

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

## СОЕДИНЕНИЯ

1967

№ 5

УДК 541.64 : 678.674

### РЕАКЦИЯ ПОЛИПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА ДИТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ГЛИКОЛЯМИ

*A. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, Р. М. Кондратъева*

В проведенных ранее исследованиях было показано, что взаимодействие диэтилдиофосфорной кислоты (ДТК) с гликолями приводит к образованию полиалкиленгликольдитиоfosфатов [1]. Благодаря наличию свободных сульфидрильных групп полиэфиры этого типа способны к присоединению акрилонитрила, эфиров малеиновой кислоты и других непредель-

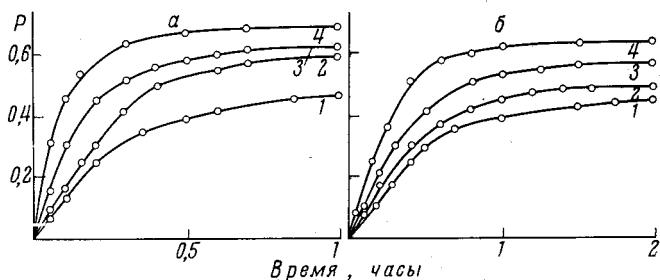


Рис. 1. Степень завершенности реакции ( $P$ ) ДТК:

а — с этиленгликолем при различных температурах: 1 — 110°, 2 — 120°, 3 — 130°, 4 — 140°;  
б — с гликолями: 1 — с гексаэтиленгликолем; 2 — с тетраэтиленгликолем; 3 — с диэтиленгликолем; 4 — с этиленгликолем

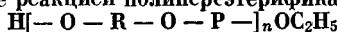
ных соединений [2]. Полученные по этой реакции полимеры обладают определенными инсектицидными свойствами и могут представить не только теоретический, но и определенный практический интерес [3]. В связи с этими исследованиями представлялось интересным и важным более подробно изучить реакции ДТК с различными гликолями, в частности, провести изучение кинетики и механизма этих реакций и свойств образующихся полимеров.

Влияние температуры на скорость реакции полипереэтерификации изучено на примере реакции ДТК с этиленгликолем. Реакцию проводили при 110, 120, 130 и 140°. Скорость реакции контролировали по количеству выделившегося спирта. Для быстрого и полного удаления выделяющегося спирта через реакционную смесь с постоянной скоростью пропускали сухой азот. Как видно из рис. 1, а, скорость реакции возрастает с повышением температуры. Константы скорости реакции ( $k$ ), вычисленные по уравнению для реакций второго порядка [4], равны: при 110° —  $3,28 \cdot 10^{-4}$ ; при 120° —  $6,02 \cdot 10^{-4}$ ; при 130° —  $10,29 \cdot 10^{-4}$ ; при 140° —  $19,84 \cdot 10^{-4} \text{ л. моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Зависимость логарифмов констант скоростей реакций от обратного значения абсолютных температур в соответствии с уравнением Аррениуса выражается прямой линией (рис. 2).

Для исследования влияния природы гликоля на скорость полипереэтерификации была изучена кинетика реакций ДТК с этиленгликолем, ди-

этиленгликолем, тетраэтиленгликолем и гексаэтиленгликолем. Как видно из рис. 1, б, скорость реакции при  $120^\circ$  уменьшается в ряду этиленгликоль > диэтиленгликоль > тетраэтиленгликоль > гексаэтиленгликоль, т. е. с увеличением числа оксиэтиленовых остатков в молекулах гликолов.

Таблица 1  
Полиэфиры, полученные реакцией полипереэтерификации ДТК гликолями



Полиэфир	Мол. вес полиэфира	Выход поли- эфира, %	Степень за- вершенности реакции	Содержание Р, %		$k \cdot 10^4$	$\eta_{\text{пп}}$
				вычис- лено	найдено		
Полиэтиленгликольдитиофос- фат	355	87,2	0,45	19,3	19,2	3,28	0,202
Поли-1,2-пропиленгликоль- дитиофосфат	494	44,6	0,44	18,2	17,8	3,49	0,188
Поли-2,3-бутиленгликольдитио- фосфат	513	24,6	0,57	16,9	16,9	4,88	0,113
Поли-1,3-пропиленгликоль- дитиофосфат	362	89,7	0,66	18,2	18,2	4,71	0,193
Поли-1,3-бутиленгликоль- дитиофосфат	328	61,5	0,71	16,8	16,3	6,71	0,148

Известно, что при переэтерификации эфиров фосфористой и фосфиновой кислот 1,2- и 1,3-гликолями возможно образование циклических кислот, которые могут полимеризоваться с образованием соответствующих полиэфиров [5, 6]. Представлялось интересным исследовать этот вопрос в случае полипереэтерификации ДТК 1,2- и 1,3-гликолями.

С этой целью нами была изучена при  $110^\circ$  кинетика реакций ДТК с этиленгликолем, 1,2-пропиленгликолем, 2,3-бутиленгликолем, 1,3-пропиленгликолем и 1,3-бутиленгликолем. Для отделения полимерной части от низкомолекулярной продукции реакции подвергали молекулярно-пленочной разгонке при  $130^\circ$  и остаточном давлении 0,2—0,5 мм. Из табл. 1 видно, что скорость реакции в ряду 1,2-гликолов распределена в последовательности: этиленгликоль < 1,2-пропиленгликоль < 2,3-бутиленгликоль. Реакция с 1,3-бутиленгликолем идет быстрее, чем с 1,3-пропиленгликолем. Следовательно, с введением метильных групп к атомам углерода, связанным с гидроксильными группами в 1,2- и 1,3-гликолях, скорость реакции полипереэтерификации ДТК гликолями увеличивается. Интересно, однако, что выход полимеров при этом изменяется в обратном порядке.

Можно было предполагать, что низкомолекулярная часть продуктов в этих реакциях представляет собой циклические дитиокислоты.

Для выделения циклических дитиокислот низкомолекулярную часть продуктов полипереэтерификации подвергали перегонке в глубоком вакууме. Однако выделить в чистом виде циклическую кислоту удалось только из продуктов реакции ДТК с 2,3-бутиленгликолем. В остальных случаях перегонка низкомолекулярных продуктов реакции сопровождалась значи-

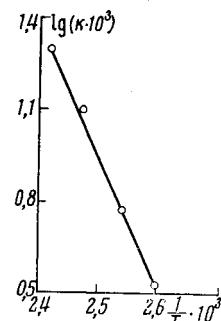


Рис. 2. Зависимость констант скоростей реакций от температуры для реакции ДТК с этиленгликолем

тельным осмолением и разложением содержимого перегонкой колбы, в результате чего выделить циклические кислоты из продуктов реакции полипереэтерификации в чистом виде не удалось. По-видимому, наличие двух метильных заместителей у атомов углерода, несущих гидроксильные группы, обусловливает значительно большую устойчивость 2,3-бутиленгликоль-

Таблица 2  
Полиэфиры, полученные реакцией  $P_2S_5$  с 1,2- и 1,3-гликолями

Полимер	Мол. вес. полиэфира	Выход, %	Содержание Р, %		$\eta_{уд}$
			вычислено	найдено	
Полиэтиленгликольдитиофосфат	680	~ 100	19,6	19,6	0,282
Поли-1,2-пропиленгликольдитиофосфат	459	77,8	18,4	18,4	0,173
Поли-2,3-бутиленгликольдитиофосфат	557	46,1	16,8	16,7	0,137
Поли-1,3-пропиленгликольдитиофосфат	891	~ 100	18,2	18,3	0,188
Поли-1,3-бутиленгликольдитиофосфат	764	62,0	16,8	16,9	0,154

дитиофосфорной кислоты по сравнению с другими циклическими кислотами. Аналогичное влияние заместителя на устойчивость пяти- и шестичленных фосфорсодержащих циклов было отмечено и для эфиров фосфористой кислоты [7].

С целью получения циклических дитиокислот нами была использована реакция гликолов с пятисернистым фосфором. В литературе имеются весьма немногочисленные данные о синтезе циклических дитиокислот по этой реакции. Описаны кислоты со сложными спирановыми циклами и циклами, несущими большие по объему заместители [8, 9]. В результате реакции  $P_2S_5$  с 1,2- и 1,3-гликолями нами были выделены густые смелообразные жидкости, которые подвергали молекулярно-пленочной перегонке при 120—180° и остаточном давлении 0,2—0,5 мм. Результаты этих реакций приведены в табл. 2 и 3.

Реакции  $P_2S_5$  с неразветвленными гликолями ведут к получению, главным образом, полимеров. Циклические кислоты были получены в результате молекулярно-пленочной перегонки продуктов реакции, образующихся при взаимодействии  $P_2S_5$  с 1,2-пропиленгликолем, 2,3бутиленгликолем и 1,3-бутиленгликолем. Из всех полученных кислот повторно перегнать в глубоком вакууме удалось только 2,3-бутиленгликольдитиофосфорную кислоту. Другие циклические кислоты при этом густели и разлагались. Однако, как показали данные элементарного анализа и определение молекулярной рефракции и эквивалента, эти кислоты выделяются в аналитически чистом виде уже после молекулярно-пленочной перегонки (табл. 3).

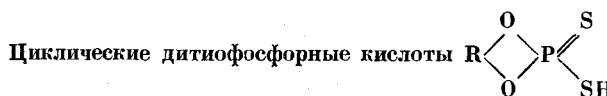
Константы и ИК-спектр 2,3-бутиленгликольдитиофосфорной кислоты идентичны константам и ИК-спектру кислоты, выделенной из продуктов реакции ДТК с 2,3-бутиленгликолем (табл. 3). В ИК-спектре кислоты имеется интенсивная полоса поглощения при  $680 \text{ см}^{-1}$ , которая может быть отнесена к колебаниям группы  $P=S$  (10) и полоса  $933 \text{ см}^{-1}$ , характерная для пятичлененного фосфоланового цикла [11]. Соответствующие частоты имеются и в спектрах двух других синтезированных по этой реакции кислот.

Специальным опытом было установлено, что в условиях реакции полипереэтерификации ДТК 1,2- и 1,3-гликолями возможна полимеризация циклических дитиофосфорных кислот. Так, при нагревании 2,3-бутиленгликольдитиофосфорной кислоты при 130° в запаянной ампуле в течение 3 час. образуется вязкая текучая смола. Легко полимеризуется при на-

гревании и 1,3-бутилентиокольдитиофосфорная кислота. 1,2-Пропиленгликольдитиофосфорная кислота полимеризуется уже при стоянии при комнатной температуре в течение нескольких дней.

Таким образом, реакция ДТК с 1,2 и 1,3-гликолями может протекать не только по схеме полипереэтерификации, но также и путем полимериза-

Таблица 3

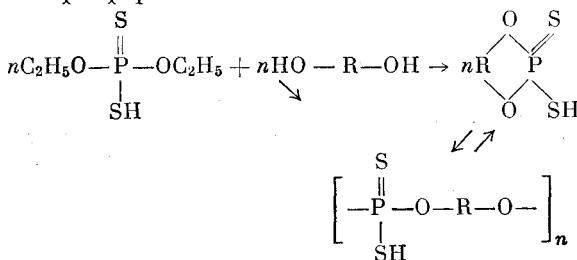


Кислота	Режим молекулярной разгонки, °С/мм	Выход, %	T <sub>g</sub> , кип., °C/мм	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		P, % найдено	Формула	P, % вычислена
						вычислено	найдено			
1,2-Пропиленгликольдитиофосфорная	130°/0,3	22,2	—	1,3690	1,5570	39,98	40,53	18,55 18,45	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	18,2
1,2-Бутилентиокольдитиофосфорная	170°/0,35	38,0	—	1,3310	1,5662	45,45	45,10	16,87 16,77	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	16,8
2,3-Бутилентиокольдитиофосфорная *	160°/0,3	53,9	104—105(0,4)	1,2945	1,5490	45,45	45,19	17,10 16,99	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	16,8
Тоже **	—	—	97—98(0,2)	1,2941	1,5482	45,45	45,17	16,92 16,98	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	16,8

\* Эквивалент: вычислено 184,2; найдено 184,7; 185,0.

\*\* Из реакции ДТК с 2,3-бутилентиоколем.

ции образующихся на первой стадии циклических кислот. Этот последний процесс тем более вероятен, чем менее замещенным является цикл алкиленгликольдитиофосфорной кислоты:



При дальнейшем нагревании полиэфиров при 130—140° в вакууме образуются полимеры с более высоким молекулярным весом [2]. Рост цепи в этом случае, очевидно, может происходить не только за счет реакции исходных веществ или полимеризации циклов, но и за счет межмолекулярного взаимодействия полиэфиров, образующихся на первых стадиях.

Полученные в результате реакции P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> с гликолями полиэфиры — вязкие текучие смолы желтого или коричневого цвета. Характеристика их дана в табл. 2. Молекулярный вес полиэфиров определяли криоскопически в диоксане. Полимеры имеют линейное строение, поскольку легко растворимы в диоксане и толуоле; цепи молекул состоят из двух—трех остатков фосфорной компоненты и гликоля. Полиэфиры реагируют с натрием. При длительном нагревании в вакууме вязкость их увеличивается и наблюдается выделение серы. Очевидно, на этой стадии они реагируют своими сульфидильными группами.

### Экспериментальная часть

**Методика проведения полипереэтерификации.** В колбу, снабженную барботером для пропускания азота и колонкой, в которой при помощи внешней спирали поддерживали 78—79°, помещали эквимолекулярное количество гликоля и диэтилдитиофосфорной кислоты. Колбу погружали в масляную баню; температуру в ней при помо-

щи контактного термометра поддерживали постоянной. Скорость пропускания азота в продолжение опыта оставалась постоянной; контроль за ней осуществляли при помощи реометра.

Образующийся при реакции этиловый спирт отгонялся из реакционной колбы, конденсировался в холодильнике и собирался в градуированный приемник. По количеству выделившегося спирта рассчитывали степень завершенности реакции и устанавливали ее зависимость от времени. Реакцию проводили до прекращения выделения спирта.

Затем реакционную массу подвергали молекулярно-пленочной разгонке для отделения низкомолекулярных продуктов от полиэфира. Низкомолекулярные продукты разгоняли в глубоком вакууме из арбузовской колбы.

Молекулярный вес полиэфира определяли криоскопически в диоксане. Удельную вязкость измеряли в растворе в диоксане.

Реакция пятисернистого фосфора с гликолями. В четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, капельной воронкой, термостатом и обратным холодильником, суспендировали 0,2 моля пятисернистого фосфора в толуоле. К хорошо перемешиваемой суспензии при 40—50° при капывали эквимолекулярное количество соответствующего гликоля. Затем смесь постепенно нагревали до 110° и далее при температуре кипения выдерживали 1 час. Непрореагировавший сульфид отфильтровывали, растворитель удаляли в вакууме и остаток (вязкая, густая смола) подвергали молекулярно-пленочной разгонке. Характеристика полученных полимеров и кислот приведена в табл. 2 и 3.

### Выводы

1. Изучена кинетика реакции диэтилдитиофосфорной кислоты с гликолями. Показано влияние температуры и природы гликоля на скорость реакции полипереэтерификации.

2. Изучена реакция полипереэтерификации дитиофосфорной кислоты 1,2- и 1,3-гликолями. Показано, что введение метильных групп к углеродным атомам, связанным с гидроксильными группами гликолов, увеличивает скорость реакции полипереэтерификации, но приводит к уменьшению выхода полиэфира.

3. Синтезированы циклические дитиокислоты взаимодействием Р<sub>2</sub>С<sub>5</sub> с гликолями. Высказаны соображения об устойчивости циклов дитиофосфорных кислот и о возможности образования полиалкиленгликольдитиофосфатов при полимеризации циклических дитиокислот.

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

Поступила в редакцию  
11 IV 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, М. А. Пудовик, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, изд. «Наука», 1964, стр. 91.
2. А. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, Высокомолек. соед., 6, 741, 1964.
3. А. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, Химия в сельск. хозяйстве, 1964, № 10, 30.
4. Э. Гугенгейм, Дж. Пру, Физико-химические расчеты, Изд. иностр. лит., 1958, стр. 442.
5. A. Oswald, Canad. J. Chem., 37, 1498, 1959.
6. А. Н. Пудовик, Г. И. Евстафьев, Высокомолек. соед., 5, 886, 1963.
7. Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, Реакции и методы исследования органических соединений, 1964, стр. 290.
8. Пат. США 1059920, 1959; Chem. Abstrs, 55, 827, 1961.
9. Пат. США 3159664, 1964; Chem. Abstrs, 62, 639, 1965.
10. Е. М. Попов, Т. А. Маstryukova, Н. П. Родионова, М. И. Кабачник, Ж. общ. химии, 29, 1998, 1959.
11. A. Jones, A. R. Katritzky, J. Chem. Soc., 1960, 4376.

### POLYPEREESTERIFICATION OF DIETHYL ESTER OF DITHIOPHOSPHORIC ACID WITH GLYCOLES

A. N. Pudovik, R. A. Cherkasov, R. M. Kondrat'eva

Summary

Kinetics of the reaction of diethylthiophosphoric acid with ethyleneglycole has been studied. The rate constants at different temperatures have been determined. The effect of the glycole nature on the reaction rate has been studied. The rate is increased in order ethyleneglycole < diethyleneglycole < tetraethyleneglycole < hexaethyleneglycole. The reaction of diethylthiophosphoric acid with 1,2- and 1,3-glycols may result in formation of cyclic dithiophosphoric acids capable to polymerize to polyalkyleneglycole-dithiophosphates. Stability of cyclic acids depends on number of substituents in cycle. Using reaction of phosphorous pentasulphide with glycols cyclic dithiophosphoric acids and polyesters have been synthesized.