

## ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ ПОЛИФОСФИНАТОВ ЦИНКА

В. В. Коршак, С. П. Круковский, В. Е. Шеина,  
В. Г. Данилов

Известно, что поли-2,8-диметилфеноксифосфинаты [1] и полидифенилфосфинаты [1, 2] цинка имеют высокую термостойкость, но не растворяются в органических растворителях, за исключением пиридина. Полидибутилфосфинат цинка, напротив, очень хорошо растворим в обычных органических растворителях и дает растворы с высокой вязкостью [3]. Учитывая это, мы синтезировали смешанные и однородные полифосфинаты цинка на основе дибутилфосфиновой кислоты, взятой в смеси с дифенил-, дистирил- и 2,8-диметилфеноксифосфиновыми кислотами и исследо-

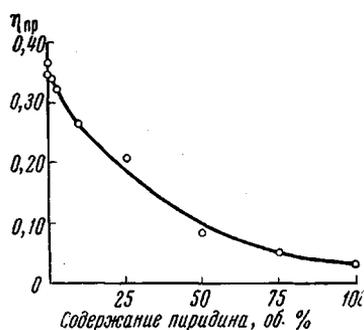


Рис. 1. Зависимость  $\eta_{пр}$  раствора полидибутилфосфината Zn от количества пиридина в смеси пиридин — бензол ( $c = 0,5$  г/100 мл;  $25^\circ$ )

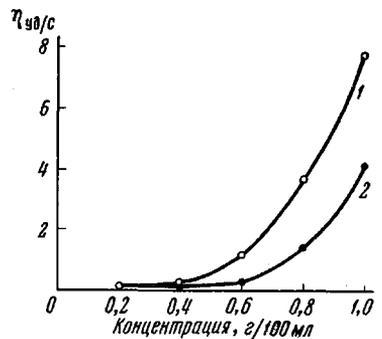


Рис. 2. Зависимость  $\eta_{уд}/c$  от концентрации раствора полидибутилфосфината Zn в бензоле:

1 — при  $25^\circ$ ; 2 — при  $40^\circ$

вали некоторые их свойства. Все однородные и смешанные полифосфинаты представляют собой белые порошкообразные продукты. Некоторые свойства полученных полифосфинатов приведены в таблице. Соотношение остатков фосфиновых кислот в смешанных полимерах определяли при помощи элементарного анализа. С увеличением содержания дибутилфосфиновой кислоты улучшается растворимость смешанного полимера и возрастает величина приведенной вязкости его раствора (см. таблицу).

Известно, что нерастворимые в органических растворителях полифосфинаты могут растворяться в пиридине [1], а полидифенилфосфинат  $Co^{2+}$ , например, образует аддукты с пиридином, в которых соотношение фосфинат : пиридин = 1 : 1 [4].

Исследуя растворы полидибутилфосфината цинка в бензоле, мы нашли, что добавление пиридина вызывает деструкцию полимера, в результате чего величина  $\eta_{пр}$  резко уменьшается от 0,35 до  $\sim 0,05$  (рис. 1).

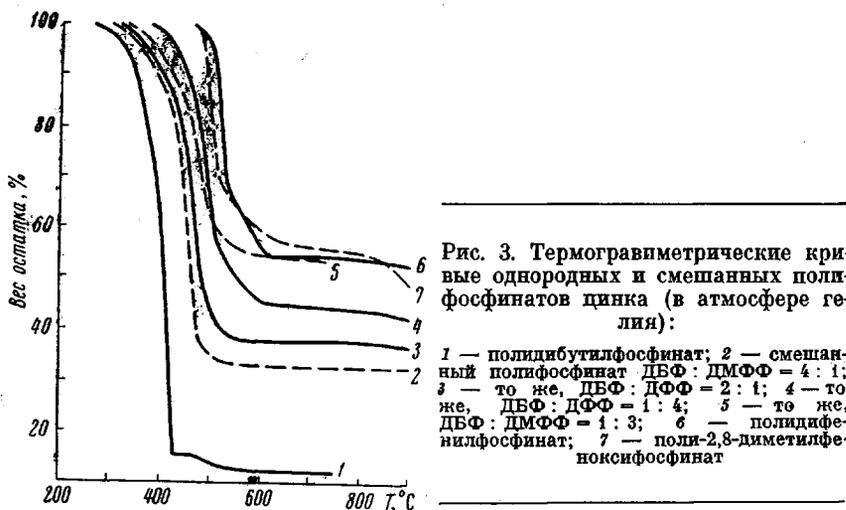
Таким образом, растворение полидибутилфосфинатов цинка и, очевидно, других полифосфинатов цинка в пиридине приводит к образованию низкомолекулярных аддуктов. Оказалось также, что растворы дибутилфосфината цинка в бензоле нестабильны. С уменьшением концентрации вязкость их уменьшается нелинейно, что делает, в частности, невозможным определение характеристической вязкости (рис. 2). Это указывает на то, что увеличение концентрации раствора, очевидно, приводит к возрастанию молекулярного веса полимера, а уменьшение концентрации — к понижению его.

Некоторые свойства однородных и смешанных полифосфинатов цинка

Полидибутилфосфинат	Мольное соотношение фосфиновых кислот в полимере *	Растворимость в органических растворителях	Элементарный состав, %						$\eta_{\text{пр}}$ (в бензоле) $c=0,5 \text{ г/100, мл}$	Температура начала разложения, °С		Остаток после нагревания до 900°, %		
			найдено			вычислено				в гелии	на воздухе	в гелии	на воздухе	
			С	Н	зола	С	Н	зола						
Полидибутилфосфинат	—	Бензол	45,82	8,64	56,44	45,78	8,65	53,20	0,36	255	—	13,0	—	
Полидифенилфосфинат	—	Хлороформ	57,37	4,05	45,12	57,62	4,00	44,69	—	450	185	52,5	47,0	
Поли-2,8-диметилфеноксифосфинат	—	н. р.	57,60	4,25	37,36	57,58	4,15	38,25	—	465	425	47,5	44,0	
Полидистирилфосфинат	—	н. р.	63,25	4,66	37,43	63,68	4,68	37,01	—	335	415	42,5	36,5	
Полидибутилдифенилфосфинат	ДБФ : ДФФ = 2 : 1	Спирт	—	—	—	—	—	—	—	300	285	36,5	36,0	
Полидибутилдифенилфосфинат	ДБФ : ДФФ = 1 : 2	Бензол	49,70	7,13	48,75	—	—	—	0,53	—	200	—	—	46,5
		Хлороформ	53,56	5,67	46,99	—	—	—	0,30	345	240	40,5	43,5	
Полидибутилдифенилфосфинат	ДБФ : ДФФ = 1 : 4	н. р.	55,25	4,79	45,16	—	—	—	—	370	265	42,5	42,5	
Полидибутил-2,8-диметилфеноксифосфинат	ДБФ : ДМФФ = 4 : 1	Спирт	—	—	—	—	—	—	—	280	—	32,0	—	
		Бензол	48,19	8,20	50,53	—	—	—	0,81	310	195	53,5 (700°)	46	
Полидибутил-2,8-диметилфеноксифосфинат	ДБФ : ДМФФ = 1 : 3	н. р.	55,21	5,04	41,67	—	—	—	—	—	250	—	42,5	
Полидибутилдистирилфосфинат	ДБФ : ДСФ = 1 : 2	Хлороформ	57,44	6,01	43,24	—	—	—	0,13	—	—	—	—	

\* ДБФ — дибутилфосфиновая кислота; ДФФ — дифенилфосфиновая кислота; ДМФФ — 2,8-диметилфеноксифосфиновая кислота; ДСФ — дистирилфосфиновая кислота; н. р. — нерастворим.

Термогравиметрические исследования показали, что во всех случаях увеличение содержания дибутилфосфиновой кислоты в смешанном полимере приводит к понижению его термостойкости как в инертной среде, так и на воздухе (рис. 3, таблица). Остатки после деструкции на воздухе полифос-



финатов цинка, содержащих дибутилфосфиновую кислоту, представляют собой бесцветные прозрачные стекла, тогда как в случае полидифенилфосфината в остатке содержится много углерода. В инертной среде полидибутилфосфинат цинка интенсивно разлагается в интервале 250—425°. Остаток составляет около 15,5% (при 445°), что хорошо согласуется с содержанием в полимере цинка.

### Экспериментальная часть

Фосфиновые кислоты, полученные по описанным ранее методикам, обладали следующими свойствами: дибутилфосфиновая [5], т. пл. 68,0—69,5° (из гексана); по литературным данным т. пл. 70—71°; дифенилфосфиновая [6] т. пл. 192—193,5° (из этанола); по литературным данным т. пл. 192,8°; 2,8-диметилфеноксифосфиновая [7] т. пл. 315—318° (из этанола); по литературным данным т. пл. выше 300°; дистирилфосфиновая [8] т. пл. 161—162° (из этанола); по литературным данным т. пл. 157—158°.

Получение полифосфинатов цинка. К кипящему раствору смеси (1 : 1) \* фосфиновых кислот (0,01 моля) в 90 мл этанола добавляли при перемешивании ацетат цинка (0,005 моля) в 10 мл этанола. Реакционную смесь выдерживали при кипении 1 час; выпавший полифосфинат последовательно экстрагировали этанолом и хлороформом. Получили 3 фракции полимера: растворимую в спирте, в хлороформе и не растворимую в органических растворителях, которые исследовали отдельно.

Термогравиметрический анализ проводили в атмосфере гелия и воздуха на электронных термовесах В-60 фирмы ДАМ (Франция). Скорость нагревания 5°/мин.; навеска 20 мг.

### Выводы

1. Получены некоторые полифосфинаты цинка и исследованы их свойства.
2. Растворимость смешанных полифосфинатов возрастает, а термостойкость падает с увеличением содержания в них остатков дибутилфосфиновой кислоты.
3. Пиридин вызывает деструкцию полидибутилфосфината цинка.
4. Растворы полидибутилфосфината цинка в бензоле нестабильны.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
24 III 1967

\* В опыте № 10 соотношение ДБФ : ДСФ = 1 : 3.

## ЛИТЕРАТУРА

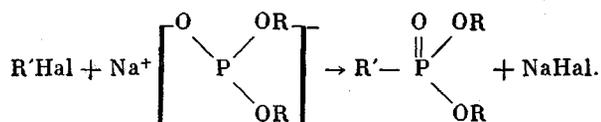
1. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. В. Дьяченко, *Высокомолек. соед.*, **Б10**, **Б9**, 583, 1967.
2. B. P. Block, S. H. Rose, C. W. Schaumann, E. S. Roth, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3200, 1962.
3. V. Crescenzi, V. Giancotti, A. Ripamonti, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 391, 1965.
4. G. E. Coates, D. S. Golightly, *J. Chem. Soc.*, 1962, 2523.
5. G. M. Kosolapoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 5508, 1950.
6. G. M. Kosolapoff, W. F. Huber, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2020, 1947.
7. L. D. Freedman, G. O. Doak, J. R. Edmisten, *J. Organ. Chem.*, **26**, 284, 1961.
8. Г. К. Фёдорова, Я. П. Шагурский, А. В. Кирсанов, *Сб. Проблемы органического синтеза*, изд-во «Наука», 1965, стр. 263.

УДК 678.7:537.533.35

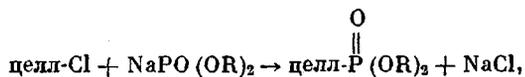
### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРДЕЗОКСИЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ДИАЛКИЛФОСФИТАМИ НАТРИЯ

*У. М. Муратова, А. Юлдашев*

Ранее нами [1, 2] были получены фосфорсодержащие производные целлюлозы по реакции Арбузова взаимодействием хлордезоксигцеллюлозы с триалкилфосфитами. Хлордезоксигцеллюлоза играла роль галоидного алкила, обычно применяемого в арбузовской перегруппировке. Известно [3, 4], что для синтеза эфиров алкилфосфиновых кислот, кроме реакции Арбузова, часто применяется реакция Михаэлиса — Беккера, протекающая по схеме:



Целью данной работы является фосфорилирование целлюлозы по реакции Михаэлиса — Беккера с использованием в качестве галоидного алкила хлордезоксигцеллюлозы (ХДЦ), так же, как и в предыдущей работе. Реакцию можно представить следующей схемой:



где R — алкил.

Кроме того, указанную реакцию можно рассматривать как реакцию нуклеофильного замещения. Реакция нуклеофильного замещения в последнее время нашла широкое применение для синтеза некоторых новых производных целлюлозы с органическими и неорганическими кислотами [5—9]. Имеется указание [10] на принципиальную возможность получения фосфорпроизводных целлюлозы по реакции нуклеофильного замещения взаимодействием тозилата целлюлозы с диэтилфосфитом натрия.

Фосфорилированием целлюлозы по реакции Михаэлиса — Беккера, так же, как по реакции Арбузова, получают производные целлюлозы, в которых атом углерода элементарного звена макромолекулы связан непосредственно с атомом фосфора. Полученные соединения можно назвать диалкиловыми эфирами целлюлозофосфиновой кислоты.

Были изучены различные условия взаимодействия ХДЦ с диалкилфосфитами натрия. На примере диметилфосфита натрия исследовано влияние растворителя, продолжительности реакции, соотношения исход-