

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том V

1963

№ 3

678.54

ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ ПОЛИСАХАРИДЫ

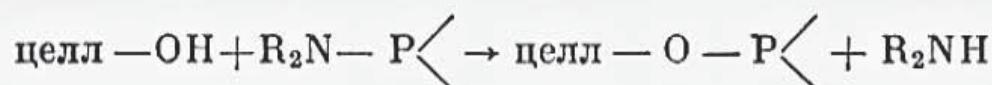
II. ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ АЛКОГОЛИЗА
АМИДОВ КИСЛОТ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА

*К. А. Петров, Э. Е. Ницантьев,
Л. В. Хорхояну, В. Ф. Вобликов*

Ранее нами было показано, что при переэтерификации простейших фосфитов и фосфинитов инулином и целлюлозой образуются соответствующие эфиры полисахаридов [1]: лучшие результаты достигнуты в случае использования в качестве фосфорилирующих реагентов кислых метилфосфинитов, когда степень фосфорилирования превышает 150. Полученные полифосфиты и полифосфиниты целлюлозы обладают повышенной огнестойкостью и большой реакционной способностью, обусловленной наличием в их молекулах координационно-ненасыщенных атомов фосфора. Последнее обстоятельство позволяет просто осуществлять переход к другим соединениям, содержащим различные функциональные группы. Таким образом, появилась возможность получать огнестойкую целлюлозу и придавать ей антисептические и инсектицидные свойства путем включения в ее состав групп, ответственных за физиологическую активность соединений.

В данной работе мы излагаем новый метод фосфорилирования целлюлозы путем алкоголиза амидов кислот трехвалентного фосфора и приводим данные о превращении фосфитов и фосфинитов целлюлозы в фосфаты, фосфонаты, тионфосфаты, тиолфосфаты и галоиддезоксицеллюлозы.

Фосфорилирование целлюлозы протекает по следующей схеме:



Эта реакция была открыта нами и изучена ранее на других примерах [2]. В качестве фосфорилирующих реагентов мы применили диэтиламид диэтилфосфористой кислоты, тетраэтилдиамид этилфосфористой кислоты и гексаэтилтриамид фосфористой кислоты.

В связи с тем, что легкость этерификации целлюлозы в значительной степени зависит от характера приготовления ее образцов, в настоящей работе фосфорилированию подвергались следующие виды целлюлозы: вискозное волокно, промытое метанолом и высушенное (I), хлопковая целлюлоза, приготовленная по методу Корея и Грея (II), целлюлоза, переосажденная из раствора в триэтилбензиламмонийгидроксида (сухая) (III), вискозное волокно, размолотое в ступке (IV), целлюлоза, переосажденная из раствора в триэтилбензиламмонийгидроксида и инклюдированная пиридином (V). Влияние на степень фосфорилирования целлюлозы способа приготовления ее образцов, температуры и продолжительности реакции изучалось на примере использования диэтиламида диэтилфос-

наблюдалось разложение реагентов и выделение элемента. Продолжительность реакции в большинстве случаев оказывала влияние на степень фосфорилирования, нежели вид целлюлозы или температура реакции. Лучшие результаты получены при 20–40° в течение процесса.

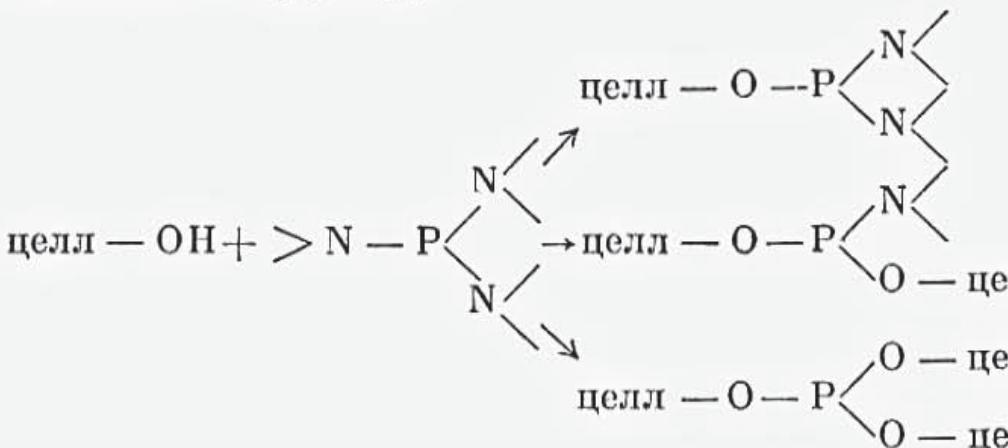
Фосфорилирование различных образцов целлюлозы диэтиламида дипропилфосфинистой кислоты

Условия фосфорилирования	Препарат целлюлозы										
	I		II		III		IV				
	P, %	γ		P, %	γ		P, %	γ		P, %	γ
100°, 40 час.	2	12	7	49	8	56	—	—	—	—	—
120°, 40 »	5,5	35	11,3	85	11,4 *	87	12,3	100	100	100	100

* Продолжительность реакции 20 час.

** Использован диэтиламид дипропилфосфинистой кислоты

После выяснения оптимальных условий фосфорилирования с целлюлозой вовлекались ди- и триамиды кислот фосфора (см. табл. 3). В этом случае в полученных фосфатах целлюлозы, наряду с фосфором, обнаружен азот, одинаковых количествах, нежели это вычислено для продуктов замещенияной группы в ди- и триамидах. Следовательно, упомянутые реагируют с целлюлозой в нескольких направлениях: одной, двух, а возможно и трех амидных групп, что создает образования сетчатых структур.



Образование сетчатых структур подтверждается тем, что при фосфорилировании целлюлозы ди- и триамидами получаются фосфиниты целлюлозы, не растворимые в органических растворителях. В то же время при фосфорилировании целлюлозыmonoамидами дипропилфосфинистых кислот образуются фосфиниты целлюлозы, растворимые в метаноле.

* Мономицер фосфинистой кислоты способен только к одному акции, поэтому по содержанию фосфора в продуктах фосфорилирования можно определить степень замещения. В случае использования ди- и триамидов каждая молекула реагента может фосфорилировать 1, 2 или 3 раза. В этом случае по содержанию фосфора в продуктах фосфорилирования трудно определить степень замещения и трудно сопоставить результаты опытов.

I, 40 час.					12	5,5
II, 40 »	2,9	16	7	46	11,3	
III, 40 »	2,9	16	8	56	11,4 *	

* Продолжительность реакции 20 час.

Т а б л и ца

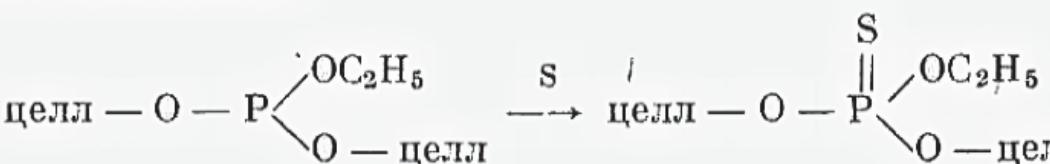
Фосфорилирование целлюлозы тетраэтилдиамидоэтилфосфористой кислоты и гексаэтилтриамидом фосфористой кислоты

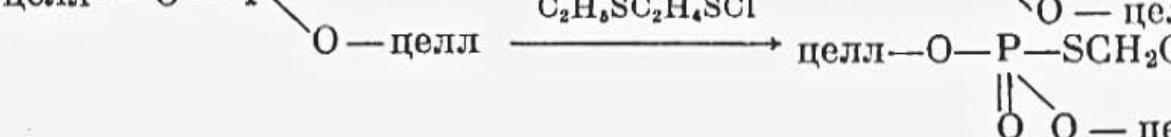
Вид целлюлозы	Амид	Время, часы	Темпера-тура, °C	Содержа-ние фосфо-ра, %	Примеч.
I	Триамид	40	130	7,3	
I	То же	80	130	9,9	N 3,
II	» »	20	120	4,3	
III	» »	40	120	4,9	
III	» »	60	120	5,22	
III	» »	40	130	10,1	
III	» »	80	130	11,2	N 3,
I	» »	40	120	6,2	
V	» »	40	100	12,8	γ вероятн. 20
V	» »	40	120	14,0	γ вероятн. 30
II	Диамид	40	120	2,92	
II	То же	40	100	2,62	
III	» »	5	120	2,8	
III	» »	40	100	10,4	
III	» »	40	120	15,1	
V	» »	40	110	14,4	N 3,

Полученные фосфорилированные целлюлозы по внешнему виду не отличаются от исходных веществ. Фосфиниты с содержанием фосфора более 10% загораются в пламени горелки, но гаснут при удалении пламени. Фосфиниты, имеющие более высокое содержание фосфора, в этих условиях не горят и обугливаются.

Эфиры кислот трехвалентного фосфора и целлюлозы являются окислительноспособными соединениями. Так, при действии кислорода на фосфиниты этого типа окисляются с саморазогреванием и при нагревании превращаются в фосфонаты. Фосфиты целлюлозы окисляются в фосфиниты, а фосфонаты — в фосфиниты. Фосфиниты целлюлозы не отличаются от продуктов окисления, описаных в литературе, и могут быть различить по гидролитической устойчивости. Фосфиты и фосфонаты целлюлозы гидролизуются при кипячении с водой в течение 8 час., в то время как фосфиниты гидролизуются лишь при кипячении с 1 н. серной кислотой.

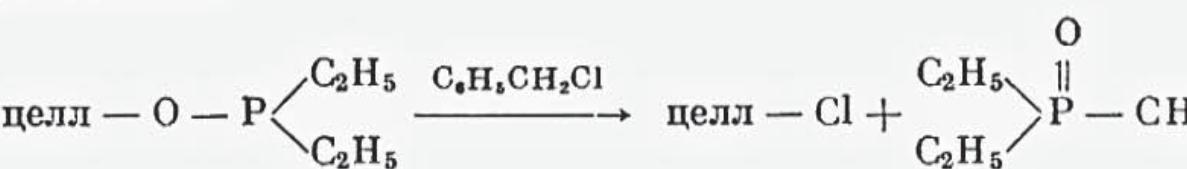
Подобно другим производным трехвалентного фосфора, фосфиниты целлюлозы присоединяют серу с образованием ранговых сульфофосфинитов целлюлозы:





Данными анализа показано, что в эту реакцию вступают фосфинитные группы целлюлозы, а также то, что с сульфатом реагируют и гидроксильные группы полисахарида.

Фосфиниты целлюлозы подобно простейшим фосфитам и фосфатацетатам способны алкилироваться при действии галоидных алкилов. Фосфинитные группы отщепляются в виде окисей фосфинов из галоидцеллюлозы:



В данном случае в реакцию вовлекаются практически все гидроксильные группы. Описанное превращение является новым методом получения почти неизвестных галоидцеллюлоз, отличающимся от других методов универсальностью. Галоидцеллюлозы могут быть исходными для получения дезокси-, циан-, амино- и других производных.

Таким образом, проведенной ранее работой [1] и настоящим исследованием показано, что все основные виды средних и кислых фосфинитов целлюлозы являются доступными соединениями для изучения их химических свойств.

Экспериментальная часть

Реакция целлюлозы с диэтиламида диэтилфосфатной кислоты. Смесь 0,7 г целлюлозы и 4—6 г диэтиламида диэтилфосфатной кислоты нагревают в токе аргона, очищенного от кислорода и влаги. Реакционную смесь фильтруют, многократно промывают абсолютным эфиrom и сушат над пятиокисью фосфора.

Продолжительность, температура реакции и содержание фосфора в продуктах приведены в табл. 1 и 2.

Реакция целлюлозы с гексаэтилтриамида диэтилфосфористой и тетраэтилдиамида этилфосфористой кислоты. Аналогично описанному выше из 0,7 г целлюлозы и 6—8 г амида, при проведении реакции абсолютными метанолом и эфиrom, получают фосфиты целлюлозы.

Продолжительность, температура реакции и содержание фосфора в продуктах приведены в табл. 3.

Окисление диэтилфосфинита целлюлозы. В стеклянную трубку помещают фосфинит целлюлозы, содержащий 7% фосфора, и пропускают сухой кислород. Анализ на трехвалентный фосфор отрицательный.

Окисление фосфита целлюлозы. Через фосфит целлюлозы, содержащий 10% фосфора, пропускают в течение 5 час. сухую окись азота. Анализ на трехвалентный фосфор отрицательный.

Гидролиз диэтилфосфинита целлюлозы. Диэтилфосфонат целлюлозы, содержащий 7% фосфора, кипятят с водой в течение 8 час. Содержание фосфора в нем неизменено. Вещество далее кипятят с 1 н. серной кислотой в течение 5 час. Содержание фосфора в нем не обнаружено.

Реакция диэтилфосфинита целлюлозы с бензилом. Смесь 0,5 г диэтилфосфинита целлюлозы, содержащего 7% фосфора, и 1 г бензила нагревают в течении 10 мин. в вакууме при температуре 150°. Содержание фосфора в полученных продуктах неизменено.

Реакция фосфита целлюлозы с β -этилмеркаптофенхлоридом. К 3,6 г ди- β -этилмеркаптоэтилсульфида по 2,1 г хлористого сульфиурила, причем температуру реакционной смеси поднимают от —50—30° до 0°. Затем в слабом вакууме отдывают выделившийся сернистый остаток при охлаждении до 0° прибавляют 0,8 г фосфита целлюлозы и фосфора. При смешении реагентов реакционная смесь темнеет. После завершения реакции целлюлозу отфильтровывают от избытка сульфенидного хлороформа и эфиром и сушат в вакууме.

Найдено, %: Р 5,2; 5,8; С 15,2; 15,0

Выводы

1. Изучено фосфорилирование целлюлозы амидами кислотного фосфора, причем получены не известные ранее спиртовые фосфиниты целлюлозы с высоким содержанием фосфора.

3. Показано, что на величину степени фосфорилирования целлюлозы оказывает влияние вид приготовленной целлюлозы и условия реакции.

3. Осуществлены некоторые химические превращения фосфитов и фосфинитов целлюлозы (окисление, присоединение, реакция с сульфенидными соединениями, реакция Арбузова).

Поступило 8

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Высокомолек. 1961, 31, 2377, 1961.
2. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Т. Н. Лысенко, Ж. общ. химии, 31, 2377, 1961.
3. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, Химия целлюлозы, Госхимиздат, М., 1953.
4. Б. А. Арбузов, Н. И. Рязанов, Докл. Акад. наук СССР, 103, 1953.
5. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Л. В. Хорхоян, Ж. общ. химии, 31, 3085, 1961.
6. Е. В. Кузнецова, Р. К. Валетдинов, Ж. общ. химии, 31, 3085, 1961.
7. L. P. Kung, L. D. Dalin, C. Wellman, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1960.

PHOSPHORYLATED POLYSACCHARIDES. II. PHOSPHORYLATION OF CELLULOSE BY ALCOHOLYSIS OF THE AMIDES OF TRIVALENT PHOSPHORUS ACIDS

K. A. Petrov, E. E. Nifantev, L. V. Khorkhoyanu, V. V. Ryzanov

Summary

The phosphorylation of cellulose by alcoholysis of the amides of trivalent phosphorus acids (diethylamide of diethylphosphinic acid, tetraethyl diamide of phosphorous acid and hexaethyltriamide of phosphorous acid) has been investigated. The influence of such factors as the method of preparing the cellulose, the reaction time and temperature of the reaction has been determined. Best results were obtained when the cellulose was reprecipitated from triethylbenzylammonium hydroxide solution in pyridine. The optimal reaction conditions were 100—120° for a period of 10 hours. In that case phosphorylated cellulose specimens were obtained with a yield of 70%. The cellulose phosphites and phosphinites are reactive compounds. They are easily oxidized, add sulfur, react with sulphenchlorides and undergo Arbuzov's reaction.