

Contribuții privind stabilirea structurii produsului de policondensare termică a 2-cloroetilfosfonatului de *bis*(2-cloroetil)

IOAN TALO^{a1*}, ALFA XENIA LUPEA²

¹ Institutul de Medicină Legală Timișoara, Str. Martir Marius Ciopec Nr 3,300737, Timișoara, România

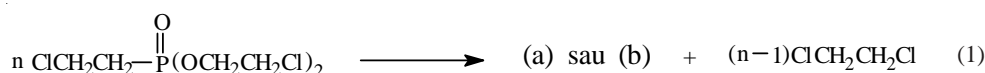
² Universitatea Politehnică Timișoara, Bdul. Mihai Viteazul, Nr. 1, 300222, Timișoara, România

The paper presents chemical arguments for the structure of polyphosphonates formed by the thermic polycondensation of 2-chloroethylphosphonate of bis(2-chloroethyl) and in course of tris(2-chloroethyl)phosphite isomerization. By the selective hydrolysis of the poly-condensation product in aqueous solutions of hydrofluoric acid, at 95°C and the gas-chromatographic analysis of the reaction mixture, derivatised with diazomethane, we can discriminate between the two possible structures and establish the medium numeric degree of polycondensation.

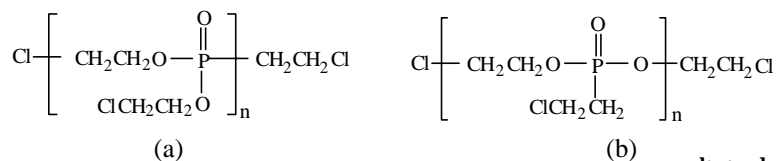
Key words: 2-chloroethylphosphonate of bis(2-chloroethyl), polyphosphonates, hydrofluoric acid, 2-chloroethylphosphonic acid, 2-hydroxiethylphosphonic acid

2-Cloroetilesterii acidului 2-cloroetilfosfonic utilizați ca ignifugați sunt intermediari de bază în sinteza acidului 2-cloroetilfosfonic, produs cu largi aplicații ca biostimulator. La sinteza acestor produși se pornește de la *tris*(2-cloroetil)fosfit, care se supune izomerizării la 150-190°C, la 2-cloroetilfosfonat de *bis*(2-cloroetil), proces însoțit de formarea unor produși cu masă moleculară mare a căror structură nu este pe deplin lămurită.

La izomerizarea termică a *tris*(2-cloroetil)fosfitului la 2-cloroetilfosfonat de *bis*(2-cloroetil) și la policondensarea termică a 2-cloroetilfosfonatului de *bis*(2-cloroetil) se formează polifosfonați și se elimină 1,2-dicloroetan [1-6], conform reacției (1).



în care (a) și (b) reprezintă structurile :



Desfășurarea acestor formule generale pune în evidență puntea monoesterică, ce conține legătura C-P (c) în cazul formulei (a) și puntea diesterică (d) în cazul formulei (b):



Produsele de policondensare de acest fel se utilizează ca ignifuganți [2-5] și sunt implicate în procedeul de sinteză a acidului 2-cloroetilfosfonic pornind de la etilenoxid și tricolorura de fosfor [7], astfel că structura lor prezintă interes tehnic și științific.

Gloede și Gross [1] propun structura (a), luând în considerare un mecanism de policondensare cu participarea *tris*(2-cloroetil)fosfitului, fapt infirmat de cinetica izomerizării acestuia [6], iar alte lucrări [2-5] iau în considerare structura reprezentată prin formula (b).

Într-o lucrare anterioară, noi am propus un mecanism de formare a produselor de policondensare, cu participarea ionilor de clor și a 2-cloroetilfosfonatului de 2-cloroetil [6], conform căruia se pot forma oricare din structurile (a) și (b).

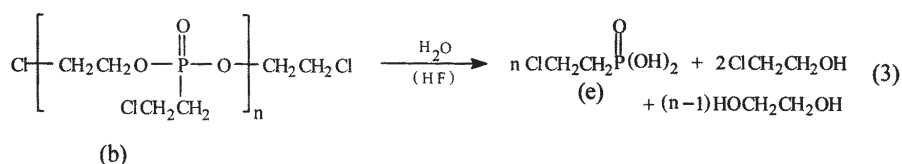
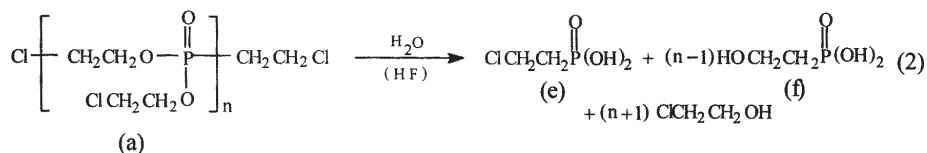
Structura acestor poliesteri poate fi stabilită pe cale chimică, dacă se dispune de un procedeu de degradare selectiv și cantitativ, care să scindeze fragmente caracteristice fiecăruia. Scindarea în mediu apos nu dă

rezultate datorită stabilității excepționale a polifosfonaților. În mediu bazic au loc reacții secundare prin dehidroclorurare însoțită de descompunerea acidului 2-cloroetilfosfonic la etilenă și ioni fosfat [8]. Scindarea hidrolitică în mediu de acid clorhidric sau bromhidric și clorurarea sunt însoțite de reacții secundare și/sau formare de produse care nu caracterizează univoc structura polifosfonaților.

Recent [9], s-a cercetat și stabilit capacitatea particulară a acidului fluorhidric în mediu apos de a cataliza selectiv hidroliza 2-cloroetilesterilor acizilor fosfonici, cantitativ și cu viteză mare la temperaturi moderate (sub 100°C).

În cazul structurilor (a) și (b) hidroliza are loc conform reacțiilor (2) și (3):

*e-mail: alfa.lupea@chim.upt.r



Structura (a) duce la acid 2-cloroetilfosonic (e) și acid 2-hidroxi-etilfosonic (f) în raport molar 1/(n-1) pentru fiecare specie cu grad de policondensare n alături de 2-cloroetanol, iar structura (b) la acid 2-cloroetilfosonic (e), etilenglicol și 2-cloroetanol. Prin urmare, hidroliza selectivă a produsului de policondensare termică a 2-cloroetilfosfonatului de bis(2-cloroetil) permite stabilirea structurii prin identificarea produselor formate iar din raportul molar al acestora se poate calcula gradul mediu numeric de policondensare, n.

Scopul cercetărilor efectuate de noi este de a stabili structura polifosforaților formați la izomerizarea termică a tris(2-cloroetil)fosfitului și a policondensării termice a 2-cloroetilfosfonatului de bis(2-cloroetil) prin hidroliză selectivă urmată de identificarea și determinarea produselor de reacție.

Partea experimentală

Reactivi

- 2-cloroetilfosfonat de bis(2-cloroetil), proaspăt distilat, preparat prin izomerizarea termică a tris(2-cloroetilfosfitului) [6];
- produs de policondensare termică la 180 °C timp de 32 h a 2-cloroetilfosfonatului de bis(2-cloroetil) [6];
- reziduu de distilare de la procesul de izomerizare termică a tris(2-cloroetil)fosfitului la 180 °C;
- 2-cloroetanol, hidrat de hidrazină Aldrich;
- etilenglicol, hidroxid de potasiu rotulis, eter etilic, alcool metilic, acid fluorhidric soluție 40 %, reactivi Merck;
- diazometan, soluție eterică proaspăt preparată [10];
- dimetilesterul acidului 2-cloroetilfosonic, obținut prin derivatizare cu diazometan, soluție 0,1 % în eter etilic;

-dimetilesterul acidului 2-hidroxi-etilfosonic, obținut prin derivatizare cu diazometan, soluție 0,1 % în eter etilic.

Modul de lucru

Aparatura

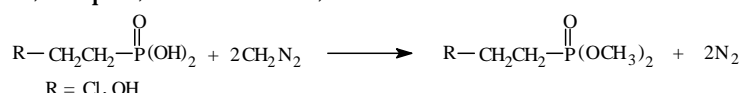
- Ultratermostat U10, prevăzut cu suport pentru baloane, atașat la un vibrator electric de 50 Hz cu amplitudine de 3 mm;
- Gazcromatograf Becker-Packard Model 417, cu dublă coloană, cu detector FID;
- Vas de hidroliză din teflon cu capacitatea de 2 mL, prevăzut cu refrigerent cu aer sub forma unui tub de teflon cu diametrul interior de 5 mm și înălțime 20 cm.

Materiale:

- baloane cotate de 25 mL; pipete automate 50 și 200 μL, cu vârfuri din policlorură de vinil; seringă Hamilton de 10 μL.

În reactorul de teflon se introduc câte 0,5 g probă și soluție apoasă de acid fluorhidric 20%, în raport molar acid fluorhidric/fosforați = 3/1. Se montează refrigerentul de aer și se introduce reactorul în termostatul aflat la 95°C. După 3 h se obține un amestec de reacție omogen, sub forma unui lichid limpede de culoare gălbuie. Compoziția amestecului de acizi fosfonici și alcoolii formați la hidroliză s-a determinat prin gazcromatografie pe coloana convențională cu fază staționară Carbowax 20 M depusă pe Chromosorb W.

Acizii fosfonici se transformă în prealabil în dimetilesteri prin reacție cu diazometan, esteri cu proprietăți gazcromatografice potrivite condițiilor de analiză:



Tabelul 1

TIMPI DE RETENȚIE PENTRU PRODUSII DE HIDROLIZĂ PE COLOANA CU FAZĂ STAȚIONARĂ CARBOWAX 20 M

Nr.crt.	Compus	Temperatura coloanei (°C)	Timp de retenție (sec)
1	2-cloroetilfosfonat de dimetil	180	298
2	2-hidroxi-etilfosfonat de dimetil	180	269
3	2-cloroetanol	120	107
4	etilenglicol	160	128

Tabelul 2

COMPOZIȚIA RELATIVĂ A PRODUSELOR DE HIDROLIZĂ

Nr. crt.	Produs supus hidrolizei	Acid 2-cloroetilfosonic, %	Acid 2-hidroxi-etilfosonic, %	Etilenglicol
1	2-cloroetilfosfonat de bis(2-cloroetil)	98,8	1,2	absent
2	Reziduu de distilare de la procesul de izomerizare termică a tris(2-cloroetil)fosfitului *	82,90	18,10	absent
3	Produs de policondensare termică a 2-cloroetilfosfonatului de bis(2-cloroetil)	33,50	66,50	absent

* Reziduu de distilare mai conține 22,0 % 2-cloroetilfosfonat de bis(2-cloroetil)

Un volum de 0,2 mL amestec de reacție răcit se introduce, picătură cu picătură, într-un balon cotat de 25 mL ce conține 15 mL soluție eterică de diazometan. După o oră se aduce la semn cu alcool metilic. Amestecul de metilesteri este supus analizei gascromatografice.

Analiza gascromatografică s-a efectuat în următoarele condiții:

- coloana de oțel inoxidabil cu lungimea 1,80 m, diametru 4 mm, umplută cu Carbowax 20 M, deșus 5 % pe Chromosorb W AW-DMCS, 100 mesh [11];
- gaz purtător azot, debit 55 mL/min;
- debit de hidrogen 35 mL/min, debit de aer 280 mL/min;
- volum de probă 2 μL;
- temperatura coloanei 120-180 °C, în funcție de componentul analizat, conform tabelului 2;
- temperatura injectorului 220°C, temperatura detectorului 200°C.

Rezultate și discuții

Au fost supuse hidrolizei cu soluții apoase de acid fluorhidric probe de 2-cloroetilfosfonat de *bis*(2-cloroetil), reziduu de distilare a 2-cloroetilfosfonatului de *bis*(2-cloroetil) obținut prin izomerizarea *tris*(2-cloroetil)fosfitului și produs de policondensare termică a 2-cloroetilfosfonatului de *bis*(2-cloroetil).

În tabelul 1 se prezintă condițiile de lucru și timpii de retenție pentru produsele de hidroliză după derivatizare, respectiv metilesterii acizilor 2-cloroetilfosfonic, 2-hidroxi-etilfosfonic, 2-cloroetanol și etilenglicol.

Conform datelor din tabelul 2, se constată formarea acizilor 2-cloroetilfosfonic (e) și 2-hidroxi-etilfosfonic (f) și absența etilenglicolului atât la hidroliza polifosforaților formați în cursul izomerizării termice a *tris*(2-cloroetil)fosfitului cât și a produsului de policondensare a 2-cloroetilfosfonatului de *bis*(2-cloroetil). Aceste rezultate arată că se formează polifosforații cu structura (a), cu punți de tip (c) atât în timpul izomerizării *tris*(2-cloroetil)fosfitului cât și la policondensarea termică a 2-cloroetilfosfonatului de *bis*(2-cloroetil). Ținând seama de rezultatele obținute de noi privind cinetica izomerizării *tris*(2-cloroetil)fosfitului [6], considerăm că produsele cu masă moleculară mare se formează în cursul acestei reacții prin transformarea consecutivă a 2-cloroetilfosfonatului de *bis*(2-cloroetil) format inițial.

Din raportul concentrațiilor de acid 2-cloroetilfosfonic și 2-hidroxi-etilfosfonic se deduce, ținând seama de coeficienții stoechiometrici ai reacției de hidroliză (2), un grad mediu numeric de policondensare $n = 3,27$ pentru produsul de policondensare termică a 2-cloro-etilfosfonatului de *bis*(2-cloroetil) la 180 °C timp de 32 h la presiune atmosferică. Gradul mediu numeric de policondensare calculat în raport cu cantitatea de 1,2-dicloroetan formată la 180°C în timp de 32 h [6], este $n = 3,42$, apropiat de cel obținut pe baza raportului acid 2-cloroetilfosfonic/ 2-hidroxi-etilfosfonic.

Această selectivitate a reacției de policondensare implică o mare diferență de reactivitate între grupările

2-cloroetil și 2-cloroetoxi și este de așteptat ca în cazul *tris*(2-cloro-etil)fosfatului și a esterilor fosforați ce conțin grupări atașate la fosfor fără substituenți deplasabili (de ex. alchil, alchenil) reacția de acest tip, dacă are loc, se va produce la atomul de clor al grupelor 2-cloroetoxi și vor fi necesare condiții mai drastice (temperatură mai înaltă, catalizator, timp de reacție mai lung).

Susceptibilitatea atomului de clor din poziția 2 față de atomul de fosfor la substituția nucleofilă [12] se poate datora activării prin efect inductiv de către gruparea fosforil a acestei poziții, fapt confirmat și de uoșurina schimbului de halogen în cursul acidolizei 2-cloroetilfosfonatului de *bis*(2-cloroetil) cu acid bromhidric 48 % [9].

Concluzii

1. Prin hidroliza selectivă în mediu de acid fluorhidric și analiza produșilor de reacție s-a stabilit structura produselor cu masă moleculară mare formate în cursul izomerizării *tris*(2-cloroetil)fosfitului și a policondensării termice a 2-cloroetilfosfonatului de *bis*(2-cloroetil) și a gradului mediu numeric de policondensare.

2. În ambele procese are loc formarea polifosforaților cu structura generală (a) ce conțin fragmente de tip (c) :



Prin urmare, reacția de policondensare termică are loc în ambele cazuri prin același mecanism din 2-cloroetilfosfonat de *bis*(2-cloroetil), foarte probabil prin atacul nucleofil al ionului de 2-cloroetilfosfonat de 2-cloroetil la atomul de clor al grupării direct atașate la atomul de fosfor.

Bibliografie

1. GLODE J., GROSS G., Zhurnal Obscei Him., **54**, nr. 7, 1984, p.1141
2. HONIG M.L., WALSH E.N., U.S. Pat 3,954,917, 4 mai 1976, C07F 9/08; C08J 9/00
3. SHIM K.S., WALSH N., U.S. Pat. 3,959,415 , 25 mai 1976, C07F 9/08
4. SHIM K.S., WALSH N., U.S. Pat. 3,959,414 , 25 mai 1976, C07F 9/08
5. WEIL E.D., U.S. Pat 4,013,814 , 22 martie 1977 ,C07L 9/08
6. TALO^a I., LUPEA ALFA XENIA, TĂRĂBA^aANU-MIHĂILĂ C., BANDUR G., Rev.Chim. (București) , **57**, nr. 2, 2006, p.138
7. COPES J.P., RANDALL D.I., Fr pat. 1,565742 , 2 mai 1969, (Cl C07f, A01n); CA **73**, 35510a, 1970
8. SEGAL Y., TOIA R., CASINA J.E., Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem., 1993, **75**, 1-4, p.191
9. TALO^a I., LUPEA ALFA-XENIA, TODERICI A.M., Rev. Chim. (București), în curs de publicare
10. FREIDLIN G.H., NESTEROVA R.G., Zh. Anal. Him., **27** , nr.10, 1972, p 2067
11. TALO^a I., CIOCANIM., PEUDAN A., Procedură de cercetare analitică în intoxicațiile acute cu etilenglicol, Sesiunea de Comunicări Științifice a Universității Europene Drăgan, Lugoj 17-18 mai 2002, Secțiunea Criteriologie Medico-Legală și Juridică, , Ed. Dacia Europa Nova, Lugoj, 2003, p. 205
12. FIELDS S.C., Tetrahedron, **55**, 1999, p.12237

Intrat în redacție: 10.05.2006