

УДК 547.26'.122:541.64

**ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ПОЛИАЛЛИЛОВОГО СПИРТА
ДИМЕТИЛФОСФИТОМ**

Л. М. Колесова, Э. Е. Нифантьев, В. П. Зубов

В последние годы осуществлено фосфорилирование ряда гидроксил-содержащих полимеров: целлюлозы [1], лигнина [2], поливинилового спирта [3] и фенолформальдегидных смол [4] кислотами трехвалентного фосфора и их производными. Эти соединения удачно сочетают в себе легкую доступность с высокой реакционной способностью и поэтому являются очень перспективными для решения многих синтетических задач. Высокомолекулярные производные кислот трехвалентного фосфора, обладая специфическими свойствами, в последнее время начинают находить применение в качестве антиоксидантов, стабилизаторов, а также исходных соединений для получения ионообменных смол и физиологически активных полимеров.

В связи с тем, что сейчас стал доступным полиаллиловый спирт (ПАС) [5], мы поставили цель провести систематическое исследование его фосфорилирования. Начиная эту работу, мы имели в виду изучить особенности фосфорилирования ПАС и разработать методы синтеза важных в практическом отношении фосфорсодержащих полимеров. В первую очередь было исследовано фосфорилирование ПАС диметилфосфитом (ДМФ). Полученные результаты составляют предмет данного сообщения.

Все опыты проводили в среде инертного газа, контроль за ходом реакции осуществляли по количеству выделяющего спирта и по содержанию фосфора в продукте. Проведенные исследования показали, что реакция с заметной скоростью начинается при $165 - 170^\circ$ и протекает очень быстро, практически за 30 мин. при 175° , давая полимер с содержанием фосфора не выше 20% (степень фосфорилирования $\gamma = 88,5\%$). Увеличение времени реакции и повышение температуры до 190° не приводят к возрастанию степени фосфорилирования. Использование металлического натрия в качестве катализатора не понижает температуры реакции и практически не влияет на ее скорость. Проведение реакции с предварительно набухшим полимером также не меняет содержания фосфора в конечном продукте.

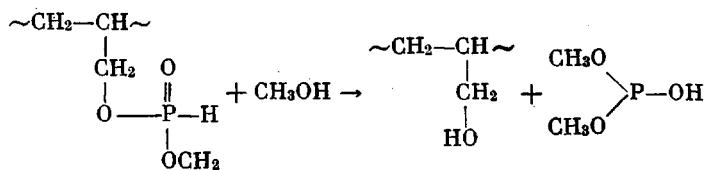
Содержание фосфора в полимерах при различной длительности реакции, проводимой при $168 - 175^\circ$, приведено ниже (на 1 звено ПАС использовали 5 молей ДМФ).

Время реакции, мин.	30	90	160	270	90
Содержание Р, %	18,61	19,61	18,89	18,50	19,16
	18,65	19,30	19,21	19,10	19,01

В зависимости от соотношения реагентов были получены полифосфиты с разными свойствами (таблица).

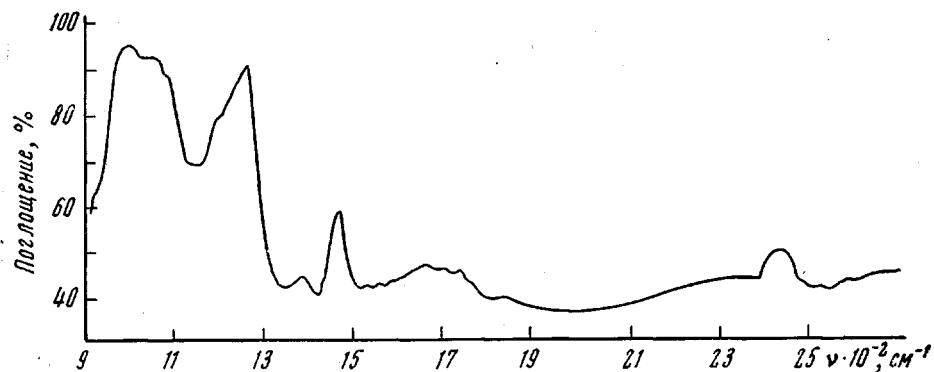
То, что синтезированные соединения представляют собой фосфиты полиаллилового спирта, было доказано их метанолизом с бумажно-хрома-

тографической регистрацией полученных низкомолекулярных соединений. При применении этого метода к полифосфитам (как спирами, так и растворимым в воде) мы обнаружили диметилfosфит и полимер, не содержащий фосфора в цепи, что указывает на наличие в исходных продуктах связи $C - O - P$, которая полностью разрушается при метанолизе.



ИК-спектры также подтверждают строение полифосфитов, так как содержат интенсивную полосу $1250 - 1260 \text{ см}^{-1}$, обусловленную валентными колебаниями фосфорильной группы, и полосу в области $2430 - 2440 \text{ см}^{-1}$, соответствующую валентному колебанию связи $P - H$ (рисунок).

Строение элементарных звеньев определено путем сопоставления содержания фосфора и метоксильных групп. Содержание метоксильных



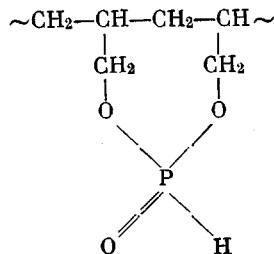
ИК-спектр кислого фосфита полиаллилового спирта

групп оказалось заниженным в ряде полимеров, синтезированных при недостатке диметилфосфита, а также в полимерах (ранее растворимых) после их высушивания в вакууме при нагревании. Например, в полимере, содержащем 17,5% фосфора, было обнаружено 13,8% метоксильных групп вместо ожидаемых 17,5% по теории в случае замещения одной метоксильной группы. Этот факт указывает на то, что в реакции могут принимать участие одна или обе метоксильные группы, что в последнем случае приводит

Влияние соотношения реагентов на свойства полифосфитов (температура реакции 168—175°)

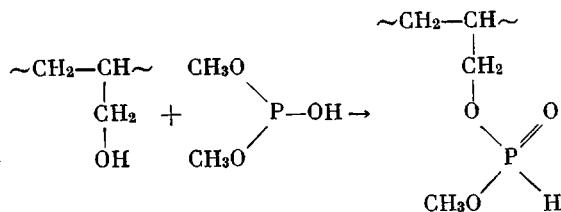
Число молей ДМФ на одно звено ПАС	Содержание Р, %	Вид полимера	Число молей ДМФ на одно звено ПАС	Содержание Р, %	Вид полимера
0,08 : 1	4,0	Каучукоподобный полимер, нерастворимый в органических растворителях	5,00 : 1	19,3	Маслообразный полимер, растворимый в воде и спирте
3,14 : 1	18,6		5,60 : 1	19,1	

к спиванию полимера, образованию циклических структур или к протеканию обоих этих процессов. Воспроизведение циклических структур

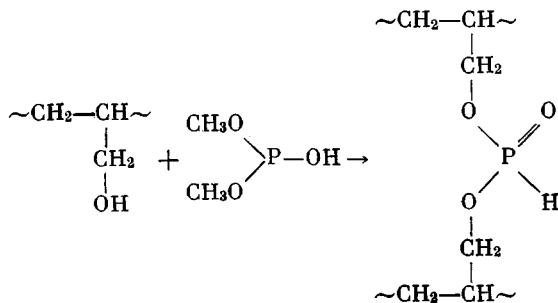


на моделях Стюарта показало, что циклы являются напряженными и их образование маловероятно.

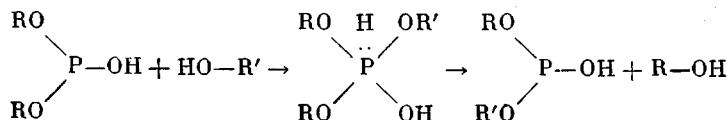
Таким образом, при фосфорилировании ПАС могут происходить две реакции: образование несимметричного фосфитного фрагмента



и замещение обеих метоксильных групп с образованием спицовых структур



По механизму реакция переэтерификации эфиров кислот трехвалентного фосфора отличается от реакции переэтерификации карбоновых кислот. Вероятно, определяющим фактором является наличие свободной пары электронов на атоме фосфора. Первоначальным актом реакции является присоединение протона спирта к фосфору, образование фосфоний-катиона, который с алcoxигруппой дает неустойчивый продукт с десятиэлектронной оболочкой на фосфоре



Второй акт реакции предполагает расщепление продукта присоединения и образование нового фосфита и спирта. Течение реакции в большей мере зависит от природы используемого гидроксильного соединения.

При этерификации ближайшего аналога полиаллилового спирта — поливинилового спирта — легко образуются ненапряженные шестичленные циклы за счет взаимодействия соседних гидроксильных групп полимера с обеими метоксильными группами диметилфосфита, что ограничивает

предельную степень фосфорилирования и возможности управления процессом. Наряду с циклизацией наблюдается протекание межмолекулярных реакций, что приводит к нерастворимому или малорастворимому продукту. Фосфорилирование другого представителя полиолов — целлюлозы — сопровождается частичной деструкцией исходного полимера.

Этих недостатков (нежелательной циклизации, деструкции) лишен используемый нами полиаллиловый спирт. Направлением протекания реакции фосфорилирования (реакции по одной или обеим метоксигруппам диметилфосфита) можно управлять, меняя условия реакции (например, отношение ДМФ : ПАС, таблица). Полиаллиловый спирт удобен также тем, что он является более термостойким полимером, чем поливиниловый спирт, который начинает разлагаться при 150° [6]. Введение фосфора в ПАС понижает начальную температуру разложения, в целом замедляя процесс деструкции. Все же температура начала разложения полимеров остается выше 200°. Так, например, 10%-ная потеря в весе для полиаллилового спирта достигается при 300°, для полифосфита с 4% фосфора — при 260 и для полифосфита с содержанием фосфора 18% — при 217°.

Экспериментальная часть

Все опыты проводили в атмосфере аргона. В работе использовали порошкообразный ПАС, полученный радиационной полимеризацией аллилового спирта в комплексе с хлористым цинком [5], молекулярный вес ПАС составляет 30 000—40 000, полимер разветвлен.

Фосфорилирование ПАС диметилфосфитом. В колбу Кляйзена помещают 3,4 г ПАС и 27 мл диметилфосфита. Реакционную смесь нагревают на масляной бане при 168—175°. Реакцию заканчивают после того, как отгонится близкое к вычисленному количество спирта (30 мин.), который собирают в приемник, охлаждаемый ацетоном с сухим льдом. Избыток диметилфосфита отгоняют в вакууме. Полученный полимер растворяют в метаноле, осаждают в эфир и промывают несколько раз эфиrom. Выход 6 г. Найдено, %: Р 19,16; 19,01; Н 7,99; 7,04; С 36,35; 36,05. Вычислено в случае 100%-ного замещения фосфором гидроксильных групп с образованием растворимого продукта, %: Р 22,7; Н 6,68; С 35,35.

Метанолиз фосфитов ПАС. 0,5 г полифосфита нагревают 35 час. на водяной бане с 20 мл абсолютного спирта, через каждые 7 час. полимер выделяют, добавляют свежую порцию метанола и вновь кипятят. Фосфит после метанолиза превращается в ПАС и диметилфосфит ($R_f = 0,93$). Чистый ДМФ имеет $R_f = 0,90$.

Хроматографирование проводили на окси алюминия в ацетоне.

Анализ полимера на фосфор. Полифосфит сжигали в кислороде по Шёнегеру [7] и спектрофотометрически определяли фосфор в виде молибден-ванадиевого комплекса [8]. Допущены следующие изменения в методике: навеска 0,003—0,006 г полимера, сжигание в 500 мл колбе в платиновой сетке; измерения оптической плотности можно начинать через 5 мин. после приготовления комплекса (а не через 30 мин.); оптическую плотность измеряли при $\lambda = 370 \text{ мкм}$ (а не 465).

Метоксильные группы в полимере определяли по способу Фибёке [9], основанному на получении иодистого метила реакцией эфира с иодистым водородом. Иодистый метил поглощали бромом, количество иодистоводородной кислоты определяли титрованием тиосульфатом натрия свободного иода, выделившегося после прибавления иодистого калия.

Термогравиметрический анализ проводили на воздухе на электронных термовесах В-60 фирмы ДАМ (Франция); скорость нагревания 3 град/мин., навеска 0,16 мг.

Выводы

1. Разработан способ синтеза фосфитов полиаллилового спирта с использованием реакции переэтерификации диметилфосфита.
2. Строение полученных полифосфитов доказано метанолизом, ИК-спектроскопией, определением содержания метоксильных групп.
3. Показана зависимость строения фосфитов полиаллилового спирта от условий их синтеза; изучена термостойкость полученных фосфитов полиаллилового спирта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Е. Нифантьев, Успехи химии, 34, 2206, 1965.
2. Э. Е. Нифантьев, В. Ф. Фурсенко, Авт. свид. 181108, 1966; Бюлл. изобретений, 1966, № 9, стр. 25.
3. Э. Е. Нифантьев, В. Ф. Фурсенко, В. Л. Львов, Высокомолек. соед., Б9, 18, 1967.
4. Э. Е. Нифантьев, С. Г. Федоров, Докл. АН СССР, 164, 1327, 1965.
5. В. Ф. Кулакова, И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Л. С. Поляк, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 299, 1967.
6. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, Изд-во АН СССР, 1960.
7. В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, изд-во «Химия», 1967.
8. J. E. Wagstaff, Analyt. Chem., 13, 1394, 1959.
9. Губен-Вейль, Методы органической химии, Методы анализа, изд-во «Химия», 1967.

PHOSPHORYLATION OF POLY(ALLYL ALCOHOL) WITH DIMETHYL PHOSPHITE

L. M. Kolesova, E. E. Nifant'ev, V. P. Zubov

Summary

A study has been made of phosphorylation of poly(allyl alcohol) with dimethyl phosphite to obtain phosphorus-containing products of practical importance. The optimum conditions of synthesis have been established. The structure of the polyphosphites obtained has been proved by IR-spectroscopy, methanolysis of final products and by determination of the methoxy groups content. The thermal stabilities of initial and final products have been estimated and compared.
