

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1968

УДК 678.01:54:678.674:678.86

## К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИЭТИЛАЛКИЛФОСФОНАТОВ С ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИЭФИРАМИ

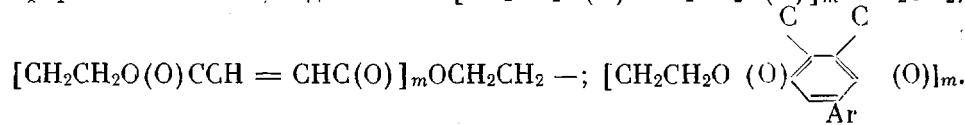
*B. И. Кодолов, Л. А. Сапогова, И. В. Бутина,  
B. Д. Скобелева, Г. А. Семернева, С. С. Спасский*

В ранее опубликованных работах [1, 2] описан синтез ряда полиалкиленалкилфосфонатов реакцией диэтилалкилфосфонатов с гидроксилсодержащими полиэфирами. Полученные продукты представляют интерес как добавки, придающие огнестойкость пенопластам, стеклопластикам и др. материалам.

При изучении взаимодействия диэтилалкилфосфонатов с гидроксилсодержащими соединениями в ряде случаев наблюдали образование кислых продуктов с небольшим молекулярным весом, соответствующим продукту замещения одной этоксильной группы в фосфонате [1—5].

Однако детального изучения взаимодействия диэтилалкилфосфонатов с диолами, в частности с гидроксилсодержащими олигоэфирами, не проводилось. В связи с этим представлялось интересным изучить эти реакции.

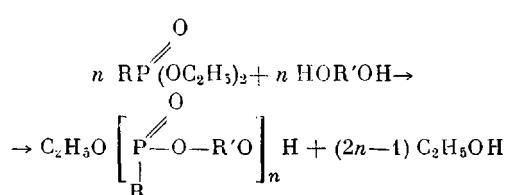
Исследование проводили\* с диэтилалкил- и арилфосфонатами (алкил:  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CCl}_3$ ; арил:  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) и гидроксилсодержащими олигоэфирами  $\text{HOR}'\text{OH}$ , где  $\text{R}' = [\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{O})\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})]_m\text{OCH}_2\text{CH}_2$ :



Цель данной работы заключалась в изучении реакции и установлении структуры конечного продукта синтеза путем исследования реакционной массы и выделяющихся летучих продуктов химическими и физико-химическими методами.

### Методика эксперимента и результаты

Реакция диэтилалкилфосфонатов с указанными выше диолами протекает по схеме:



В большинстве случаев синтез проводили при  $160-180^\circ$  в токе азота в колбе с термометром, холодильником Либиха и приемником, помещенным в сосуд с сухим

\* Синтез исходных соединений и фосфорорганических олигоэфиров описан в работе [2].

льдом или жидким азотом. К приемнику присоединяли трубы с силикагелем и хлористым кальцием. При температуре ниже 160° выделения летучих не происходит. Только при использовании в качестве фосфорорганических мономеров диэтилфосфита или диэтилтрихлорметилфосфоната выделение летучих замечено при 140°. Контроль за реакцией осуществляли по изменению кислотного числа и содержанию гидроксильных групп в реакционной массе, а также по количеству и составу выделившегося конденсата.

В процессе синтеза получаются кислые фосфорорганические олигоэфиры с молекулярными весами, соответствующими продуктам замещения

одной этоксильной группы в фосфонате (табл. 1). В табл. 2 приведены значения кислотных чисел, содержания гидроксильных групп и количества конденсата в реакциях диэтилфенилфосфоната с полиэтиленфумаратмалеинатом и диэтилаллилфосфоната с тем же полиэфирам. Как видно из табл. 2, количество выделившегося конденсата резко возрастает после 4—6 час. реакции; при этом кислотные числа достаточно высоки, а содержание OH-групп несколько ниже, чем в исходной смеси диэтилалкилфосфонатов и гидроксилсодержащих олигоэфиров.

В табл. 3 приведены значения показателей преломления и элементарный состав конденсатов некоторых реакций переэтерификации \*.

Результаты табл. 3 свидетельствуют о том, что изменение показателя преломления конденсата в большинстве случаев почти не зависит от структуры гидроксилсодержащего олигоэфира и диэтилалкилфосфоната. Поэтому состав конденсата

Рис. 1. Хроматограмма конденсата с  $n_D^{20}$  1,373:

1 — этиловый спирт; 2 — диэтоксиэтан; 3 — этилцеллозоль

подробно изучали на примере одной типичной реакции — переэтерификации диэтилаллилфосфоната полиэтиленфумаратмалеинатом.

Таблица 1

Молекулярные веса и кислотные числа полиалкиленалкилфосфонатов, полученных в реакции диэтилалкилфосфонатов с гидроксилсодержащими полиэфирами

Полиалкиленалкилфосфонат	$M$ (изопиес- тическим методом)	Кислот- ное число, мг KOH/g	Полиалкиленалкилфосфонат	$M$ (изопиес- тическим методом)	Кислот- ное число, мг KOH/g
Полиэтиленсукиннатметилфосфонат	400	130	Полиэтиленфумаратмалеинаттрихлорметилфосфат	380	150
Полиэтиленфумаратмалеинатметилфосфонат	400 *	107	Полиэтиленфумаратмалеинаталлилфосфонат	450	113
Полиэтиленфумаратмалеинатфенилфосфонат	500	100			

\* Определен криоскопическим методом.

Исследуемые конденсаты подвергали хроматографированию на приборе марки «Цвет» с детектором по теплопроводности. Условия хроматографирования: газ-носитель — гелий, температура колонки 100°, длина колонки 1 м, диаметр 4 мм, скорость газа-носителя 35 мл/мин, твердая фаза — порошок фторопласта-4 (засыпаны послойно фракции: 1—0,5—0,32; 2—0,32—0,2; 3—0,2—0,16 мм). Испытано несколько жидкых

\* В дальнейшем будем называть реакции диэтилалкилфосфонатов с олигоэфирами реакциями переэтерификации.

фаз, из которых наилучшими оказались полиэтиленгликольдипат и полиэтиленгликоль-3000. В описываемых опытах на фторопласт-4 нанесено 20% полиэтиленгликольдипата и 1% фосфорной кислоты.

Таблица 2

Изменение кислотных чисел, содержания OH-групп и количества выделившегося конденсата в реакциях диэтилфенилфосфоната (I) и диэтилаллилфосфоната (II) с полиэтиленфумаратмалеинатом

Время выдержки от начала опыта, часы	Temperatura reakcionnoj smesi, °C		Содержание OH-групп, %		Kislotnoe chislo, me KOH/g		Kolichestvo vydelenogo kondenzata, % от обшего количества	
	I	II	I	II	I	II	I	II
	I	II	I	II	I	II	I	II
—	—	20	—	6,2	—	1,2	—	—
2	2	160	160	6,0	7,2	5,6	7,3	—
6	4	160	180	—	6,85	7,0	19,0	5,0
10	6	180	180	3,75	—	20,7	29,0	24,0
12	8	180	180	—	4,0	—	43,2	34,0
17	10	180	180	1,8	—	75,3	58,0	34,0
22	12	180	180	0,5	2,6	99,8	71,0	63,0
24	14	180	180	0,0	—	101,5	83,0	40,5
—	18	—	180	—	0,8	—	104,0	—
—	22	—	180	—	—	—	113,0	68,0
2	2	180/1—2 mm		0,0	0,56	90,0	110,0	100,0
								100,0

Таблица 3

Характеристика выделившегося в процессе реакции конденсата

Опыт, №	Исходные компоненты	Temperatura reakcii, °C	Продолжительность реакции, часы	Показатель преломления конденсата, $n_{15}^D$	Kolichestvo konden-sata, % от общего количества
1	Диэтилметилфосфонат	160—180	12	1,370	47
	Полиэтиленсуцинат	180	18	1,380	78
2	Диэтилметилфосфонат	160—180	24	1,415	100
	Полиэтиленфумаратмалеинат	180	12	1,375	65
3	Диэтилметилфосфонат	180	18	1,403	80
	Полиэтиленфталат	180	24	1,403	100 *
4	Диэтилфенилфосфонат	160—180	12	1,380 **	90
	Полиэтиленфумаратмалеинат	180	18	1,390 **	96
		180	24	1,410 **	100
	Диэтилфенилфосфонат	180	12	1,380	46,5 ***
	Полиэтиленфумаратмалеинат	180	18	1,388	61,5
		180	24	1,410	76,0 ****
		180	30	1,414	100,0

\* Найдено, %: С 51,0; Н 10,5. \*\* Показатель преломления измеряли при 20°. \*\*\* Найдено, %: С 50,6; Н 10,4. \*\*\*\* Найдено, %: С 52,3; Н 11,0.

На рис. 1 показана одна из хроматограмм конденсатов, полученных при взаимодействии диэтилаллилфосфоната с полиэтиленфумаратмалеинатом. Судя по количеству пиков на хроматограмме, можно заключить, что в состав конденсата входят три основных соединения (больше 98% от общей массы) и около 1,5—2% примесей к ним. Идентификацию основных

компонентов проводили по чистым веществам, наличие которых предполагали в конденсате. Точное совпадение величин объемов удерживания искусственно добавленных в конденсаты чистых веществ и экспериментально полученных на хроматограмме подтвердило предполагаемый состав конденсата. Основные пики и их относительные удерживаемые объемы соответствуют следующему; этиловый спирт — 1; диэтикситан — 1,9; этилцеллозольв — 6,2. Количественный состав смеси продуктов рассчитывали методом внутренней нормализации.

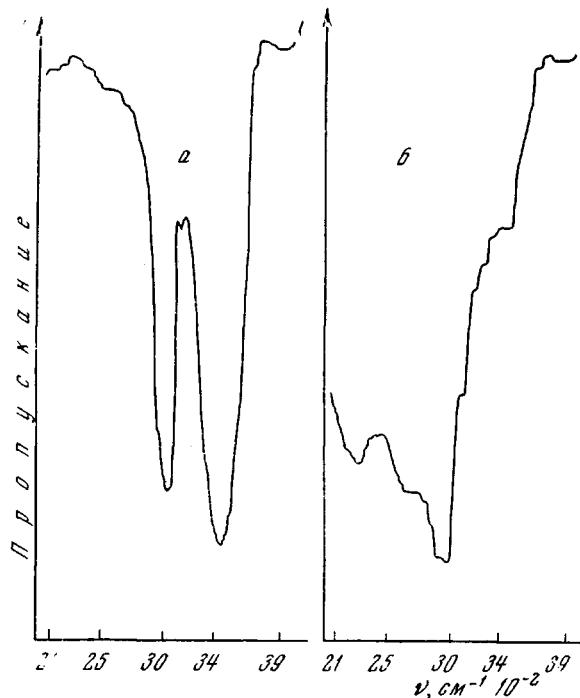


Рис. 2. ИК-спектры исходной смеси диэтилаллилфосфоната и полиэтиленфумаратмалеината (а) и полиэтиленфумаратмалеинаталлилфосфоната (б)

Изучению подвергали конденсаты ряда опытов, имеющие различные показатели преломления  $n_D^{20}$ . Результаты показали, что изменение величины  $n_D^{20}$  происходит за счет изменения количественных соотношений основных указанных компонентов и практически не зависит от наличия

Таблица 4

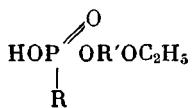
Данные хроматографического анализа конденсатов

Конденсат, №	$n_D^{20}$	Этиловый спирт, %	Диэтикситан, %	Этилцеллозольв, %	Примеси, %
1	1,373	80,20	5,40	13,48	0,92
2	1,381	70,29	7,89	20,82	1,00
3	1,396	62,05	14,16	22,64	1,15

других веществ в конденсате. Некоторые результаты анализа конденсатов представлены в табл. 4. Для первых двух конденсатов установлен элементарный состав, который почти соответствует теоретически рассчитанному по хроматографическим данным элементарному составу. Для конденсата с  $n_D^{20}$  1,373 найдено, %: С 52,4; Н 12,88; вычислено, %: С 52,2; Н 12,55.

Для конденсата с  $n_D^{20}$  1,381 найдено, %: С 52,05; Н 12,1; вычислено, %: С 52,1; Н 12,4.

Наличие этилцеллозольва в продуктах реакции, высокие кислотные числа и низкое содержание гидроксильных групп указывают на образование олигоэфира структуры



Для доказательства этого были сняты ИК-спектры исходной смеси диэтилалкилфосфоната и гидроксилсодержащего олигоэфира, реакционной

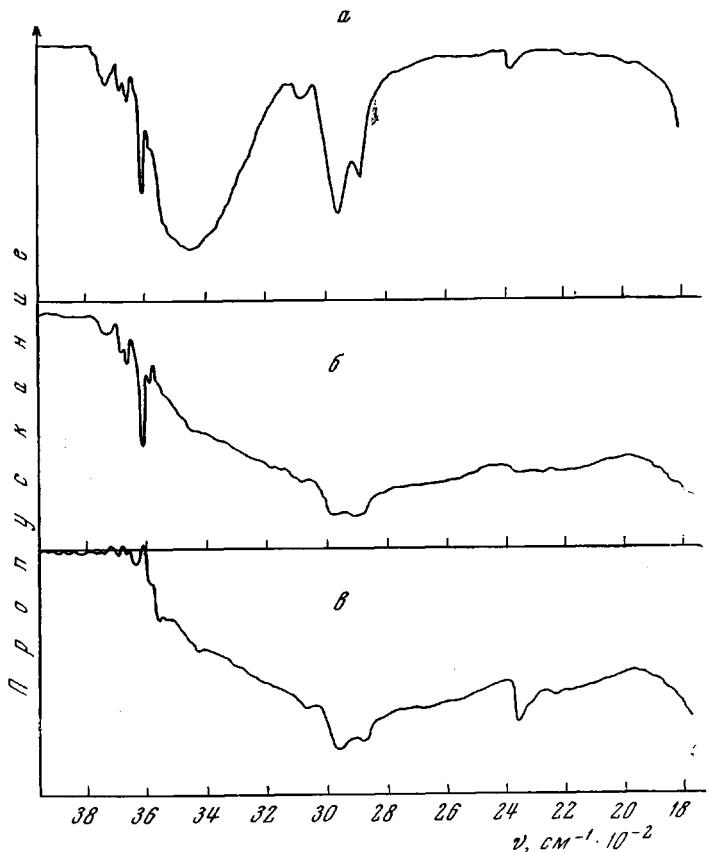
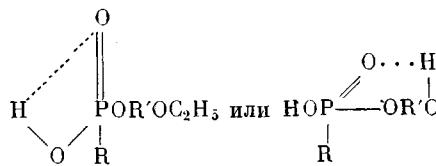


Рис. 3. ИК-спектры:  
а — смесь диэтилтрихлорметилфосфоната и полиэтиленфумаратмалеината; б — то же через 5 час. от начала реакции; в — полиэтиленфумаратмалеинаттрихлорметилфосфонат

массы и фосфорорганического олигоэфира (рис. 3, 4). Спектры сняты на спектрофотометрах ИКС-14 и UR-10 в области  $3900-1900\text{ см}^{-1}$  из образцов в виде расплава. При сравнении спектров замечено резкое уменьшение интенсивности полос поглощения в области  $3300-3500$  и  $3650\text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют частотам колебаний ОН-групп (связанных межмолекулярными водородными связями и свободных) [6]. Кроме того, в спектре реакционной массы наблюдается поглощение при  $2300-2700\text{ см}^{-1}$ , которое относят к РОН-группам [6]. Отмечено увеличение интенсивности этого пика в спектре конечного олигоэфира. Поглощение при  $2500-2700\text{ см}^{-1}$  (рис. 3, б) можно также отнести к внутримолекулярным водородным

связям типа



Таким образом, с помощью ИК-спектров показано, что возрастающие кислотные числа синтезированных олигоэфиров можно объяснить наличием РОН-групп.

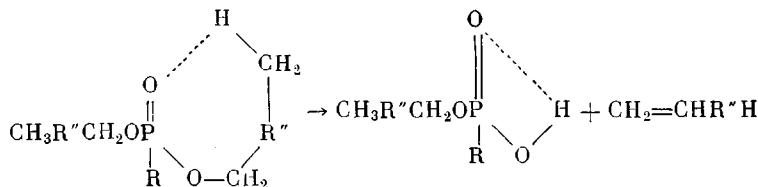
Почти полное отсутствие гидроксильных групп и наличие в конденсате этилцеллозольва позволяет предположить, что в конечном олигоэфире есть  $\text{--CH}_2\text{OCH}_2$ -группы.

Это объясняет кислотность конечного продукта реакции и отсутствие в ряде олигоэфиров гидроксильных групп.

### Обсуждение результатов

На основании выше установленной структуры конечного продукта и состава выделившегося конденсата можно представить механизм изучаемой реакции [7].

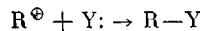
Авторы работ [5, 8] объясняют кислотность фосфорорганических олигоэфиров деструкцией фосфорорганического мономера в условиях реакции



В том случае, когда в качестве фосфорорганического мономера используют диэтилалкилфосфонаты, согласно приведенной схеме наряду с фосфовой кислотой образуется этилен.

В нашем случае олигоэфир структуры  $\text{HOP(O)(R)OR}'\text{OC}_2\text{H}_5$  может образовываться при присоединении этилена к гидроксильной группе. Тогда этилен должен присоединяться и к гидроксильной группе этилового спирта, в результате чего в конденсате находился бы в значительном количестве диэтиловый эфир. Однако по данным хроматографии его меньше 1%.

Вероятнее, что реакция идет по другому механизму. Реакции переэтификации обычно относят к реакциям нуклеофильного замещения [9]:



Если на первую стадию реакции (диссоциация на ионы) затрачивается сравнительно много времени, то она является лимитирующей. Тогда в такой реакции превалирует механизм  $S_N1$  [7, 9]. Подтверждением тому может служить линейная зависимость  $\lg [A]$  от времени, где  $[A]$  — концентрация исходного вещества, определяющего скорость реакции (в нашем случае диэтилалкилфосфоната).  $[A]$  выражается в процентах ( $100 - x$ ), где  $x$  — количество выделившегося конденсата в процентах. В табл. 5 и на рис. 4 приведены результаты исследования кинетики реакций синтеза полиэтиленфумаратмалеинатфенилфосфоната, полиэтиленфумаратмалеинаттрихлорметилфосфоната, полиэтиленфумаратмалеинат-

аллилфосфоната. Линейная зависимость  $\lg [A]$  от времени указывает на то, что процесс проходит через разрушение одного из реагентов, которое и является лимитирующей стадией реакции.

В связи с тем, что величины энергий диссоциации связей C—O и P—O близки по значению, в диэтилалкилфосфонате может происходить поляри-

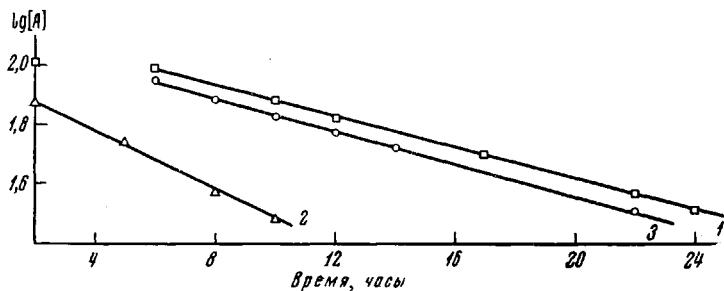
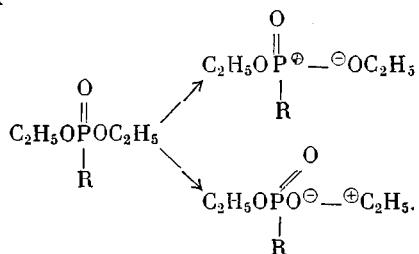


Рис. 4. Зависимость  $\lg [A]$  от времени для реакций диэтилфенилфосфоната 1, диэтилтрихлорметилфосфоната 2 и диэтилаллилфосфоната 3 с полиэтиленфумаратом

зация и разрушение различных связей:



Тогда при взаимодействии с гидроксилсодержащим олигоэфиrom должны образовываться соединения по следующим схемам:

Схема A

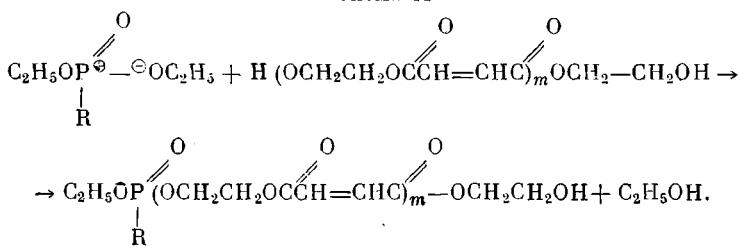


Схема Б

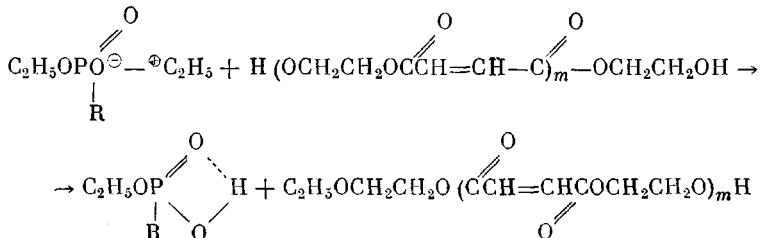
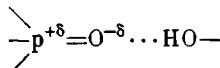
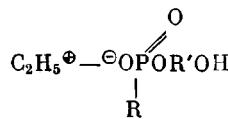


Схема Б в какой-то мере объясняет рост кислотных чисел, хотя и незначительный, при отсутствии выделения конденсата в первые часы реакции (2 часа при  $160^\circ$ ). Однако по количеству спирта в первых фракциях конденсатов (табл. 3), форме кривой зависимости количества конденсата от времени и небольшому повышению кислотных чисел (табл. 2) в начале реакции можно заключить, что сначала преобладает реакция по схеме А.

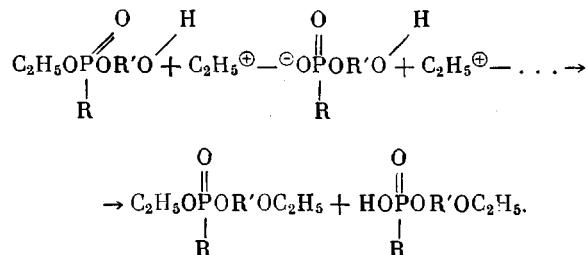
Облегчается эта реакция, возможно, наличием водородных связей



При уменьшении числа водородных связей (о чем свидетельствуют ИК-спектры) возможен разрыв связи C—O в P—OC



а далее протон-радикальный обмен



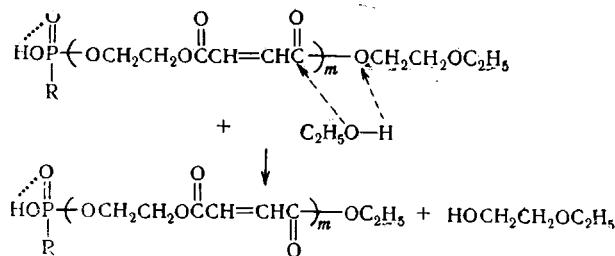
Образовавшаяся при этом P—O—H группа неактивна в дальнейшей реакции [10]. Этим объясняются величины молекулярных весов синтезированных олигоэфиров (табл. 1).

Таблица 5

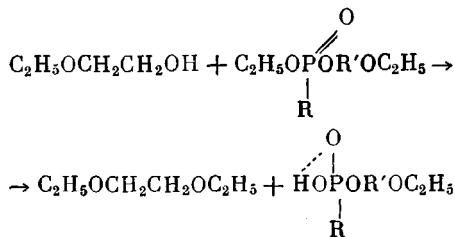
Количество выделившегося конденсата в реакциях полиэтиленфумаратмалеината с диэталфенилfosfonатом (I), диэтилтрихлорметилфосфонатом (II), диэтилаллилфосфонатом (III)

Время от начала реакции, часы	Количество конденсата, % от общего количества			[A], %			lg [A]		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
2	0	17	0	100,0	83	100,0	2,0	1,92	2,0
4	—	—	4,5	—	—	95,5	—	—	1,98
5	—	46,4	—	—	53,6	—	—	1,73	—
6	5	—	15,0	95,0	—	85,0	1,98	—	1,93
8	—	62,8	20,3	—	37,2	73,7	—	1,57	1,87
10	24,0	69,8	34,0	76,0	30,2	66,0	1,88	1,48	1,82
12	34,0	—	40,5	66,0	—	59,5	1,82	—	1,774
14	—	—	47,0	—	—	53,0	—	—	1,724
17	50,0	—	—	50,0	—	—	1,70	—	—
22	63,0	—	68,0	37,0	—	32,0	1,568	—	1,505
24	67,0	—	—	33,0	—	—	1,519	—	—

Зато возможна деструкция олигоэфиров (алкоголиз), например:



Поэтому в конденсатах, выделяющихся в реакциях переэтерификации, есть этилцеллозольв, и чем дальше проводится реакция до отбора пробы конденсата, тем выше его показатель преломления и больше содержание этилцеллозольва. Наличие диэтоксизетана в конденсате, вероятно, объясняется вторичными процессами протон-радикального обмена между олигоэфиром и этилцеллозольвом:



Подтверждением этого превращения является значительное увеличение содержания диэтоксизетана в конденсате 3 (табл. 4) с показателем преломления 1,396 по сравнению с конденсатом 2 ( $n_D^{20}$  1,381) и сравнительно небольшое увеличение содержания этого компонента в конденсате 2 по сравнению с конденсатом 1 ( $n_D^{20}$  1,373).

### Выводы

- Изучен ход реакции диэтилалкилфосфонатов с рядом низкомолекулярных гидроксилсодержащих полиэфиров.
- На основании структуры конечного продукта реакции и состава конденсата сделано предположение о механизме взаимодействия диэтилалкилфосфонатов с гидроксилсодержащими полиэфирами.

Институт химии  
Уральского филиала АН СССР  
ЛИТЕРАТУРА

Поступила в редакцию  
26 XII 1967

- С. С. Спасский, В. И. Кодолов, А. И. Копылов, Н. А. Оболонская, А. И. Тарасов, Пласт. массы, 1965, № 2, 13.
- В. И. Кодолов, С. С. Спасский, В сб. Элементоорганические соединения, Тр. института химии, Уральский филиал АН СССР, Свердловск, 1966, выпуск 13, 75.
- И. К. Рубцова, Е. Л. Гефтер, Ю. Юлдашев, П. А. Мошкин, Пласт. массы, 1961, № 3, 13.
- В. В. Коршак, М. А. Грибова, М. А. Андреева. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1095.
- М. Михайлов, С. Герджикова, Г. Борисов, Докл. Болгарской АН, 18, 833, 1965.
- Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
- Н. В. Сапожникова, Кинетика химических реакций, Свердловск, 1963.
- И. М. Кафенгауз, Ф. К. Самигуллин, А. П. Кафенгауз. Пласт. массы, 1965, № 4, 13.
- Б. Чубар, Механизмы органических реакций, Изд-во иностр. лит., 1963.
- Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 882.

### ABOUT MECHANISM OF INTERACTION OF DIETHYLALKYLPHOSPHONATES WITH HYDROXYLATED POLYETHERS

*V. I. Kodolov, L. A. Sapogova, T. V. Butina, V. D. Skobeleva,  
H. A. Semerneva, S. S. Spasskii*

### Summary

Reaction of some diethylalkylphosphonates with series of low molecular hydroxylated polyethers and structure of the product ( $\text{HOP(O)(R)OR}'\text{OC}_2\text{H}_5$ ) have been studied. Mechanism of the reaction has been proposed.