

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ НЕКОТОРЫХ СТАБИЛЬНЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ КСАНТОГЕНАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ
ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Р. Г. Жбанков, В. И. Непочатых, Р. Марунов,
З. А. Роговин*

Ксантогенаты целлюлозы находят важное применение в вискозной промышленности. Этим обстоятельством объясняется большое число работ, посвященных изучению условий получения этих эфиров и их свойств [1]. Методы инфракрасной спектроскопии в изучении строения ксантогенатов целлюлозы не использовались, что объяснялось, в частности, низкой стабильностью этих соединений.

В последнее время были разработаны условия получения ряда стабильных производных ксантогенатов целлюлозы [2]. Для исследования строения этих соединений могут быть использованы методы инфракрасной спектроскопии. Некоторые из этих производных были изучены нами при применении указанных методов исследования. Полученные результаты вкратце изложены в данной статье.

Характеристика изученных образцов приведена в таблице. Получение инфракрасных спектров производилось на спектрофотометре ИР-10 в области трех призм: $4000-2600\text{ см}^{-1}$ (LiF), $2000-700\text{ см}^{-1}$ (NaCl), $700-400\text{ см}^{-1}$ (KBr).

Состав исследованных стабильных производных ксантогенатов целлюлозы

№ п. п.	Наименование образца	Структурная формула	Степень этерификации (γ)
1	Метилксантогенат	Целл — $\begin{array}{l} \text{OC} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{SCH}_3 \end{array} \end{array}$	8 30 160
2	<i>п</i> -Нитрофенилксантогенат	Целл — $\begin{array}{l} \text{OC} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{SC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \end{array} \end{array}$	20
3	Диэтилацетамидксантогенат	Целл — $\begin{array}{l} \text{OC} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{SCH}_2\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \end{array}$	30
4	Фенилтиоуретан	Целл — $\begin{array}{l} \text{OC} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{SNHC}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	22

На рис. 1—3 приведены записи полученных спектров. Образцы ксантогенатов готовились для анализа путем запрессовки в KBr под вакуумом. Для сопоставления приведены спектры метилцеллюлозы, ацетилцеллюлозы и гидратцеллюлозного волокна, полученные в аналогичных условиях.

Проанализированные в работе образцы дали возможность сопоставить спектры стабильных производных ксантогенатов целлюлозы оди-

* 110-ое сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

накового химического строения, но разной степени замещения, а также образцы производных ксантогенатов целлюлозы различного химического строения, но с примерно одинаковой степенью замещения.

Как видно из данных, приведенных на рис. 1, с увеличением степени этерификации целлюлозы происходит уменьшение интенсивности полосы группы ОН ($3500-3000\text{ см}^{-1}$). Значительное уменьшение интенсивности

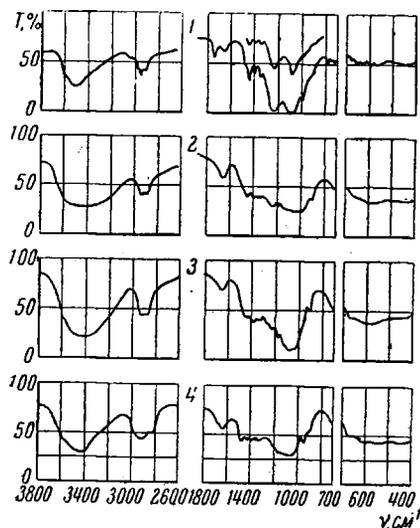


Рис. 1

Рис. 1. Спектры метилксантогенатов целлюлозы соответственно с $\gamma = 160$ (1), $\gamma = 30$ (2), $\gamma = 8$ (3) и метилцеллюлозы (4)

Для сопоставления приведен спектр продукта с $\gamma = 160$ при меньшей концентрации его в исходном образце

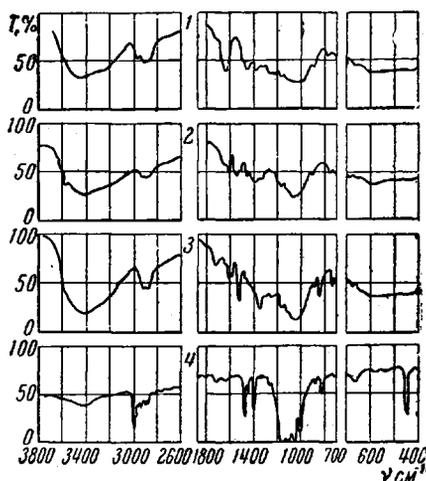


Рис. 2

Рис. 2. Спектры диэтилацетамидксантогената целлюлозы (1), фенилтиоуретана целлюлозы (2), *p*-нитрофенилксантогената целлюлозы (3), этилксантогената калия (4)

этой полосы в образцах метилксантогената с $\gamma = 160$ (по данным химических анализов) свидетельствует о высокой степени замещения в этих эфирах целлюлозы. Интересно отметить, что в спектре этого продукта максимум полосы гидроксильных расположен в области 3480 см^{-1} , т. е. в области гидроксильных групп, связанных водородной связью. Однако в отличие от спектра целлюлозы, эта полоса имеет отчетливо выраженную асимметрию с максимумом поглощения, смещенным в длинноволновую область. Это может свидетельствовать о преобладании определенных типов водородных связей.

В области валентных колебаний групп СН в спектре метилксантогената целлюлозы с $\gamma = 160$ наблюдается некоторое уменьшение поглощения в области 2900 см^{-1} , появление резкой полосы 2920 см^{-1} с выступом 2950 см^{-1} и слабой полосы около 2990 см^{-1} .

Учитывая значительную интенсивность полос валентных колебаний групп $>\text{СН}_2$ и слабую — валентных колебаний групп $-\text{СН}$, можно полагать, что величина интегрального поглощения в области $3000-2800\text{ см}^{-1}$ в спектре целлюлозы в значительной мере обусловлена груп-

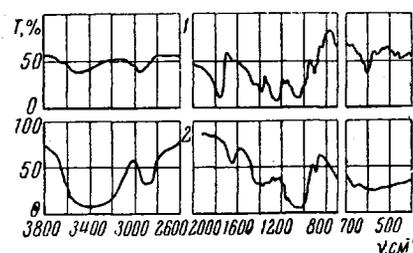


Рис. 3. Спектры ацетилцеллюлозы (1) и гидратцеллюлозы (2)

пами $> \text{C}=\text{O}$. Уменьшение поглощения в области 2900 см^{-1} наблюдалось в спектрах ряда сложных эфиров целлюлозы и может служить косвенным признаком наличия сложноэфирных групп у углеродного атома в положении шесть в элементарном звене макромолекулы целлюлозы [3, 4].

Полосы около 2920 см^{-1} и 2990 см^{-1} в спектре метилксантогената следует отнести к валентным колебаниям $-\text{C}-\text{H}$ в группе $-\text{S}-\text{CH}_3$. Действительно, в спектрах таких соединений, как диметилсульфид ($\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_3$), диметилдисульфид ($\text{CH}_3-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$), метилтретиометил ($\text{CH}_3-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$) наиболее сильная полоса в области валентных колебаний $-\text{C}-\text{H}$ расположена около $2910-2920 \text{ см}^{-1}$ и, кроме

того, наблюдается наличие слабой полосы в области $2980-2990 \text{ см}^{-1}$ [5, 6]. Полоса 2920 см^{-1} и более слабая около 2990 см^{-1} наблюдалась в спектре бензолтиометана [6]. С другой стороны, известно, что в алифатических углеводородах частоты валентных колебаний метильных групп весьма характеристичны и расположены около 2960 и 2870 см^{-1} [7, 8].

Существенно отметить, что, несмотря на высокую степень этерификации некоторых препаратов метилксантогената целлюлозы, интенсивность полос валентных колебаний групп $-\text{CH}_3$ в спектре метилксантогената целлюлозы невелика (см., например, спектры метилцеллюлозы и метилксантогената целлюлозы, приведенные на рис. 1). Подобное явление наблюдалось и для ацетилцеллюлозных продуктов. Слабая интенсивность полос валентных колебаний метильных групп в спектрах этих эфиров не случайна и обусловлена, по всей вероятности, влиянием двойных связей сложноэфирных групп. По данным Фокса и Мартина [9], исследовавших большое число углеводов, интенсивность валентных колебаний метильных и метиленовых групп уменьшается, когда они располагаются у двойных связей.

В спектре метилксантогената целлюлозы с $\gamma = 160$ наблюдается небольшая по интенсивности полоса около 1720 см^{-1} . Наличие этой полосы свидетельствует о присутствии небольшого числа групп $> \text{C}=\text{O}$. Интерпретация данного факта пока затруднительна. Появление в спектрах ксантогенатов слабой полосы 1640 см^{-1} следует объяснить наличием небольших количеств адсорбированной влаги.

При сопоставлении спектров гидратцеллюлозы и метилксантогената целлюлозы с $\gamma = 30$ (рис. 1, кривая 2 и рис. 3, кривая 2) видно, что в препарате метилксантогената целлюлозы происходит некоторое уменьшение поглощения в области $1400-1300 \text{ см}^{-1}$ и исчезновение полосы около 1370 см^{-1} . В работах [10, 11] было показано, что в этой области в спектре целлюлозы лежат полосы поглощения, обусловленные деформационными колебаниями первичных гидроксильных групп разных поворотных изомеров (1370 , 1340 и 1320 см^{-1}). Полученные в настоящей работе результаты подтверждают вывод об отнесении этих полос поглощения к деформационным колебаниям гидроксильных групп.

Для спектра метилксантогената целлюлозы с высокой степенью этерификации характерно наличие резких полос 1420 , 1380 и 1320 см^{-1} . Полосу 1420 см^{-1} следует приписать асимметричным деформационным колебаниям метильных групп. Так, например, для диметилсульфида и диметилдисульфида наблюдается интенсивная полоса в области $1400-1440 \text{ см}^{-1}$ [6].

Поглощение около 1380 см^{-1} нельзя объяснить наличием симметричных деформационных колебаний метильных групп по аналогии с их частотой в спектрах алифатических углеводов. Как известно [7], частота этих колебаний в основном определяется электроотрицательностью

атома элемента, к которому она присоединена. Например, в спектрах галоидных метилов частота симметричных деформационных колебаний метильных групп варьирует в пределах $1470-1255 \text{ см}^{-1}$ [10]; в группе $\text{CH}_3-\text{O}-$ ее частота равна 1456 см^{-1} (метанол), 1466 см^{-1} (диметиловый эфир [7] и т. д. В случае присоединения метильных групп к атому серы частота их симметричных деформационных колебаний принимает значения 1323 см^{-1} (диметилсульфид — $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_3$), 1300 см^{-1} (диметилдисульфид — $\text{CH}_3-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$) [6, 7].

Учитывая эти данные, наиболее целесообразно в анализируемом спектре метилксантогената к частоте симметричных деформационных колебаний метильных групп отнести полосу 1320 см^{-1} .

По данным ряда авторов [6, 13, 14, 15], частота валентных колебаний связи $>\text{C}=\text{S}$ лежит в области $1400-1300 \text{ см}^{-1}$. Если это утверждение справедливо, то в исследованных нами препаратах к связи $>\text{C}=\text{S}$ можно весьма осторожно отнести полосу около 1380 см^{-1} (см. рис. 1 кривую 1).

Следует отметить, что в спектре метилксантогената калия $\left(\text{CH}_3-\text{O}-\text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{SK} \end{array} \right)$ также наблюдалась небольшая по интенсивности полоса поглощения в области 1380 см^{-1} [16], которую едва ли можно приписать симметричным деформационным колебаниям CH_3 в группе $\text{CH}_3-\text{O}-$.

Следует, однако, отметить, что при изучении ряда низкомолекулярных ксантогенатов отдельные авторы не смогли идентифицировать частоту связи $>\text{C}=\text{S}$ [16, 18]. Это может свидетельствовать о нехарактеристичности полосы связи $>\text{C}=\text{S}$ по частоте и интенсивности.

При сопоставлении метилксантогенатов целлюлозы с разной степенью замещения (рис. 1) видно закономерное увеличение поглощения около 1220 см^{-1} . Для продуктов с $\gamma = 160$ характерно также наличие резкой полосы 1070 см^{-1} . Возможно, что в спектрах метилксантогенатов с более низкой степенью этерификации эта полоса не проявляется из-за сильного поглощения в области $1200-1000 \text{ см}^{-1}$ макромолекулам самой целлюлозы.

В работах [6, 7, 15] показано, что спектры эфиров характеризуются сильными полосами поглощения эфирных связей $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ в пределах $1300-1050 \text{ см}^{-1}$. По известным литературным данным [6, 7, 15] частота валентных колебаний $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ для простых эфиров не пре-

восходит значению 1150 см^{-1} , в то время как в спектрах большинства соединений, содержащих эфирные группы с ненасыщенным углеродным атомом, как правило, появляются интенсивные полосы в области $1300-1150 \text{ см}^{-1}$. Аналогичное явление наблюдается и в спектрах эфиров целлюлозы. Например, в спектре ацетилцеллюлозы наблюдается интенсивная полоса 1240 см^{-1} [3], тогда как в спектрах метилцеллюлозы и этилцеллюлозы поглощение эфирных связей маскируется широкой размытой полосой целлюлозы $1200-1000 \text{ см}^{-1}$ (ср., например, рис. 1). В спектрах ряда сложных эфиров целлюлозы проявляется вторая полоса поглощения в области $1100-1000 \text{ см}^{-1}$ [4]. Томпсон и Торкингтон [19] при изучении ряда простейших сложных эфиров также наблюдали в их спектрах две интенсивные полосы в области $1250-1000 \text{ см}^{-1}$. Как уже отмечалось выше, в спектре метилксантогената целлюлозы с $\gamma = 160$ также наблюдается вторая полоса около 1060 см^{-1} . Из сопоставления спектров метилксантогената целлюлозы и ацетилцеллюлозы с высокими степенями замещения, видно значительное сходство спектров этих продуктов в области $1250-1050 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 1, кривая 1 и рис. 3 кривая 1).

Все вышеизложенное дает основание отнести полосы 1220 и 1060 см^{-1} в спектре метилксантогената целлюлозы к валентным колебаниям

—C—O—C $\begin{matrix} // \\ \diagdown \end{matrix}$ сложноэфирных связей. Правильность этой интерпрета-

ции подтверждается тем обстоятельством, что в приведенных в работах [16, 17, 18, 20] спектрах низкомолекулярных ксантогенатов всегда наблюдалось не менее двух полос в области 1220—1040 см^{-1} , которые также

относят к группе R—O—C $\begin{matrix} / \\ \diagdown \end{matrix}$ [16].

По интенсивности полосы 1220 см^{-1} можно непосредственно определять увеличение количества сложноэфирных групп в структуре подобных продуктов. Косвенным путем такой анализ можно проводить по изменению интегральной интенсивности полос гидроксильных групп (3500—3200 см^{-1}).

Некоторые авторы относят полосы в области 1230—1200 см^{-1} [21, 22] или в области 1120—1050 см^{-1} [23] в спектрах низкомолекулярных ксантогенатов к связи $>C=S$. Подобная интерпретация мало убедительна, учитывая наличие в структуре изучаемых соединений сложноэфирных групп.

Для спектра метилксантогената целлюлозы с $\nu = 160$ характерно наличие полосы 970 см^{-1} .

Наблюдаемую в спектре метилксантогената целлюлозы полосу 970 см^{-1} весьма вероятно отнести к группе CH_3-S- . Следует подчеркнуть, в связи с этим, что интенсивные полосы около 950 см^{-1} характерны для спектра диметилдисульфида и метантретиометана [6].

В спектре метилксантогенатов целлюлозы с высокой степенью замещения наблюдаются слабые полосы 750, 730 и 700 см^{-1} . Наличие этих полос в известной мере можно приписать валентным колебаниям

—C—S— [6, 7, 15].

Из рис. 1 видно, что с увеличением числа замещенных гидроксильных групп уменьшается поглощение в области 700—400 см^{-1} . Это подтверждает сделанный ранее вывод, что поглощение в этой области обусловлено наложением обертонов колебаний самих водородных связей [3, 4].

Анализ спектров других типов стабильных ксантогенатов целлюлозы также подтверждает результаты химических анализов.

Появление в спектре нитрофенилксантогената целлюлозы на фоне полосы группы OH выступов 3100, 3060, 3030 см^{-1} , а также появление резких полос 1600, 1580 и 740 см^{-1} свидетельствует о наличии в структуре этих продуктов ароматических колец.

Как показано в [7], заметная по интенсивности полоса 1580 см^{-1} указывает на присоединение к бензольному кольцу ненасыщенной группировки, а полоса в области 770—735 см^{-1} — на наличие в бензольном кольце четырех незамещенных атомов водорода. Интенсивные полосы 1520 и 1350 см^{-1} в спектре нитрофенилксантогената целлюлозы следует отнести, соответственно, к асимметричным и симметричным валентным колебаниям нитрогрупп [7, 15].

Поглощение в области 1600, 1500 и 750 см^{-1} в спектре фенилтиоуретана целлюлозы также следует объяснить наличием ароматических колец.

Полосу 1550 см^{-1} в спектрах этих продуктов весьма вероятно объяснить деформационными колебаниями — NH.

В спектре фенилтиоуретана целлюлозы наблюдается также увеличение поглощения в области 1390 и 1340 см^{-1} (см. рис. 2, 2). Возможно, что в данном случае это обусловлено валентными колебаниями C—N—фенилтиоуретановой группировки. Например, в спектрах соединений

типа $\langle \rangle \text{NHCON}$, $\langle \rangle \text{NHCONH}_2$ наблюдается довольно интенсивная полоса поглощения в области $1420-1380 \text{ см}^{-1}$ [6]; сильные полосы поглощения в области $1360-1280 \text{ см}^{-1}$, приписываемые валентным колебаниям $-\text{C}-\text{N}-$, характерны для спектров вторичных ароматических аминов [7].

Однако, учитывая возможность наличия в рассматриваемом спектральном участке поглощения, обусловленного связями $>\text{C}=\text{S}$, сделанная выше интерпретация не является вполне достоверной.

В спектре диэтилацетамидаксантогената целлюлозы сильную полосу около 1650 см^{-1} следует отнести к валентным колебаниям $>\text{C}=\text{O}$, а полосы 2970 , 2920 и 1450 см^{-1} — к метильным и метиленовым группам диэтилацетамида радикала.

В спектрах рассмотренных ксантогенатов целлюлозы наблюдается полоса в области $1300-1200 \text{ см}^{-1}$, которую нужно приписать наличию сложнэфирных связей.

Интересно отметить весьма высокую стабильность некоторых из изученных соединений. Например, спектры метилксантогената целлюлозы с $\gamma = 30$, полученные после хранения препаратов в течение года, оказались практически идентичны.

Выводы

1. Изучены инфракрасные спектры ряда стабильных производных ксантогенатов целлюлозы и интерпретированы основные полосы поглощения в спектрах этих продуктов.

2. Показано, что в спектрах изученных соединений гидроксилы включены в основном в водородную связь, а введение в структуру ксантогената целлюлозы стабилизирующих групп не сопровождается разрывом сложноэфирных связей.

Институт физики АН БССР
Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
1 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1953, стр. 396, 405—406.
2. В. И. Непочатых, Э. А. Роговин, Хим. волокна, 1, 40, 1960 и Л. Александрю, Э. А. Роговин, Ж. общ. химии, 23, 1199, 1203, 1953.
3. Р. Г. Жбанков, Р. В. Зуева, П. В. Козлов, А. В. Саведьева, Высокомолек. соед., 8, 1270, 1960.
4. Р. Г. Жбанков, А. В. Иванова, Э. А. Роговин, Высокомолек. соед., 4, 901, 1962.
5. A. Rojefsky, N. D. Coggeshall, Analyt. Chem., 23, 1611, 1951.
6. Landolt-Wörnstein, Atom und Molecular Physik., 2, Teil Berlin, Göttingen — Heidelberg, 1951.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. ин. лит., М., 1957.
8. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул 1, М.—Л., 1949.
9. J. J. Fox, A. E. Martin, Proc. Roy. Soc. A., 175, 208, 1940.
10. Б. И. Степанов, Р. Г. Жбанков, И. Н. Ермоленко, Изв. АН БССР, сер. физ., 23, 1222, 1959.
11. Р. Г. Жбанков, Опт. и спектр., 4, 318, 1958.
12. H. M. Randall, N. Fuson, R. G. Fowler, I. R. Dangi, Infrared Determination of Organic Structures, Van Nostrand, 1949.
13. H. W. Thompson, D. L. Nicholson, and L. N. Sort, Disc. Faraday Soc., 9, 222, 1950.
14. N. V. Koltzup, J. Opt. Soc. America, 40, 397, 1950.
15. Применение спектроскопии в химии (под ред. В. Веста). Изд. ин. лит. М., 1959.
16. F. Gardinen Plargon, R. B. Statiak, Appl. Spectroscopy, 12, 116, 1958.

17. N. Sheppard, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 429, 1950.
18. E. Klein, J. K. Bosarge, J. Norman, *J. Phys. Chem.*, 64, 1666, 1960.
19. H. W. Thompson, P. Torkington, *J. Chem. Soc.*, 1944, 597.
20. L. Sittle, J. Leja, *Electr. Phenomena and Solid — Liquid Interfase*, London, Butter — Worths Scient. Publs., 1957, 261—266.
21. R. Felumb, *Bull. Soc. chim. France*, 7, 890, 1957.
22. C. S. Marvel, De P. Rodsitsky and J. J. Brader, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 5997, 1957.
23. R. N. Hasgeldine and J. M. Kidt, *J. Chem. Soc.*, 1955, 3877.

IR SPECTROSCOPIC STUDY OF CELLULOSE XANTHATE DERIVATIVES

*R. G. Zhbakov, V. I. Nepchatikh, R. Marupov,
Z. A. Rogovin*

Summary

The IR spectra of a number of stable cellulose xanthate derivatives have been investigated. The spectra have shown that in these compounds the hydroxyl groups absorb mainly in the region of hydroxyls with bonded hydrogen. The IR data confirmed those obtained by chemical analysis.