

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1962

ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ ПОЛИСАХАРИДЫ

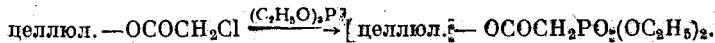
I. ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПУТЕМ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ЭФИРОВ КИСЛОТ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА

К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев

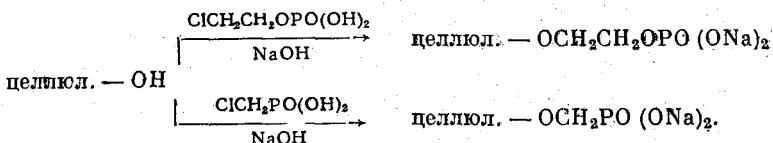
Введение в молекулу целлюлозы или ее производных фосфитных, фосфатных, фосфонатных и других содержащих фосфор групп представляет большой интерес с точки зрения создания новых дешевых огнестойких материалов [1] и ионообменных смол [2].

Для получения фосфорсодержащих производных целлюлозы в литературе, главным образом патентной, предложен ряд способов, из которых одни основаны на непосредственном фосфорилировании полисахарида, а другие — на косвенном введении фосфора. Непосредственное фосфорилирование целлюлозы осуществляют действием на нее хлорокиси фосфора [3], эфирохлорангидридов фосфорной кислоты [4, 5], фосфорной кислоты [1, 3], фосфорной кислоты в присутствии таких катализаторов, как мочевина, и других азотистых оснований [1, 6], пятиокиси фосфора [7], окислов азота [8] и т. д. Несмотря на разнообразие рассмотренных способов, ни один из них до сих пор не нашел себе широкого применения в практике. Указанное обстоятельство связано с тем, что все упомянутые реакции позволяют получать целлюлозу, содержащую незначительное количество фосфора (обычно в пределах нескольких процентов), а также с тем, что описываемые процессы обычно сопровождаются деструкцией полимерной цепи полисахарида при действии на него сильно кислых агентов.

При введении фосфора в целлюлозу косвенным методом используют различные приемы. Так, обработкой хлорацетатного производного полисахарида триэтилфосфитом [4] получен фосфоуксусный эфир целлюлозы



Указанный способ не может найти широкого применения из-за малой доступности исходных продуктов. Фосфорсодержащую целлюлозу также получают алкилированием β -хлорэтилфосфатом [9] или хлорметилфосфиновой кислотой целлюлозы в щелочной среде:



Данный способ отличается простотой, однако содержание фосфора в полученных продуктах очень мало (0,7—1,8%).

Таким образом, к настоящему времени не разработано удобного способа синтеза фосфорсодержащих производных полисахаридов. В данной работе фосфорилирование полисахаридов осуществляли методом пере-

этерификации эфиров кислот трехвалентного фосфора¹. В реакции переэтерификации с целлюлозой мы использовали средние и кислые фосфиты и кислые метилфосфиниты.

Проведенными опытами показано, что при нагревании диэтилфосфита с целлюлозой² до 160—165° в присутствии каталитических количеств металлического натрия содержание фосфора в полученном продукте достигает только 2,1%. При проведении реакции в более жестких условиях содержание фосфора в продукте достигает 6,4%. Следует отметить, что в последнем случае фосфорилированный полисахарид становится растворимым в избытке диэтилфосфита, образуя студнеобразную массу, из которой легко выделяется при обработке водой.

Реакция целлюлозы с трифенилфосфитом заметно протекает уже при нагревании реакционной смеси до 100°; лучшие результаты получены, когда процесс проводили при 130—135°. Однако и в этом случае содержание фосфора в полученном продукте не превышало 5—6%.

Значительно легче реакция протекает при применении фосфинитов, в качестве которых мы использовали монометиловый и моноэтиловый эфиры метилфосфинистой кислоты³. Оптимальная температура синтеза 165—175°, причем, как и в предыдущих случаях, лучше всего применять в качестве катализатора натрий. Содержание фосфора в полученном веществе достигает 19,1%.

При проведении переэтерификации кислых и средних фосфитов во взаимодействие с гидроксилами целлюлозы могут вступать одна, две или три эфирных алcoxила. В настоящее время мы не располагаем данными о направлении реакции, а следовательно, не можем вычислить значение γ . В случае переэтерификации кислых фосфинитов в указанном смысле имеется только одна возможность для введения фосфинитных групп в молекулу целлюлозы (исходные кислые фосфиниты содержат один алcoxил). Это обстоятельство позволило, по данным элементарного анализа полученных веществ, вычислить степень замещения, которая достигает более 150. Эта величина свидетельствует о том, что в каждое из глюкозных звеньев, которые составляют целлюлозу, вступает в среднем более полутора фосфинитных групп. Таким образом, показано, что в реакцию переэтерификации вступают не только первичные, но и вторичные глюкозные гидроксины.

В реакцию с кислым фосфинитом нам удалось также вовлечь и полисахарид инулин. Это позволяет думать, что фосфорилирование полисахаридов методом переэтерификации имеет общий характер. При фосфорилировании инулина содержание фосфора в полученном образце достигает 23% (γ превышает 200).

Полученные эфиры кислот трехвалентного фосфора по внешнему виду напоминают целлюлозу. Наиболее интересным свойством синтезированных веществ является их относительная негорючность; фосфинит целлюлозы с γ 150 практически совсем не горит, но обугливается в пламени горелки. Фосфорилированные полисахариды растворяются в гидроокиси trimетилбензиламмония и теплой фосфорной кислоте. В обычных органических растворителях они лишь частично набухают; при длительной обработке водой частично гидролизуются.

Продукты переэтерификации целлюлозой дают пробу на трехвалентный фосфор; при длительном хранении на воздухе и действии окислов

¹ Данные о применении реакции переэтерификации для фосфорилирования однотипных спиртов, гликолов, глицеринов и моносахаридов будут сообщены нами отдельно.

² Использовали хлопковую отбеленную целлюлозу, предварительно обезвоженную и обезжиренную.

³ При переэтерификации целлюлозой как кислого монометилового, так и моноэтилового эфира метилфосфинистой кислоты получены одинаковые результаты, однако применение последнего эфира более удобно в работе.

азота они окисляются, по-видимому, до соответствующих пятивалентных производных. Однако в настоящее время строение продуктов окисления еще не выяснено.

Экспериментальная часть

П е р е э т е р и ф и к а ц и я д и э т и л ф о с ф и т а ц е л л и ю л о з о й. В перегонный прибор помещают 0,35 г обезвоженной и очищенной от жира целлюлозы, 9 г диэтилфосфита и маленький кусочек натрия и нагревают 25 час. при 160—165°. Во время реакции при помощи водоструйного насоса в приборе создают небольшое разрежение и через реакционную массу пропускают ток азота, очищенного от кислорода и влаги; в этих условиях выделяющийся в процессе реакции этанол удаляется из сферы реакции. Затем реакционную смесь фильтруют, продукт реакции тщательно промывают (последовательно) эфиром, спиртом, водой (быстро), спиртом и эфиром и сушат в вакууме над пятиокисью фосфора. Получено 0,3 г фосфита целлюлозы, по внешнему виду напоминающего исходную целлюлозу. Найдено %: Р 2,1; 2,01.

Если переэтерификацию вести аналогично, но применять нагревание до 175—185° и брать удвоенное количество фосфита (последний частично отгоняется в процессе реакции), то образуется густая масса, при обработке которой водой выделяется фосфит целлюлозы в виде аморфной массы. Найдено %: Р 6,21; 6,44.

П е р е э т е р и ф и к а ц и я т р и ф е н и л ф о с ф и т а ц е л л и ю л о з о й. Аналогично описанному выше из 0,5 г целлюлозы и 9,5 г трифенилфосфита¹ при нагревании на водяной бане получено 0,45 г вещества, содержащего лишь следы фосфора.

Если реакцию проводить аналогично описанному выше, но при нагревании до 130—135°, причем в реакционном сосуде поддерживать вакуум (100—150 мм), то получают 0,45 г продукта, имеющего чуть коричневатый цвет. Найдено %: Р 5,90; 5,67.

П е р е э т е р и ф и к а ц и я м о н о э т и л е в о г о э ф и р а м е т и л ф о с ф и н и с т о й к и с л о т ы ц е л л и ю л о з о й. Аналогично описанному выше из 0,3 г целлюлозы и 5 гmonoэтилового эфира метилфосфинистой кислоты при нагревании до 165—175° (в слабом вакууме) получают 0,25 г фосфинита целлюлозы, по внешнему виду напоминающего исходный продукт. Найдено %: Р 19,00; 19,10.

П е р е э т е р и ф и к а ц и я м о н о э т и л е в о г о э ф и р а м е т и л ф о с ф и н и с т о й к и с л о т ы и н у л и н о м. Аналогично описанному выше из 2,05 г инулина и 8 г monoэтилового эфира метилфосфинистой кислоты при 40-часовом нагревании до 120—130° получают фосфинит инулина в виде желтого густого сиропа. Избыточный исходный фосфинит осторожно отгоняют из реакционной смеси при остаточном давлении 5—10 мм, оставшееся вещество многократно промывают эфиром, затем быстро спиртом и холодной водой и, наконец, снова спиртом и эфиром. После сушки в вакууме получают 1,5 г продукта. Найдено %: Р 22,84; 23,00.

Выводы

1. Осуществлено фосфорилирование целлюлозы методом переэтерификации фосфитов и фосфинитов. Показано, что при переэтерификации фосфинитов получаются лучшие результаты, чем при переэтерификации фосфитов. В наиболее оптимальных условиях синтеза фосфинит целлюлозы получен с содержанием фосфора 19,1%.

2. Методом переэтерификации получен фосфинит инулина.

Поступила в редакцию
9 II 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. Little, Flammerroofing textile fabrics, N. Y., 1947.
2. K. Weller, Canad. Text. J., 70, 75, 1953.
3. I. D. Reid, Industr. and Engng. Chem., 41, 2828, 1949.
4. C. S. Marvel, B. R. Bluestein, J. Polymer Sci., 6, 351, 1951.
5. R. F. Swenker, E. Pasck, Industr. and Engng. Chem., 50, 91, 1958.
6. C. H. Muendel, W. A. Selke, Industr. and Engng. Chem., 47, 374, 1955.
7. G. P. Tonney, Пат. США 2759924, Chem. Abstrs., 51, 713, 1957.
8. И. Н. Ермоленко, Ф. Н. Капуцкий, Высокомолек. соед., 2, 626, 1960.
9. L. H. Chance, I. Warren, I. D. Guthrie, Пат. США 2743232, 1956; Chem. Abstrs., 50, 12493, 1956.
0. S. Hobart, G. Draka, I. D. Guthrie, Text. Res. J., 29, 884, 1959.

¹ В этом и всех последующих опытах применяли в качестве катализатора натрий; количество последнего составляло 1—5 мг.

PHOSPHORUS-CONTAINING POLYMERS.

I. PHOSPHORYLATION OF CELLULOSE BY TRANSESTERIFICATION
OF THE ESTERS OF TRIVALENT PHOSPHORUS ACIDS

K. A. Petrov, E. E. Nifantev

S u m m a r y

It has been proposed to carry out the phosphorylation of cellulose by transesterification of the esters of trivalent phosphorus acids. Of the compounds investigated — diethyl phosphite, triphenyl phosphite, monomethyl methylphosphinite and monoethyl methylphosphinite — the phosphinites gave the best results. In that case the phosphorus content of the products attained a value of 19.1% (γ 150). The results showed that not only primary, but also secondary hydroxyls of cellulose take part in the transesterification reaction. The polysaccharide inulin has also been phosphorylated by transesterification of acid phosphinites, the phosphorus content of the resultant product attaining a value of 23%.