 мл CCl_4 . Смесь оставляют на ночь, а затем, после набухания в 20 мл хлороформа в течение суток, промывают водой до отсутствия ионов хлора, удаляют растворитель и выдерживают при 100°/15 мм и при 100°/1 мм по 0,5 часа. Получено 1,93 г (64,0% от теоретич.) бутилового эфира полигексаметиленфосфорной кислоты — светлого эластичного полимера, не растворимого в воде и обычных органических растворителях, хорошо набухающего в спирте, диоксане и диметилформамиде; температура разложения 280–290°. Молекулярный вес 15100; $\eta_{\text{уд}}$ 1%-ного раствора в ДМФА 0,24.

Найдено, % : Р 13,18; 13,30. $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$. Вычислено, % : Р 13,1.

Средний полигексаметиленфосфат. Аналогично описанному выше, из 1,63 г ПГМФ в 15 мл CCl_4 , 0,59 г гександиола и 1,1 г триэтиламина в 6 мл того же растворителя получено 1,4 г (63,0% от теоретич.) среднего полигексаметиленфосфата — бесцветного эластичного полимера, не растворимого в обычных органических растворителях и воде; температура разложения 290–300°.

Найдено, % : Р 14,10; 14,21. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_4\text{P}$. Вычислено, % : Р 14,00.

β -Цианэтиловый эфир полигексаметиленфосфорной кислоты. К эмульсии 3,13 г ПГМФ в 10 мл CCl_4 добавляют смесь 1,36 г этиленциангидрина, 1,93 г триэтиламина и 10 мл CCl_4 ; смесь оставляют на ночь, затем кипятят на

* В данном и последующих случаях расчет теоретического содержания элементов производили для одного основного звена полимерной цепи.

водяной бане 1,3 часа, вновь оставляют на ночь и после набухания в 20 мл хлорформа в течение суток промывают водой до отрицательной реакции на ион хлора. Растворитель удаляют, а остаток выдерживают при 100°/200 мм и при 100°/2 мм по 0,5 часа. Получено 2,65 г β-цианетилового эфира полигексаметиленфосфорной кислоты — бесцветного эластичного полимера, не растворимого в органических растворителях и воде; температура разложения 320—325°.

Найдено, % : Р 14,65; 16,48; N 2,21; 1,81. Вычислено, % : Р 16,99; N 2,00*

β-Диэтиламиноэтиловый эфир полигексаметиленфосфорной кислоты. Подобно описанному выше, из 2,81 г ПГМФ в 10 мл ССl₄ и раствора 2,0 г диэтиламиноэтанола и 1,74 г триэтиламина в 5 мл того же растворителя получено 2,1 г β-диэтиламиноэтилового эфира полигексаметиленфосфорной кислоты — слегка окрашенного, почти твердого, мало эластичного продукта, не растворимого в обычных органических растворителях и воде; температура разложения 310—315°.

Найдено, % : Р 13,79, 13,70; N 3,45; 3,43.
Вычислено, % : Р 13,73; N 3,45**.

Дибутиламид полигексаметиленфосфорной кислоты. К смеси 1,74 г ПГМФ и 20 мл ССl₄ добавляют 3,0 г дибутиламина; смесь оставляют на ночь, промывают водой до отрицательной реакции на ион хлора и, отогрев растворитель, выдерживают по 0,5 часа при 100°/20 мм и 100°/2 мм. Получено 1,0 г (33% от теоретич.) дибутиламида полигексаметиленфосфорной кислоты — светлоокрашенного эластичного полимера, растворяющегося в ДМФА, хорошо набухающего в этаноле; температура разложения 130—140°, молекулярный вес 18 200.

Найдено, % : Р 10,21; 10,14; N 4,35; 4,48.
C₁₄H₃₃O₃PN. Вычислено, % : Р 10,60; N 4,81.

Сетчатый амид полигексаметиленфосфорной кислоты на основе гексаметилендиамина. К эмульсии 1,62 г ПГМФ в 15 мл ССl₄ добавляют 0,58 г гексаметилендиамина и 1,1 г триэтиламина в 6 мл ССl₄. Смесь оставляют на ночь, затем обрабатывают подобно описанному выше. Получают 1,0 г (45,5% от теоретич.) сетчатого гексаметиленамида полигексаметиленфосфорной кислоты — светлого, эластичного полимера, не растворяющегося в органических растворителях и воде; температура разложения 240—250°.

Найдено, % : Р 14,45; 14,39; N 5,72; 5,60.
C₉H₁₉O₃PN. Вычислено, % : Р 14,4; N 6,38.

σ-Аминогексиламид полигексаметиленфосфорной кислоты. Подобно описанному выше, из 2,55 г ПГМФ в 15 мл ССl₄, 1,81 г гексаметилендиамина и 1,57 г триэтиламина в 7 мл того же растворителя получено 2,88 г (67% от теоретич.) σ-аминогексиламида полигексаметиленфосфорной кислоты — светлоокрашенного, слегка эластичного продукта, не растворимого в органических растворителях и воде; температура разложения 310—328°.

Найдено, % : Р 11,28; 11,74. C₁₂H₂₇O₃PN. Вычислено, % : Р 11,10.

Диэтиламмониевая соль n-карбоксиениламида полигексаметиленфосфорной кислоты. К эмульсии 3,8 г ПГМФ в 5 мл ССl₄ добавляют 2,65 г n-аминобензойной кислоты и 3,91 г триэтиламина в 20 мл ССl₄; смесь нагревают при 70° 10—20 мин. и оставляют при комнатной температуре на 2 суток, после чего обрабатывают подобно описанному выше. Получено 3,25 г диэтиламмониевой соли n-карбоксиениламида полигексаметиленфосфорной кислоты — светло-коричневого твердого продукта, не растворимого в органических растворителях и воде, набухающего в диметилформамиде.

Найдено, % : Р 11,98; 11,97; N 3,83; 4,17. Вычислено, % : Р 12,52; N 4,00***.

Выходы

1. Хлорированием полиалкиленфосфитов получены полиалкиленхлорфосфаты.

2. Исследованы способы превращения полиалкиленфосфитов в полиалкиленалкилфосфаты линейного и сетчатого строения.

* В расчете на 33% вовлечения в реакцию фосфитных групп исходного полимера.

** В расчете на 66,5% вступления в реакцию исходных фосфитных групп.

*** В расчете на 57% вовлечения в реакцию исходных фосфитных групп.

3. Синтезированы полиалкиленамидофосфаты линейного и сетчатого строения.

4. Показана возможность синтеза полифосфатов и полiamидофосфатов с функциональными заместителями в алкильных группах.

Поступила в редакцию
23 II 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Р. Г. Гольцова, С. М. Корнеев, Сб.: Гетероцепные высокомолекулярные соединения, изд. «Наука», 1964, стр. 68.
2. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Р. Г. Гольцова, Сб.: Гетероцепные высокомолекулярные соединения, изд. «Наука», 1964, стр. 170.
3. Б. А. Арбузов, Н. А. Полежаева, В. Г. Вилоградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 1219.
4. П. И. Санин, М. Г. Воронков, Е. С. Шепелева, Б. И. Иопин, Докл. АН СССР, **132**, 145, 1960.
5. F. R. Atherton, A. R. Todd, J. Chem. Soc., 1947, 647.
6. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Л. В. Федорчук, Высокомолек. соед., **2**, 417, 1960.

SYNTHESIS OF NEUTRAL POLYPHOSPHATES AND AMIDOPHOSPHATES

K. A. Petrov, E. E. Nefantsev, R. G. Goltssova

Summary

A number of methods for the synthesis of neutral polyphosphates and polyamido-phosphates from readily available acid polyphosphites have been developed. The chlorination of polyalkylenephosphites with chlorine gives polyalkylene phosphate chlorides, which are converted into polyalkylenealkylphosphates by reaction with alcohols in the presence of tertiary amines. Polyalkylenephosphites react with quinone to form polymeric alkaryl phosphates. A more convenient method of preparing neutral phosphates is the reaction of polyalkylenephosphites with alcohols in the presence of carbon tetrachloride and bases. In this case by using substituted alcohols (diethylaminoethanol, ethylene-cyanhydrine) neutral phosphates were obtained with functional groups in the alkyl radicals. Crosslinked polyphosphates are formed on reaction of polyphosphites with glycols. Polyphosphites also react with primary and secondary amines in the presence of carbon tetrachloride, to give linear and crosslinked polyamidophosphates.