

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1976

УДК 541.64:547.241

**ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ
АНИЛИНОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ**

*K. A. Петров, B. A. Чазов, T. С. Ерохина,
L. P. Чернобровкина*

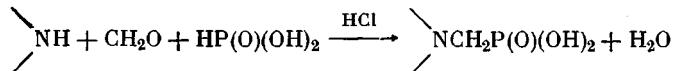
Взаимодействием анилина, формальдегида и фосфористой кислоты синтезированы фосфорсодержащие анилиноформальдегидные полимеры. Данные по зависимости свойств образующегося полимера от соотношения реагентов обсуждены в рамках предложенной схемы конденсации.

В связи с высокой и своеобразной комплексообразующей способностью аминоалкилфосфоновых кислот [1] синтез катионитов, содержащих остатки этих кислот, неоднократно являлся предметом исследования.

Предложенные в настоящее время способы получения подобных катионитов основаны на полимеризации, поликонденсации аминофосфонатных мономеров [2] или фосфорилировании, фосфонилировании и фосфоналкилировании предварительно подготовленных полимерных матриц [3]. Однако существенным недостатком перечисленных методов синтеза является необходимость предварительного получения часто труднодоступных аминофосфонатных мономеров и специальных полимерных матриц.

По этой причине представляется перспективным изыскание принципиально иных методов синтеза, которые, например, позволили бы в одном процессе совместить как образование аминофосфонатного мономера, так и его поликонденсацию. Одному из возможных направлений решения этой задачи посвящена настоящая работа.

Широко известна легкость образования полимера при взаимодействии анилина и формальдегида в присутствии минеральных кислот (например, соляной [4]). С другой стороны, простым и эффективным методом синтеза аминометилфосфоновых кислот является реакция алифатических аминов с фосфористой кислотой и формальдегидом в солянокислой среде [5].



Близость условий, необходимых для нормального протекания этих реакций (в частности, кислого катализа), и принципиальная возможность использования одних исходных соединений в обоих процессах (анилина и формальдегида) явились предпосылками, побудившими нас исследовать взаимодействия в системе анилин — формальдегид — фосфористая кислота в присутствии соляной кислоты. Ождалось, что в этом случае параллельно образованию мономера — анилинометилфосфоновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ из анилина, формальдегида и фосфористой кислоты будет протекать его поликонденсация с формальдегидом. Результаты первых опытов подтвердили это предположение — продуктами реакции действительно являются фосфорсодержащие анилиноформальдегидные поликонденсаты. Конденсация легко протекает при $120\text{--}130^\circ$ и практически завершается за 3 часа. Приведенные в таблице данные по зависимости со-

Выход, состав и растворимость фосфорсодержащих полимеров

(За исключением опыта 18 конденсацию проводили нагреванием смеси всех компонентов при 120–130°; в опыте 18 фосфористую кислоту вводили через 3 часа после начала нагревания)

Опыт, №	Соотношение PhNH ₂ :H ₃ PO ₃ :CH ₂ O	Исходные вещества					Выход, г (форма)	Найдено, %		Степень фосфорилирования (отношение P/N)	Растворимость в воде	
		анилин, г	фосфористая кислота, г	параформ, г	конц. HCl, мл	вода, мл		P	N		H-форма	Na-форма
1	1:2,06:1,3	6,8	12,3	3,0	15	7	5,0(Na)	3,80 3,81	10,65 10,65	0,161	p	mp
2	1:2,06:1,7	6,8	12,3	3,8	15	7	6,4(H)	6,00 6,00	9,20 9,30	0,294	нр	нр
3 *	1:2,06:1,9	6,8	12,3	4,2	15	7	7,8(H)	7,03 7,03	9,43 9,45	0,338	нр	нр
4	1:2,06:2,2	6,8	12,3	4,7	15	7	7,2(H)	6,90 7,00	9,22 9,27	0,340	нр	нр
5	1:2,06:2,3	6,8	12,3	5,1	15	7	10,4(H)	7,89 7,96	8,43 8,50	0,425	нр	нр
6 **	1:2,06:2,5	6,8	12,3	5,5	15	7	8,6(H)	8,48 8,50	8,45 8,33	0,456	нр	нр
7	1:2,06:2,8	6,8	12,3	6,1	15	7	9,8(H)	9,01 9,28	7,98 8,18	0,510	mp	p
8	1:2,06:3,0	6,8	12,3	7,1	15	7	9,3(H)	9,32 9,44	7,03 7,10	0,600	mp	p
9	1:2,06:3,5	6,8	12,3	8,1	15	7	9,7(H)	9,89 10,09	7,19 7,25	0,624	mp	p
10	1:2,06:4,0	6,8	12,3	8,8	15	7	6,2(H)	10,02 10,06	6,90 6,98	0,653	mp	p

* Найдено, %: С 65,30; 65,60; Н 6,60; 6,60.
** Найдено, %: С 58,47; 53,48; Н 6,10; 6,10.

Продолжение

Опыт, №	Соотношение PhNH ₂ :H ₃ PO ₃ :CH ₂ O	Исходные вещества					Выход, г (Форма)	Найдено, %		Степень фосфорилирования (отношение P/N)	Растворимость в воде	
		анилин, г	фосфористая кислота, г	параформ, г	конц. HCl, м.л.	вода, мл		P	N		H-форма	Na-форма
11	1:2,06:5,0	6,8	12,3	11,0	15	7	9,3(H)	11,42 11,48	6,15 6,16	0,843	р	р
12	1:1,56:1,9	6,8	9,4	4,2	15	7	7,7(H)	6,75 6,79	9,40 9,50	0,324	нр	нр
13	1:2,96:1,9	6,8	17,4	4,2	15	7	7,3(H)	6,43 6,53	9,48 9,50	0,309	нр	нр
14	0,7:2,06:1,9 (1:2,94:2,7)	4,7	12,3	4,2	15	7	4,6(H)	9,51 9,56	8,10 8,20	0,529	мр	р
15	1,3:2,06:1,9 (1:1,58:1,5)	8,8	12,3	4,2	15	7	7,2(Na)	3,60 3,85	10,93 10,95	0,154	р	мр
16	1:2,06:1,9	6,8	12,3	4,2	15	22	5,3(H)	6,03 6,00	9,20 9,22	0,296	нр	нр
17	1:2,06:1,9	6,8	12,3	4,2	15	37	6,7(H) *** 5,8(H) ****	8,21 8,26 13,42 13,50	7,50 7,58 6,65 6,70	0,505 0,914	нр	—
18	1:2,06:1,9	6,8	12,3	4,2	15	37	6,3(H)	1,34 1,35	11,60 11,64	0,052	нр	нр
19	0,4:1,3 (анилино-метилfosfonовая кислота):0,6	1,1	3,2 (анилинометил-fosfonовая кислота)	1,2	6	15	3,2(H)	8,14 7,78	9,20 9,39	0,387	мр	р

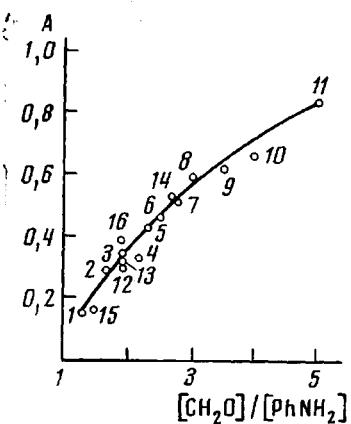
*** Найдено, %: С 51,70; 52,00; Н 5,85; 5,85.

**** Найдено, %: С 47,15; 47,30; Н 5,80; 5,92.

П р и м е ч а н и е. р — растворим, мр — малорастворим, нр — нерастворим.

става и растворимости продуктов от соотношения реагентов * показывают, что с увеличением содержания формальдегида в реакционной среде возрастает степень фосфорилирования поликонденсата и растворимость его Н- и Na-форм (таблица, опыты 1–11). Неожиданным оказалось то, что содержание фосфористой кислоты существенно не изменяет степень фосфорилирования в изученном интервале ее концентрации. Поэтому изменение количества вводимого в конденсацию анилина эквивалентно обратному изменению содержания формальдегида (таблица, опыты 3, 14, 15). Следовательно, степень фосфорилирования поликонденсата в изученном нами интервале концентраций фосфористой кислоты определяется только соотношением концентраций введенных в реакцию анилина и формальдегида, что подтверждается приведенной на рисунке зависимостью, включающей как точки с постоянными (точки 1–11), так и с различными значениями концентрации фосфористой кислоты (точки 12–15). За пределами приведенного в таблице интервала соотношений концентрации анилина и формальдегида образуются хорошо растворимые в воде продукты, отделение которых от присутствующей фосфористой кислоты затруднительно. Небольшие изменения количества используемой соляной кислоты существенно не влияют на выход и степень фосфорилирования продукта, однако в ее отсутствие конденсация протекает с низкой скоростью. Разбавление реакционной смеси водой несколько понижает степень фосфорилирования поликонденсата (таблица, опыты 3 и 16).

Ярковыраженная зависимость степени фосфорилирования продукта поликонденсации от соотношения вводимых в реакцию анилина и формальдегида предполагает полное расходование их в процессе **. Действительно, в реакционной смеси после завершения конденсации качественно не удается обнаружить анилин и формальдегид. Однако содержание углерода в выделенном продукте значительно ниже, чем должно было бы быть; исходя из полного превращения анилина и формальдегида (например, в опытах 3 и 6 содержание углерода составляет 73 и 60 % соответственно). Это обусловлено образованием в процессе реакции наряду с поликонденсатом других продуктов, выделить которые в принятых условиях обработки не удается: анализ состава реакционной смеси в опыте 17 после завершения конденсации показывает, что кроме малорастворимого поликонденсата образуется растворимый в воде продукт с более высокой степенью фосфорилирования. С учетом обоих этих продуктов выход по углероду достигает 90%; выход на введенную фосфористую кислоту в этом случае составляет 28%; обнаружено также 62% не вступившей в реакцию фосфористой кислоты. Для выяснения вопроса о том, происходит ли первоначально фосфонметилирование анилина и последующая поликонденса-



Зависимость степени фосфорилирования A от мольного соотношения формальдегида: анилин (номера точек соответствуют номерам опытов в таблице)

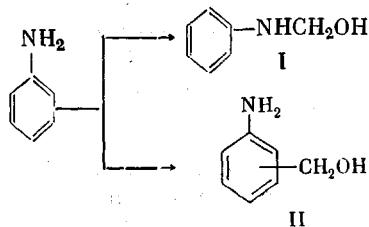
* В реакцию вводили кристаллическую фосфористую кислоту; в качестве источника формальдегида использовали параформ, поскольку применение водных растворов формальдегида (приводящего к аналогичным продуктам) затрудняет интерпретацию зависимости свойств полимера от концентрации формальдегида из-за меняющейся степени разбавления реагентов.

** Полное расходование формальдегида и анилина (при условии завершения конденсации) следует ожидать в интервале соотношений их мольных концентраций от 0,5 : 1 (продукт конденсации $(H_2NC_6H_4)_2CH_2$) до 5 : 1 (продукт конденсации $C_6H_2(CH_2OH)_3N(CH_2PO_3H_2)_2$).

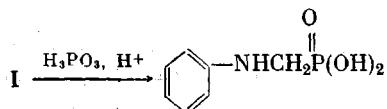
ция с формальдегидом или же сначала образуется анилиноформальдегидная матрица, которая подвергается фосфонометилированию по аминогруппам, конденсацию проводили в две стадии: взаимодействием анилина и формальдегида в присутствии соляной кислоты получали смолу, а затем в реакционную смесь вводили фосфористую кислоту (таблица, опыт 18). Если реализуется первое направление, то выделенный поликонденсат не должен содержать фосфора, поскольку анилин полностью израсходован; протекание по второму направлению привело бы к продукту, образующемуся при одновременной загрузке всех реагентов (опыт 16). Сравнение данных элементного анализа поликонденсатов опытов 16 и 18 показывает, что в процессе конденсации протекает фосфорилирование как анилина, так и анилиноформальдегидного поликонденсата, причем первое, видимо, предпочтительней. Это подтверждает также образование продукта несколько большей степени фосфорилирования (опыт 19) по сравнению с таковой для конденсата из опыта 16 при взаимодействии анилинометилфосфоновой кислоты, анилина и формальдегида в соотношении, рассчитанном по данным опыта 17.

Химизм изучаемой поликонденсации может быть представлен на примере начальной стадии следующей совокупностью процессов:

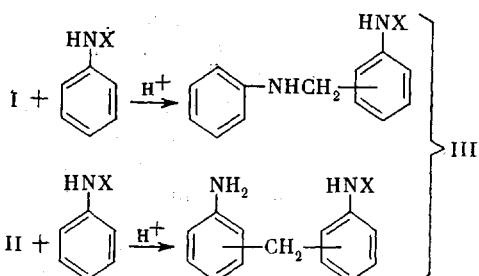
1) оксиметилирование



2) фосфорилирование



3) сшивание



где $X=H, CH_2P(OH)_2$.

Промежуточные продукты конденсации типа III вступают затем в аналогичного типа реакции.

Отмеченные выше экспериментальные закономерности находят свое объяснение в рамках этой схемы. Так, возрастание степени фосфорилирования при увеличении содержания формальдегида связано с возрастанием скорости образования N -оксиметильного производного I, далее быстро взаимодействующего с фосфористой кислотой; последнее обстоятельство,

видимо, является причиной отсутствия зависимости степени фосфорилирования от содержания фосфористой кислоты. Преимущественное протекание фосфорилирования на ранней стадии конденсации объясняется преимущественным расходованием формальдегида именно на этой стадии. В свою очередь, наблюдаемая зависимость растворимости образующихся конденсатов от содержания формальдегида (таблица) обусловлена тем, что для получения нерастворимого конденсата высокой молекулярной массы требуется оптимальное соотношение концентраций реагентов на стадии спшивания и нарушение его (при недостатке или избытке формальдегида) приводит к обрыву поликонденсации на стадии образования олигомерных водорастворимых продуктов.

Синтезированные описанными методами фосфорсодержащие анилиноформальдегидные полимеры представляют собой желто-зеленые порошки (диаметр зерен 0,5–3 мм), неплавкие и негорючие. Поликонденсаты из опытов 7–11 растворимы в воде и значительно лучше в водных щелочах; при нагревании они растворяются в соляной кислоте и выделяются из раствора после разбавления водой.

Все поликонденсаты нерастворимы в органических растворителях. Полимеры из опытов 2–6 устойчивы к действию 5 н. растворов H_2SO_4 и $NaOH$ и несколько менее устойчивы по отношению к 1 н. HNO_3 .

Наличие остатков фосфоновой кислоты обуславливает ионообменные свойства нерастворимых поликонденсатов: их полная объемная емкость в зависимости от содержания фосфора составляет 3,26–6,35 мг-экв/г Н-формы.

ИК-спектры (сняты на приборе ИКС-22, $NaCl$, вазелиновое масло) поликонденсатов и анилинометилфосфоновой кислоты имеют много общего: в обоих случаях наблюдаются полосы поглощения при 1600 и 1500 см^{-1} (фенильное кольцо), 1160 см^{-1} ($P=O$), в областях 2100 – 2700 , 1630 – 1660 см^{-1} (NH_2^+) и при 3300 см^{-1} (OH); различие в их строении определяется поглощением при 4000 см^{-1} (вероятно, CH_2OH) и 840 – 820 см^{-1} (тетразамещенное бензольное кольцо) для поликонденсатов, тогда как в спектре анилинометилфосфоновой кислоты эти полосы отсутствуют и наблюдается серия полос в области 800 – 680 см^{-1} (монозамещенное бензольное кольцо [6]). ИК-спектр поликонденсата на основе анилинометилфосфоновой кислоты (опыт 19) полностью идентичен остальным.

Синтез и выделение фосфорсодержащих анилиноформальдегидных поликонденсатов. Смесь анилина, фосфористой кислоты, параформа, соляной кислоты и воды (количества приведены в таблице) нагревали при 120 – 130° 3 часа. Далее реакционную массу разбавляли 70 мл насыщенного раствора хлористого цинка и тщательно перемешивали. Выделившийся поликонденсат отфильтровывали и обработкой концентрированным раствором $NaOH$ переводили в Na-форму.

Нерастворимые в воде Na-формы (таблица, опыты 1–6, 12, 13, 16, 18) отделяли фильтрованием, промывали водой и действием конц. HCl переводили в H-форму. Последнюю тщательно промывали горячей водой до отсутствия Cl^- и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 .

Расторимые в воде Na-формы поликонденсатов (таблица, опыты 7–10, 14) переводили в малорастворимую H-форму действием конц. HCl , отфильтровывали и далее обрабатывали, как описано выше.

Поликонденсаты из опытов 1 и 15 выделяли в виде менее растворимой Na-формы, поскольку H-форма хорошо растворима в воде.

Поликонденсат из опыта 11 выделяли следующим образом: реакционную массу после окончания конденсации упаривали при $100^\circ/20\text{ torr}$, кипятили со 100 мл этанола; поликонденсат отфильтровывали, промывали этанолом и сушили в вакууме над P_2O_5 .

Изучение состава реакционной смеси (опыт 17 таблицы). Поликонденсацию проводили при 120 – 130° и соотношении компонентов, приведенном в таблице. Затем реакционную массу выливали в 100 мл воды, осадок водонерастворимого поликонденсата отфильтровывали (6,7 г после сушки). Фильтрат упаривали при $100^\circ/20\text{ torr}$, остаток кипятили со 100 мл этанола; нерастворимый в спирте поликонденсат отфильтровывали (5,8 г после сушки). Из фильтрата частично отгоняли этанол и добавляли анилин; анилиновую соль фосфористой кислоты отфильтровывали и сушили над P_2O_5 . Получали 11,8 г с т. пл. 177 – 178° . Найдено, %: C 41,00; 41,08; H 5,70; 5,80; N 8,04; 8,07; P 17,70; 17,80; $C_6H_{10}NO_3P$. Вычислено, %: C 41,14; H 5,71; N 8,00; P 17,71.

Конденсация анилинометилфосфоновой кислоты, анилина и параформа (опыт 19).
Смесь анилина, анилинометилфосфоновой кислоты, параформа, соляной кислоты (количество приведены в таблице) нагревали при 120–130° 3 часа. Далее реакционную массу обрабатывали аналогично описанному выше.

Поступила в редакцию
9 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Н. М. Дятлова, О. Г. Архипова, М. В. Рудомино, Успехи химии, 37, 1161, 1968.
2. G. Manecke, H. Heller, Angew. Chemie, 72, 523, 1961; Makromolek. Chem., 55, 51, 1961.
3. J. Kennedy, K. G. Ficken, J. Appl. Chem., 8, 465, 1958; Англ. пат. 859834, 1961; А. Б. Даванков, Ю. А. Лейкин, В. Ратайчак, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A15, 1203, 1973.
4. А. Ф. Николаев, Синтетические полимеры и пластические массы, «Наука», 1969.
5. K. Moedritzer, R. Irani, J. Organ. Chem., 31, 1603, 1966.
6. K. Nakamichi, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.