

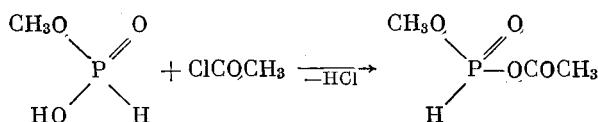
УДК 541.64+661.728.89

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА
ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ **Д. А. Предводителев, Э. Е. Ницантьев, З. А. Роговин*

В литературе описан синтез кислых фосфитов целлюлозы действием на целлюлозуmonoалкил- [1] и диалкилфосфитов [2] и фосфористой кислоты [3]. Синтез фосфитов целлюлозы проводился в разных условиях, однако до настоящего времени не удалось получить кислых фосфитов целлюлозы, в состав которых входил бы только один тип фосфорсодержащих групп. Кроме того синтез фосфитов целлюлозы переэтерификацией или этерификацией фосфорсодержащих реагентов проводится при повышенной температуре, что приводит к значительной деструкции целлюлозного материала. Поэтому разработка методов синтеза фосфорсодержащих эфиров целлюлозы, не имеющих указанных недостатков, представляет существенный интерес. Эта задача решена при использовании в качестве этирующих реагентов ангидридов кислот фосфора.

Действием на целлюлозу смешанными ангидридами кислот трехвалентного фосфора с уксусной кислотой нами синтезированы эфиры целлюлозы с алкилфосфористой кислотой. Данная реакция аналогична взаимодействию диалкилацилфосфитов с алифатическими спиртами, в результате которой были получены эфиры спиртов с фосфористой кислотой, а не с карбоновой [4].

В качестве фосфорилирующего агента мы использовали смешанный ангидрид метилфосфористой и уксусной кислот. Смешанный ангидрид метилфосфористой и уксусной кислот, не описанный ранее в литературе **, был получен с высоким выходом при взаимодействии монометилфосфита с хлористым ацетилом в присутствии триэтиламина по схеме:

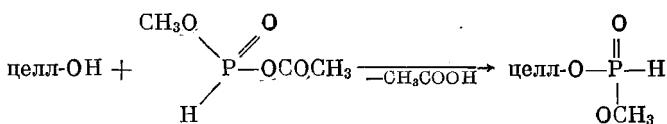


Как показали проведенные исследования, полученный ангидрид, как и ангидриды карбоновых кислот [5], не этирует целлюлозу, предварительно не подвернутую активации. При использовании в качестве исходного материала вискозной штапельной ткани, предварительно активированной обработкой 80%-ной уксусной кислотой, были получены фосфиты целлюлозы с содержанием фосфора до 7,5%. Этерификация целлю-

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

** В литературе описаны ангидриды диалкилфосфористых кислот с карбоновыми кислотами [4].

лозы смешанным ангидридом метилфосфористой и уксусной кислот осуществляется по схеме:



Этерификацию предварительно активированной целлюлозы проводили при 50—60° в избытке смешанного фосфорсодержащего ангидрида, а также в растворе ангидрида в органическом растворителе. Нами исследовано влияние температуры, времени, присутствия катализатора на количество фосфора, вводимого в макромолекулу эфира целлюлозы. Полученные данные приведены на рис. 1.

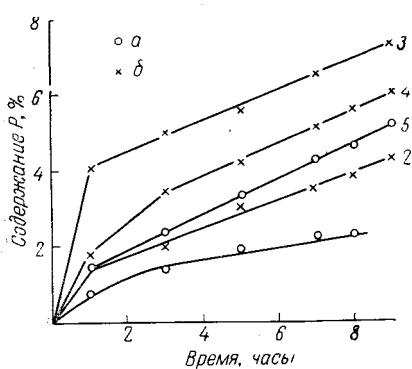


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость содержания фосфора в фосфитах целлюлозы от условий обработки смешанным ангидридом метилфосфористой и уксусной кислот (модуль 40):

1, 2 — обработка в 25%-ном растворе ангидрида в диоксане; 1, 2, 3 — реакцию проводили в присутствии серной кислоты (20% от веса целлюлозы); 4, 5 — реакцию проводили в отсутствие серной кислоты; а — реакцию проводили при 50, б — при 60°.

Рис. 2. Влияние количества метилметафосфита на содержание фосфора, вводимого в макромолекулы эфиров целлюлозы при температуре 120°

Молярное соотношение метилметафосфит: элементарное звено макромолекулы целлюлозы: 1 — 2 : 1, 2 — 3 : 1

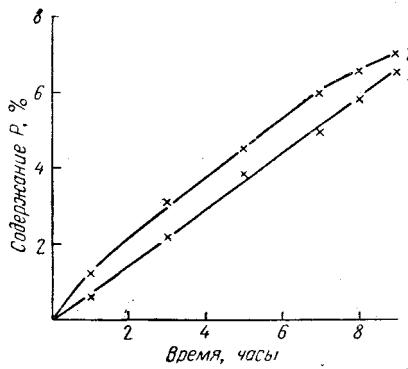


Рис. 2

Как видно из этих данных, с увеличением времени и температуры обработки происходит закономерное повышение содержания фосфора в полученных фосфитах целлюлозы. Скорость фосфорилирования целлюлозы исследуемым ангидридом в присутствии серной кислоты несколько выше.

При получении фосфитов целлюлозы по указанной схеме происходит некоторое омыление метоксильных групп, по-видимому в результате действия воды, содержащейся в активированной целлюлозе. Для устранения частичного гидролиза метоксильных групп дальнейшие опыты по этерификации проводили с хлопковой целлюлозой *, активированной ледяной уксусной кислотой. При этерификации такой целлюлозы в этих условиях омыление метоксильных групп не имеет места, что видно из сопоставле-

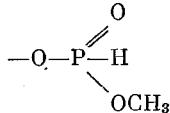
* Фосфорилирование смешанным фосфорсодержащим ангидридом, так же как этерификация ангидридами карбоновых кислот [5], вискозной штапельной ткани, активированной ледяной уксусной кислотой, протекает с значительно меньшей скоростью, чем хлопковой целлюлозы, активированной таким же образом.

ния содержания фосфора и метоксильных групп:

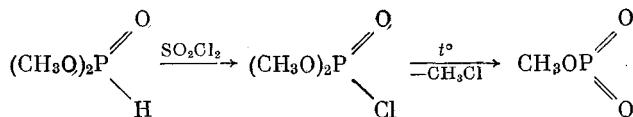
Время обработки, часы	2	3	4
Состав продукта, %:			
содержание P	4,52	5	6,02
содержание OCH ₃	4,51	4,92	6,04
Значение γ	26,5	29,9	40

Условия обработки: модуль 40, температура 60°.

Таким образом, впервые удалось получить кислый фосфит целлюлозы, содержащий один тип фосфорсодержащего заместителя:



Аналогичные опыты по этерификации целлюлозы ангидридами кислот фосфора были проведены нами при использовании фосфорсодержащих ангидридов, содержащих и пятивалентный фосфор. В качестве фосфорилирующего средства был выбран ангидрид метилфосфорной кислоты, полученный впервые нами на основе диметилфосфита по следующей схеме *:



Этерификацию целлюлозы осуществляли обработкой вискозной штапельной ткани небольшим количеством метилметафосфата при 120°. Попытки получения фосфатов целлюлозы с применением метилметафосфата в тех же условиях, что и получение фосфитов целлюлозы с использованием ангидридов кислот трехвалентного фосфора, не привели к положительным результатам. Необходимость проведения реакции при более высокой температуре объясняется меньшей реакционной способностью ангидридов кислот пятивалентного фосфора по сравнению с ангидридами кислот трехвалентного фосфора. Данные о влиянии продолжительности обработки и количества ангидрида на содержание фосфора в полученном продукте приведены на рис. 2.

Экспериментальная часть

В качестве исходного целлюлозного материала использовали штапельную ткань и хлопковый пух. Активацию проводили выдерживанием целлюлозы в 80%-ной уксусной кислоте или ледяной уксусной кислоте в течение суток. Целлюлозу, активированную 80%-ной уксусной кислотой, перед обработкой ангидридами промывали ледяной уксусной кислотой и отжимали между листами фильтровальной бумаги.

Смешанный ангидрид монометилфосфористой и уксусной кислот. К 27,5 г монометилфосфита в 100 мл гептана добавляли по каплям при охлаждении (10—5°) 28,9 г триэтиламина. После тщательного перемешивания реакционной смеси при 0—5° добавляли 22,5 г хлористого ацетила. Реакционную смесь перемешивали 6 час. при 40°, охлаждали до 10° и фильтровали. Хлоридрат триэтиламина многократно промывали гептаном и сухим эфиrom. От фильтрата в вакууме отгоняли растворители, причем температура в бане не превышала 40°. Оставшееся в колбе вещество является смешанным ангидридом монометилфосфористой и уксусной кислот, n_D^{22} 1,4023; выход 30 г (76% от теоретич.). Все операции проводили в атмосфере аргона.

Найдено, %: С 26,8; Н 6; Р 22,2
 $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_4\text{P}$. Вычислено, %: С 26,1; Н 5,08; Р 22,4

* Ранее некоторые ангидриды алкилфосфорных кислот получали значительно менее удобным способом — взаимодействием фосфорного ангидрида с триалкилфосфатами [6].

Фосфорилирование целлюлозы избытком смешанного ангидрида монометилфосфористой и уксусной кислот. В колбу с обратным холодильником помещали 0,25 г целлюлозы, прибавляли 6 г ангидрида и нагревали в токе аргона. Ряд опытов проводили в присутствии 0,5 г серной кислоты. После окончания обработки целлюлозу промывали метанолом и ацетоном и сушили при 60°.

Фосфорилирование целлюлозы ангидридом монометилфосфористой и уксусной кислот в растворе в диоксане. В колбу с обратным холодильником, снабженную мешалкой, помещали 0,25 г целлюлозы, 1,5 г смешанного ангидрида, 4,5 г диоксана, 0,05 г серной кислоты и нагревали в токе аргона. После окончания обработки целлюлозу многократно промывали метанолом и ацетоном и сушили при 60°.

Метиловый эфир метафосфорной кислоты. В колбу с обратным холодильником, снабженную мешалкой, помещали 100 г диметилфосфита и по каплям при охлаждении (0—5°) добавляли 122,8 г хлористого сульфиурила. Реакционную смесь нагревали 1 час при 110°, затем выдерживали в вакууме для отгонки газообразных продуктов реакции; отогнали 45,7 г (99,6% от теоретич.) хлористого метила. Оставшееся вещество в колбе являлось метилметаfosфатом; выход 84,8 г (99% от теоретич.).

Найдено, %: С 13,2; Н 3,8; Р 32,2
СН₃O₃Р. Вычислено, %: С 12,75; Н 3,19; Р 32,9

При нагревании при 65° в течение 5 час. 1 моля метилметаfosфата с 1 молем метилового спирта получили 1 моль диметилфосфата. Молекулярный вес диметилфосфата по эквиваленту титрования — 138,5; вычисленный молекулярный вес — 136.

Фосфорилирование целлюлозы метилметаfosфатом. 1 г вискозной штапельной ткани замачивали в метилметаfosфате в течение 15 мин. (модуль 20). Затем ткань отжимали на плюсовке до привеса 116% (от веса ткани), помещали в сушильный шкаф и нагревали при 120° (2 моля метилметаfosфата на одно элементарное звено макромолекулы целлюлозы).

1 г вискозной штапельной ткани замачивали в метилметаfosфате в течение 15 мин. (модуль 20). Затем ткань отжимали на плюсовке до привеса 174% (от веса ткани), помещали в сушильный шкаф и нагревали при 120° (3 моля метилметаfosфата на одно элементарное звено макромолекулы целлюлозы). По окончании обработки ткань промывали метанолом и ацетоном и сушили при 60°.

Выводы

1. Разработан новый метод синтеза фосфитов и фосфатов целлюлозы фосфорилированием целлюлозы ангидридами кислот трех- и пятивалентного фосфора.

2. Синтезированы смешанный ангидрид метилфосфористой и уксусной кислот и внутренний ангидрид метилфосфорной кислоты.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
15 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

- Д. А. Предводительев, Э. Е. Нифантьев, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 1005, 1965.
- Д. А. Предводительев, М. А. Тюганова, Э. Е. Нифантьев, З. А. Роговин, ЖВХО им. Менделеева, 10, 459, 1965.
- К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, И. И. Сопикова, М. А. Белавинцев, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 90.
- К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, И. И. Сопикова, Докл. АН СССР, 151, 859, 1963.
- З. А. Роговин, М. С. Свердлин, Ж. прикл. химии, 12, 1170, 1939.
- H. Alder, W. Woodstock, Chem. Ind., 51, 516, 1942.

NOVEL METHOD OF SYNTHESIS
OF PHOSPHORUSCONTAINING CELLULOSE ESTERS
D. A. Predvoditelev, E. E. Nifant'ev, Z. A. Rogovin

Summary

The novel method of phosphoric and phosphorous cellulose esters synthesis by cellulose phosphorylation with acids anhydrides was developed. The mixed anhydride of methylphosphorous and acetic acids and intraanhydride of methylphosphorous acid were synthesized.