

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1962

ИССЛЕДОВАНИЕ ИК-СПЕКТРОВ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
И ХЛОРАЛКАНОВЫХ КИСЛОТ**Р. Г. Жбанков, Н. В. Иванова, З. А. Роговин*

В последние годы синтезированы новые классы эфиров целлюлозы и хлоралкановых кислот, обладающих рядом специфически ценных свойств [1—2].

Целью настоящего исследования является анализ полученных новых эфиров целлюлозы методом ИК-спектроскопии, определение характеристических частот групп и связей, входящих в их структуру. Для исследования этих новых классов эфиров целлюлозы методы ИК-спектроскопии используются впервые. Наряду с эфирами целлюлозы и хлоралкановых кислот (образцы 1—3) исследовали также смешанные эфиры целлюлозы с уксусной и хлоралкановыми кислотами (образцы 4—6).

Данные о составе и степени замещения этих эфиров целлюлозы приведены в таблице.

№ об- разца	Состав элементарного звена макромолекулы	Степень этерификации	
		<i>n</i>	<i>n₁</i>
1		2,89	—
2	C ₆ H ₅ O ₂ (OH) _n — n[OCO(CH ₂) ₄ Cl] _n	2,80	—
3		2,70	—
4		0,3	2,7
5	C ₆ H ₅ O ₂ (OCOCH ₃) _{n₁} [OCO(CH ₂) ₄ Cl] _n	0,3	2,7—2,6
6		0,27	2,72

Приложение. Изучение спектров образцов, мало отличающихся между собой по степени замещения, дало возможность оценить воспроизводимость химических анализов и полученных спектральных данных.

Полученные спектры новых классов эфиров сопоставлены со спектрами целлюлозы, ацетилцеллюлозы и ацетобутиратов целлюлозы. Получение спектров производили на двухлучевом ИК-спектрофотометре UR-10. Образцы новых эфиров целлюлозы и ацетобутират целлюлозы приготавливали в одиних и тех же условиях путем запрессовки в КВг в вакууме, образцов целлюлозы—по ранее описанной методике [3].

На рис. 1 и 2 приведены записи спектров, полученных на приборе.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы.

1) В спектрах изученных эфиров целлюлозы наблюдается исчезновение сильно размытой полосы 3700—3100 см^{-1} (OH). Это свидетельствует, в соответствии с данными химических анализов, о почти полном замещении всех гидроксильных групп макромолекулы целлюлозы. Наличие слабой полосы с максимумом около 3500 см^{-1} может объясняться присутствием небольшого количества неэтерифицированных гидроксилов. Это

* 106-е сообщение из серии «Исследования строения и свойств целлюлозы и ее производных».

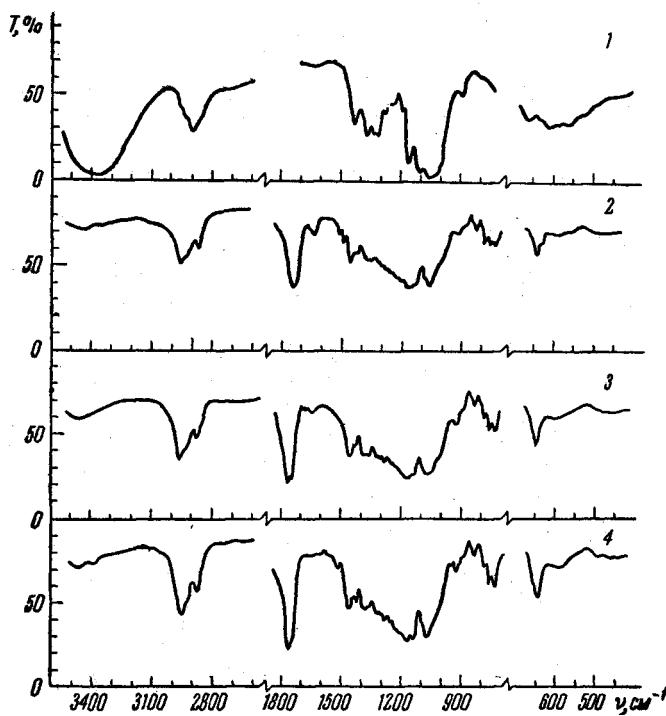


Рис. 1. Спектры целлюлозы (1) и образцов 1, 2 и 3 эфиров целлюлозы и хлоралкановых кислот (2, 3 и 4)

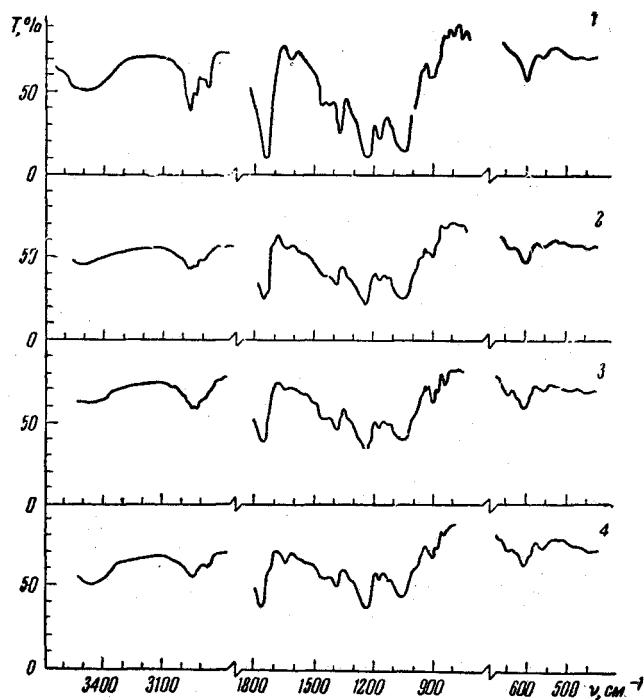


Рис. 2. Спектры ацетобутират целлюлозы (1) и образцов 4, 5 и 6 смешанных эфиров целлюлозы с уксусной и хлоралкановой кислотами (2, 3 и 4)

предположение подтверждается наличием заметной полосы около 3500 см^{-1} и в тех случаях, когда отсутствует поглощение в области симметричных деформационных колебаний молекул воды — 1650 см^{-1} (см. рис. 2, кривая 3).

Следует подчеркнуть, что максимум полосы ОН в рассматриваемых препаратах расположен в области связанных гидроксильных групп. Это свидетельствует о том, что, несмотря на высокую степень этерификации и значительный объем вводимого ацильного остатка, оставшиеся непротерифицированными гидроксильные группы в эфирах целлюлозы и хлоралкановых кислот связаны в основном водородной связью.

Спектры эфиров целлюлозы, соответствующие образцам 1—3, характеризуются наличием сильной полосы около 2960 см^{-1} , имеющей сложную структуру, и менее интенсивной полосы около 2870 см^{-1} . Эти полосы следует отнести к асимметричным и симметричным валентным колебаниям CH_2 эфирных групп. Отметим, что появление резких полос 2875 и 2965 см^{-1} специфично для спектра ацетобутиратов целлюлозы.

В спектрах смешанных эфиров целлюлозы (образцы 4—6) наблюдается в основном аналогичный со спектрами ацетилцеллюлозы характер полосы в анализируемой области. Это свидетельствует, в соответствии с данными химических анализов, о преобладании ацетильных групп в исследуемых нами смешанных эфирах целлюлозы. Более размытый характер полосы около 2950 см^{-1} в этих эфирах, по сравнению с аналогичной полосой в спектрах ацетилцеллюлозы, может быть обусловлен наложением полос валентных колебаний хлоралкановых эфирных группировок. Последние, как было показано выше, дают интенсивную полосу поглощения в этой области спектра.

2) Интенсивная полоса около 1750 см^{-1} в спектрах исследуемых эфиров обусловлена валентными колебаниями групп $\text{C}=\text{O}$. Не обнаружено заметного смещения частоты в максимуме этой полосы при переходе от ацетилцеллюлозы к ацетобутирату целлюлозы и к смешанным эфиром целлюлозы с уксусной и хлорвалерьянными кислотами указанного выше состава (таблица). Это свидетельствует о том, что частоты $\text{C}=\text{O}$ в группе

$\text{C}-\text{O}-\text{C}\begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}\text{R}$ в рассматриваемых пределах незначительно зависят от природы радикала.

Наличие в спектрах слабой полосы 1650 см^{-1} следует отнести за счет небольших количеств адсорбированной влаги. Обычно эта полоса имеет размытый характер. Появление резкой полосы в этой области может объясняться другими причинами (см. рис. 1, кривая 2).

3) В спектрах эфиров целлюлозы (образцы 1—3) по сравнению со спектрами самой целлюлозы наблюдается появление новых полос 1460 и 1420 см^{-1} . Эти полосы следует отнести к внутренним деформационным колебаниям групп CH_2 в хлоралкановых эфирных группировках. Появление полос 1460 и 1420 см^{-1} вероятнее всего объяснить спецификой положения метиленовых групп. Действительно, в остатках хлоралкано-

вых кислот $\text{C}\begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ имеются группы CH_2 , характерные для алифатических соединений и структур типа $-\text{C}\begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_2\text{Cl}$.

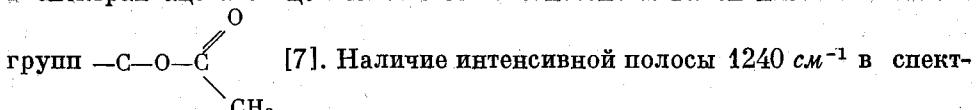
Как известно, частота групп CH_2 для алифатических углеводородов очень характерна и лежит в области 1460 см^{-1} [4—6]. Отметим попутно, что полоса 1460 см^{-1} появляется и в спектре ацетобутиратов целлюлозы. С другой стороны, известно, что в случае сопряжения с двойной связью $\text{C}=\text{O}$ и при наличии при атоме углерода метиленовой группы,

соединенной с атомами хлора, полоса деформационных колебаний CH_2 смещается в сторону меньших частот. В спектре хлористого метилена, например, появляется полоса 1429 см^{-1} .

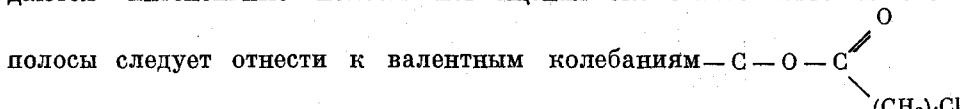
Спектры смешанных эфиров целлюлозы (образцы 4—6) характеризуются наличием широкой размытой полосы около 1450 см^{-1} , в то время как для спектра ацетилцеллюлозы наблюдается наличие отчетливой полосы при 1430 см^{-1} . Размытый характер поглощения 1450 см^{-1} в спектрах смешанных эфиров целлюлозы (образцы 4—6) не случаен и обусловлен наложением полос деформационных колебаний групп CH_3 и CH_2 ацетильных и хлоралкановых эфирных группировок.

Для спектров эфиров целлюлозы с хлоралкановыми кислотами (образцы 1—3) характерно наличие полос 1350 , 1360 , 1320 и 1300 см^{-1} , которые можно приписать внешним деформационным колебаниям CH_2 хлоралкановых эфирных группировок.

4) В спектрах ацетилцеллюлозы, ацетобутирате целлюлозы и образцов смешанных эфиров целлюлозы (образцы 4—6) имеется интенсивная полоса с максимумом около 1240 см^{-1} . Сильное поглощение около 1240 см^{-1} в спектрах ацетатов целлюлозы было отнесено к валентным колебаниям



рах смешанных эфиров целлюлозы объясняется присутствием в этих эфирах ацетильных группировок. В спектрах образцов 1—3 наблюдаются интенсивные полосы поглощения около 1170 — 1130 см^{-1} . Эти



Например, наличие остатков масляной кислоты в ацетобутирате целлюлозы проявляется в области 1170 см^{-1} (см. рис. 2).

Как показано в [8], вероятная область проявления наиболее сильной полосы валентных колебаний введенных в молекулу эфиров целлюлозы остатков жирных кислот выше пропионовой кислоты лежит в пределах 1250 — 1150 см^{-1} . Слабые полосы 1130 и 1170 см^{-1} в спектрах образцов 4—6 смешанных эфиров целлюлозы объясняются наличием в этих эфирах некоторого числа хлоралкановых эфирных группировок.

В спектрах сложных эфиров целлюлозы наблюдается наличие полосы в области 1050 — 1080 см^{-1} (около 1065 см^{-1} для эфиров целлюлозы с хлоралкановыми кислотами, около 1050 см^{-1} для смешанных эфиров целлюлозы с уксусной и хлоралкановой кислотами и для ацетобутирате целлюлозы, около 1080 см^{-1} для нитратов целлюлозы и т. д.). К сожалению, сильная полоса в области 1000 — 1100 см^{-1} в спектре целлюлозы затрудняет оценку интенсивности этого поглощения. Томпсон и Торкиnton [8] при изучении ряда простейших сложных эфиров (формиаты, ацетаты, бутираты и др.) обнаружили появление в спектрах этих эфиров двух интенсивных полос: более интенсивной в области 1250 и менее интенсивной в области 1200 — 1000 см^{-1} . Полоса в области 1200 — 1000 см^{-1} смещалась в различной степени в зависимости от характера спиртового остатка. Поэтому первую из этих полос авторы относят к связи $\text{C}=\text{O}$ у карбонильной группы, а вторую — к наличию связи $\text{C}=\text{O}$ спиртового остатка. Подобная интерпретация не убедительна, однако сам факт представляется определенный интерес. В исследованных нами препаратах изменился

только характер радикала R в группе $\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{R}{\text{O}}} \text{---} \text{C}$. Следует подчерк-

нуть в связи с этим относительную стабильность полосы $1070-1050 \text{ см}^{-1}$ и существенное различие характера полос в области $1250-1100 \text{ см}^{-1}$.

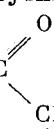
Для спектров образцов 1—3 эфиров целлюлозы с хлоралкановыми кислотами характерно наличие структуры на фоне интенсивного поглощения в области $1300-1200 \text{ см}^{-1}$ (наличие полос или выступов около $1280, 1260, 1230, 1215, 1200 \text{ см}^{-1}$). Интерпретация этого факта затруднительна. В этой области могут проявляться частоты валентных колебаний эфирных групп и внешних деформационных колебаний CH_2 , входящих в состав этих групп.

5) Для смешанных эфиров целлюлозы (образцы 4—6) наблюдается появление резкой полосы 900 см^{-1} с выступом 880 см^{-1} и полос 850 и 950 см^{-1} . Аналогичная структура полос в этой области проявляется и в спектре ацетилцеллюлозы. При переходе к образцам 1—3 происходит смещение полос 900 и 840 см^{-1} соответственно до 920 и 825 см^{-1} . В спектре ацетобутиратов целлюлозы наряду с полосами, характерными для ацетилцеллюлозы, появляются новые полосы 920 и 800 см^{-1} . Наличие полос в области $950-800 \text{ см}^{-1}$ в спектрах этих соединений следует отнести главным обра-

зом к группе ---C---O---C--- . В зависимости от характера радикала R меня-


ется характер полос в этой области. Следовательно, по характеру спектра в области $950-800 \text{ см}^{-1}$ можно в отдельных случаях определить состав кислотного остатка, вводимого в молекулу эфира целлюлозы. Например, наличие в спектрах смешанных эфиров целлюлозы резкой полосы 900 см^{-1} с выступом 880 см^{-1} и более слабых полос 950 и 850 см^{-1} свидетельствует о наличии в этом эфире ацетильных группировок.

Для спектров образцов 1—3 эфиров целлюлозы с хлоралкановыми кислотами характерно наличие системы полос в области $800-700 \text{ см}^{-1}$ (полосы $780, 750, 720 \text{ см}^{-1}$). Эти полосы, во всяком случае некоторые из них, можно объяснить крутильными колебаниями групп CH_2 остатков хлоралкановых кислот. Известно, что в алифатических углеводородах с числом метиленовых групп, равным 4 и больше, появляется характеристическая полоса около 720 см^{-1} . Крутильные колебания метиленовых групп более подвержены влиянию соседних групп, чем деформационные колебания других группировок. Поэтому, как правильно отмечено в литературе [9], следует ожидать, что полосы крутильных колебаний будут харак-

теристичны, например, для группы ---C--- . Появление в исследованных


ними препаратах нескольких полос в области частот крутильных колебаний групп CH_2 в известной мере согласуется с этими предположениями. Отметим, что не исключена возможность существования поворотных изомеров.

В опубликованных ранее работах [10—12] было показано, что спектр в области $1000-700 \text{ см}^{-1}$ характеристичен для многих производных целлюлозы. Приведенные в настоящей работе данные подтверждают этот вывод.

6) В спектрах препаратов ацетилцеллюлозы, ацетобутиратов целлюлозы и смешанных эфиров целлюлозы с уксусной и хлоралкановыми кислотами появляется резкая полоса около 600 см^{-1} с выступами 620 и 580 см^{-1} . При переходе к эфирам целлюлозы с хлоралкановыми кислотами полоса в этой области нивелируется. По-видимому, наличие резкой полосы около 600 см^{-1} следует связать с наличием группировки CH_3CO . Отметим, что полоса в этой области наблюдалась в спектрах простых ацетатов и метилкетонов и была интерпретирована аналогичным образом [5].

Для эфиров целлюлозы с хлоралкановыми кислотами характерна резкая полоса 650 см^{-1} . Появление этой полосы следует объяснить наличием валентных колебаний связи C—Cl. Известно, что для соединений, которые содержат 2 и более неразветвленных атомов углерода, частота валентных колебаний связи C—Cl лежит примерно в области 650 см^{-1} [13]. Отметим, что полоса 658 см^{-1} наблюдалась, например, в спектре хлористого этана $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Cl}$ и была отнесена именно к этой связи. Для спектров всех рассмотренных эфиров целлюлозы специфично уменьшение поглощения в области $400\text{—}550 \text{ см}^{-1}$. В проведенной ранее работе [7] было сделано предположение, что уменьшение поглощения в этой области характерно для всех производных целлюлозы, в которых имеет место замещение OH-групп, а широко размытое поглощение в этой области в спектре целлюлозы обусловлено наложением обертонов колебаний самих водородных связей. Приведенные в настоящей работе экспериментальные данные подтверждают этот вывод.

Выводы

- Изучены ИК-спектры эфиров целлюлозы и хлоралкановых кислот и смешанных эфиров целлюлозы с уксусной и хлоралкановой кислотами. Проведено сопоставление спектров этих продуктов со спектрами целлюлозы, ацетилцеллюлозы и ацетобутират целлюлозы.
- Проведена интерпретация основных полос поглощения в спектрах исследованных производных целлюлозы. Определены характеристические частоты ацетильных и хлоралкановых эфирных группировок.
- Результаты спектрального анализа подтвердили данные химических исследований и дали возможность определить некоторые особенности строения изучаемых новых классов эфиров целлюлозы.

Институт физики АН БССР
Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
14 IV 1961

ЛИТЕРАТУРА

- Ч ж а н В э й-г а н, З. А. Р о г о в и н, Высокомолек. соед., 2, 456, 1960.
- З. А. Р о г о в и н, Химия и технология полимеров, № 7—8, 174, 1960.
- Р. Г. Ж б а н к о в, И. Н. Е р м о л е н к о, Изв. АН БССР, сер. физ.-техн., 1, 15, 1956.
- Г. Г е р д б е р г, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, Изд. ин. лит., М., 1949, стр. 363.
- Л. Б е л л а м и, Инфракрасные спектры молекул, Изд. ин. лит., М., 1957.
- М. В. В о л ь к е н шт и н, М. А. Е л ь я ш е в и ч, Б. И. С т е п а н о в, Колебания молекул, т. 2, ГТТИ, 1949.
- Р. Г. Ж б а н к о в, Р. В. З у е в а, П. В. К о з л о в, Л. В. С а в е л ь е в а, Высокомолек. соед., 2, 1270, 1960.
- Н. W. T o m p s o n, R. T o r k i n g t o n, J. Chem. Soc., 1945, 640.
- Применение спектроскопии в химии (под ред. В. Веста), Изд. ин. лит., М., 1959.
- Б. И. С т е п а н о в, Р. Г. Ж б а н к о в и И. Н. Е р м о л е н к о, Изв. АН СССР, сер. физ., 23, 10, 1959.
- Р. Г. Ж б а н к о в, Оптика и спектр., 4, 318, 1958.
- Р. Г. Ж б а н к о в, Сб. трудов 1-й конференции по молекулярному спектральному анализу, Изд. АН БССР, Минск, 1958.
- Ж. Л е к о н т, Инфракрасное излучение, Госиздат физ.-мат. лит., М., 1958.

INFRARED SPECTRA OF CELLULOSE ESTERS OF CHLOROALKANIC ACIDS

R. G. Zhbankov, N. V. Ivanova, Z. A. Rogovin

С у м м а г у

The infrared spectra have been investigated of a new type of cellulose esters of chloroalkanic acids and the principal absorption bands of the spectra have been interpreted.