

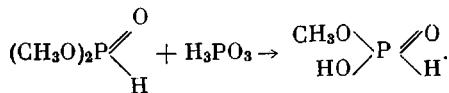
УДК 541.64+661.728.89

## СИНТЕЗ ФОСФИТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЕЙСТВИЕМ НА ЦЕЛЛЮЛОЗУ МОНОМЕТИЛФОСФИТА И ИХ ПОСЛЕДУЮЩИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ \*

Д. А. Преводителев, Э. Е. Ницантьев, З. А. Роговин

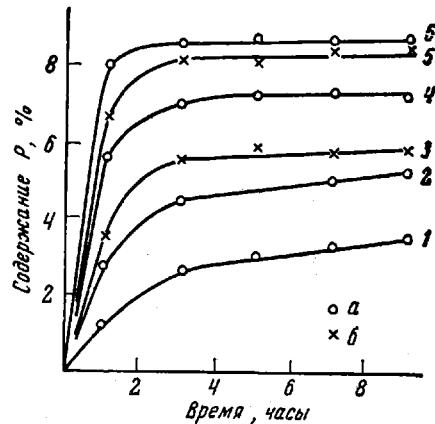
Проведенными ранее исследованиями было установлено, что три- [1] и диалкилфосфиты [2, 3] сравнительно легко переэтерифицируются целлюлозой. В настоящей работе суммированы дальнейшие результаты исследования по изучению возможности фосфорилирования целлюлозы эфирами фосфористой кислоты, в частности действием на целлюлозу монометилфосфита.

Монометилфосфит получали взаимодействием диметилфосфита с фосфористой кислотой:



Полноту реакции контролировали методом хроматографии на бумаге. Реакцию целлюлозы с монометилфосфитом проводили в разных условиях: при нагревании целлюлозы в избытке фосфита (I), в растворе фосфита в инертном растворителе (диоксан, диэтиловый эфир диэтиленгликоля) (II) или выдерживанием целлюлозы с небольшим количеством сорбированного волокна или тканью фосфита в токе аргона при повышенных температурах (III).

Полученные результаты показали, что по вариантам I и II реакция протекает очень медленно и полученные продукты содержат незначительное количество фосфора. Фосфорсодержащие эфиры целлюлозы более высокой степени этерификации были получены только по последнему варианту (III), причем при использовании этого метода удалось ввести в молекулу целлюлозы до 9% фосфора (см. рисунок). Следует отметить, что фосфорилирование целлюлозы диметилфосфитом в этих условиях почти не имеет места.

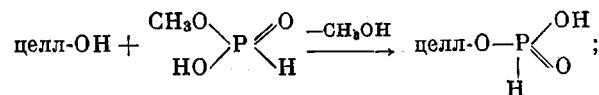


Зависимость содержания фосфора в фосфатах целлюлозы от условий обработки монометилфосфитом:

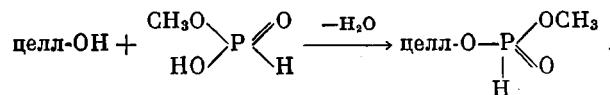
а — при соотношении 1 моль монометилфосфита на одно элементарное звено макромолекулы целлюлозы; б — при соотношении 2 моля монометилфосфита на одно элементарное звено макромолекулы целлюлозы.  
1 — 60°, 2, 3 — 80°, 4, 5 — 100°, 6 — 120°

\* 180-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

Взаимодействие монометилфосфита с целлюлозой может протекать по двум схемам: а) переэтерификация монометилфосфита целлюлозой



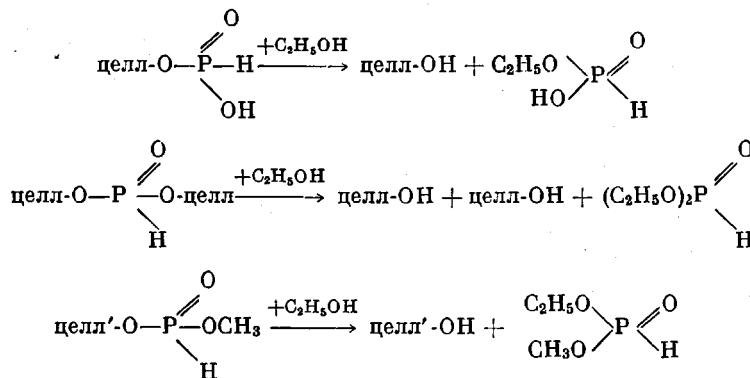
б) этерификация целлюлозы



Возможно также одновременное протекание обеих реакций. Монометилфосфит может реагировать так же, как и бифункциональное соединение, причем в этих условиях в результате интра- или интермолекулярного фосфорилирования могут образовываться как циклические, так и спиртовые фосфиты целлюлозы, относящиеся к классу диалкилфосфитов.

Для предварительного выяснения строения получаемых фосфорсодержащих эфиров целлюлозы были проведены опыты по переэтерификации фосфитов целлюлозы этиловым спиртом \*.

С этой целью тщательно высушеннную фосфорилированную целлюлозу нагревали в избытке этилового спирта. По окончании реакции целлюлозу отфильтровывали, раствор упаривали и хроматографировали на бумаге. Были идентифицированыmonoэтил- и диэтилфосфиты, которые, по-видимому, образуются по следующей схеме:



На основании полученных данных можно сделать вывод, что макромолекула фосфорилированной целлюлозы содержит элементарные звенья моно- и дизамещенных эфиров фосфористой кислоты. Следовательно, реакция фосфорилирования целлюлозы монометилфосфитом может протекать одновременно и как реакция этерификации, и как реакция переэтерификации.

Дополнительные данные о строении продуктов фосфорилирования монометилфосфитом могут быть получены при одновременном определении в них содержания фосфора, метоксильных групп и кислых гидроксильных групп. Было установлено, что во всех полученных продуктах реакции практически не содержится метоксильных групп. Эти результаты показывают, что фосфорилирование целлюлозы монометилфосфитом, как правило, происходит в результате реакции переэтерификации. Сопоставление

\* Специально поставленными опытами установлено, что в выбранных условиях этерификация monoалкилфосфитов и фосфористой кислоты не происходит.

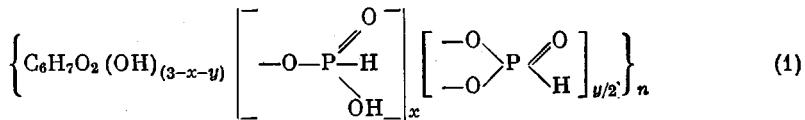
Таблица 1

Влияние температуры реакции фосфорилирования целлюлозы монометилфосфитом на состав полученных фосфористокислых эфиров целлюлозы

Температура реакции, °C	Содержание P, %	Содержание OH, %	Состав получаемых эфиров (формула (1))		Значение $\gamma$
			значение $x$	значение $y$	
60	1,15	0,13	0,0125	0,0972	10,97
80	2,7	0,32	0,0318	0,208	23,98
100	5,6	0,875	0,0901	0,340	43,01
120	8,2	1,97	0,218	0,56	77,8

Условия обработки: 1 моль монометилфосфита на одно элементарное звено макромолекулы целлюлозы; время — 1 час.

результатов потенциометрического титрования\* препаратов исходной и фосфорилированной целлюлозы показало, что в фосфорилированной целлюлозе содержатся кислые гидроксильные группы. Следовательно, состав фосфорилированных препаратов целлюлозы и степень замещения получаемых эфиров целлюлозы можно определить сопоставлением содержания фосфора и кислых гидроксильных групп (см. табл. 1).



На рисунке приведены данные о влиянии основных факторов (времени, температуры, количества этерифицирующего реагента) на содержание фосфора в получаемых эфирах целлюлозы. Увеличение времени, повышение температуры реакции и увеличение количества монометилфосфита приводят к повышению содержания фосфора в полученных фосфитах целлюлозы.

Фосфорилирование целлюлозы монометилфосфитом сопровождается частичной деструкцией макромолекулы целлюлозы. Коэффициент полимеризации целлюлозы, полученной после омыления фосфористокислого эфира целлюлозы в мягких условиях, понижался в 2—3 раза по сравнению с исходной целлюлозой.

Фосфиты целлюлозы, так же как и другие фосфорсодержащие производные, обладают определенной огнестойкостью. Соответствующие экспериментальные данные приведены в табл. 2.

Как и следовало ожидать, фосфиты целлюлозы не обладают высокой гидролитической устойчивостью (см. табл. 3). Для повышения их гидролитической устойчивости исследована возможность получения других, более стабильных эфиров целлюлозы путем последующего превращения

Таблица 2

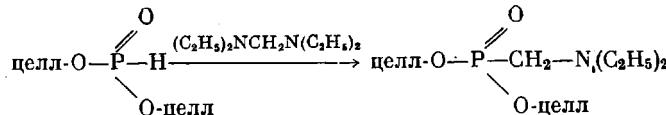
Влияние содержания фосфора в фосфитах целлюлозы на их огнестойкость\*

Содержание P, %	Огнестойкость	
	значение угла воспламеняемости	негорючность
2,0	90°	Слабая
2,5	140°	Средняя
3,0	180°	Высокая

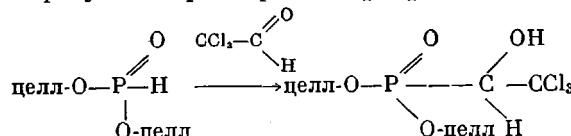
\* Определение огнестойкости проводили по методике [5].

\* Для определения кислых гидроксильных групп проводили потенциометрическое титрование [4] фосфорилированной целлюлозы раствором гидроокиситетрабутиламмония в изопропиловом спирте в среде метилэтилкетона. Применили стеклянный и каломельный электроды; потенциометр — ЛП-5.

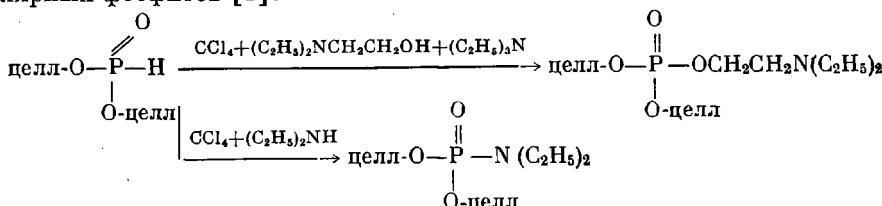
фосфитов целлюлозы. Так, обработкой фосфитов целлюлозы тетраэтилметилендиамином были получены аминофосфонаты целлюлозы [6] по схеме:



Подобно другим фосфитам [7], фосфиты целлюлозы реагируют с хлоралем, причем образуются трихлорэтилолфосфонаты целлюлозы:



Взаимодействие фосфитов целлюлозы с четыреххлористым углеродом и амином или спиртом приводит к образованию фосфатов и амилофосфатов целлюлозы аналогично тому, как это имеет место для низкомолекулярных фосфитов [8]:



Полученные аминофосфонаты, амилофосфаты и фосфаты целлюлозы обладают повышенной гидролитической устойчивостью по сравнению с фосфитами целлюлозы (см. табл. 3).

Таблица 3  
Сравнительная устойчивость к гидролизу фосфорсодержащих производных целлюлозы

Строение элементарного звена макромолекулы эфира целлюлозы	Содержание Р до обработки, %	Содержание Р (%) после обработки			
		действие 1 н. HCl при 20°, 3 часа		кипячение в дистиллированной воде, мин.	
		30	60		
$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3-x \left[ \text{O} \right] \text{P} \left( \text{O} \right)_2\text{H}_{1/2}$	6,0	3,1	1,8	1,0	
$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3-x \left[ \text{O} \right] \text{P} \left( \text{O} \right)_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2_{1/2}$	4,5	3,5	3,3	3,1	
$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3-x \left[ \text{O} \right] \text{P} \left( \text{O} \right)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2_{x/2}$	1,9	1,6	1,48	1,4	
$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3-x \left[ \text{O} \right] \text{P} \left( \text{O} \right)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2_{1/2}$	2,0	1,9.	1,88	1,8	

### Экспериментальная часть

В качестве исходного продукта использовали вискозную штапельную ткань (СП 300), предварительно освобожденную от шлихты.

Монометилфосфит 332,9 г фосфористой кислоты и 371 мл диметилфосфита нагревают в атмосфере аргона 4 часа при 130°;  $d_{20}^1$  1,352;  $n_{20}^1$  1,4154.

Найдено, %: Р 31,7; С 12,0; Н 6,07. Вычислено, %: Р 32,4; С 12,5; Н 5,21.

Монометилфосфит хроматографируют в системе бутанол — вода — уксусная кислота в соотношении 6 : 5 : 1 на бумаге «genuine whatman» № 3. Проявление пятен проводили при обработке хроматограммы 2%-ным раствором конго и 0,1 н. раствором  $\text{KMnO}_4$ . Найдено: фосфористой кислоты  $R_f$  0,67, монометилфосфита 0,76, диметилфосфита 0,84.

Фосфорилирование целлюлозы монометилфосфитом. 1 г ткани замачивают в 57,1%-ном растворе монометилфосфита в метиловом спирте (ме-

дуль 20) в течение 15 мин. Затем отжимают на плюсовке до привеса 103,8% (от веса ткани), помещают в сушильный шкаф и нагревают в токе аргона (1 моль монометилфосфита на одно элементарное звено макромолекулы целлюлозы). 1 г ткани замачивают в 92,4%-ном растворе монометилфосфита в метиловом спирте (модуль 20) в течение 15 мин. Ткань отжимают на плюсовке до привеса 128,3% (от веса ткани), помещают в сушильный шкаф и нагревают в токе аргона (2 моля монометилфосфита на одно элементарное звено макромолекулы целлюлозы). Обработанную ткань промывают многократно метанолом и ацетоном и сушат при 60°.

П е р е з е р и ф и к а ц и я ф о с ф и т о в ц е л л ю л о з ы э т и л о в ым с п и р т о м . 0,5 г фосфита целлюлозы и 10 мл абсолютного этилового спирта нагревают при температуре кипения спирта. Реакционную смесь фильтруют, упаривают и хроматографируют на бумаге «genuine whatman» № 3 в системе бутанол — вода — уксусная кислота в соотношении 6 : 5 : 1. Получены  $R_f$  0,91 и 0,83. Контрольные образцы дизтилфосфита и моноэтилфосфита имеют  $R_f$  0,91 и 0,83 соответственно.

С и н т е з а м и н о ф о с ф о н а т о в ц е л л ю л о з ы . В колбу с обратным холодильником помещают в 0,5 г фосфита целлюлозы (содержание фосфора 5,60%), 20 мл тетраэтилметилдиамина и нагревают 3 часа при 100°. Обработанную целлюлозную ткань вынимают из колбы, промывают многократно метанолом и ацетоном и сушат при 60°. Найдено, %: Р 4,5; N 2,19, что соответствует приблизительно степени замещения эфира целлюлозы  $\gamma = 58$ .

С и н т е з т р и х л о р э т и л о л ф о с ф о н а т о в ц е л л ю л о з ы . В колбу с обратным холодильником помещают 0,5 г фосфита целлюлозы (содержание фосфора 5,6%), 20 мл хлорала и нагревают 11 час. при 100°, затем целлюлозу отфильтровывают, многократно промывают метанолом и ацетоном и сушат при 60°. Найдено, %: Р 3,1; Cl 12,52, что соответствует приблизительно степени замещения эфира целлюлозы  $\gamma = 40$ .

С и н т е з ф о с ф а т о в ц е л л ю л о з ы . В колбу с обратным холодильником помещают 1,5 г фосфита целлюлозы (содержание фосфора 7,2%), 40 мл четыреххлористого углерода, 5 мл триэтиламина, 5 мл дистилиминоэтанола и нагревают при 70° в течение 1,5 часа. Обработанную ткань извлекают из колбы, многократно промывают метанолом и ацетоном и сушат при 60°. Найдено, %: Р 1,9; N 0,9, что соответствует приблизительно степени замещения эфира целлюлозы  $\gamma = 21,8$ .

С и н т е з а м и д о ф о с ф а т о в ц е л л ю л о з ы . В колбу с обратным холодильником помещают 1,5 г фосфита целлюлозы (содержание фосфора 7,2%), 40 мл четыреххлористого углерода, 5 мл дистилиамина и нагревают при 70° в течение 1,5 час. Обработанную ткань извлекают из колбы, многократно промывают метанолом и ацетоном и сушат при 60°. Найдено, %: Р 2; N 0,9, что приблизительно соответствует степени замещения эфира целлюлозы  $\gamma = 23,6$ .

## Выводы

1. Разработан метод синтеза фосфитов целлюлозы действием на нее монометилфосфита. Полученные продукты содержат элементарные звеньяmono- и дизамещенных эфиров фосфористой кислоты и целлюлозы.

2. Последующей обработкой фосфитов целлюлозы различными реагентами синтезированы новые фосфорсодержащие производные целлюлозы — аминофосфонаты, трихлорэтилолфосфонаты, фосфаты и амидофосфаты целлюлозы. Определена устойчивость указанных производных целлюлозы к действию гидролизующих агентов.

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
7 VII 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. У Мэй-янь, М. А. Тюганова, Е. Л. Гефтер, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные. Изд. АН СССР, 1963, стр. 37.
2. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, И. И. Сопикова, М. И. Меркулова, Сб. Целлюлоза и ее производные. Изд. АН СССР, 1963, стр. 86.
3. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Высокомолек. соед., 4, 242, 1962.
4. А. П. Крешков, Ж. аналит. химии, 17, 6, 1962.
5. W. Reeves, O. McMillan, J. Guthrie, Text. Res. J., 8, 527, 1957.
6. E. K. Fields, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1528, 1952.
7. К. В. Никоноров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, 1340.
8. A. Todd, F. R. Atherton, J. Chem. Soc., 674, 1947.

## THE REACTION OF CELLULOSE WITH MONOMETHYL PHOSPHITE TO FORM CELLULOSE PHOSPHITES AND THEIR SUBSEQUENT TRANSFORMATIONS

D. A. Predvoditelev, E. E. Nifantev, Z. A. Rogovin

### Summary

Cellulose phosphites have been synthesized by reaction of cellulose with monomethyl phosphite. Some properties of the esters have been elucidated.