

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

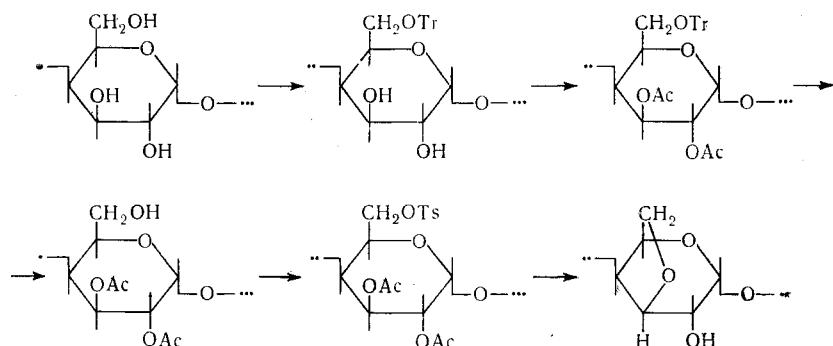
1966

УДК 661.728.89 + 678.01 : 53

ИЗУЧЕНИЕ 3,6-АНГИДРОЦЕЛЛЮЗЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ*

*В. П. Комар, Р. Г. Жбанков, Ю. М. Махсудов,
Л. Г. Крылова, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин*

Данная работа является продолжением начатых в [1] исследований ИК-спектров производных целлюлозы, содержащих 3,6-ангидроциклы. Ниже приводятся результаты исследования 3,6-ангидропроизводных целлюлозы, полученных омылением тозилата целлюлозы ($\gamma = 98-100$) 10%-ным раствором KOH в CH_3OH (в аргоне) и 10%-ным водным раствором KOH, а также продуктов направленного синтеза 3,6-ангидроцеллюзы, протекающего по схеме:



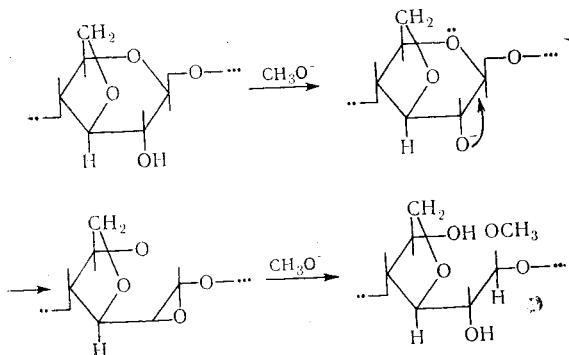
(где Tr — трифенилметил, Ts — *n*-толуолсульфонил, Ac — ацетил-) и продуктов нитрации и ацетилирования 3,6-ангидроцеллюлозы.

Спектры получены на двухлучевом спектрофотометре UR-10 по методике [2].

На рис. 1 приведены спектры 3,6-ангидропроизводных целлюлозы, полученных омылением тозиловых групп в различных условиях. Как видно из сопоставления кривых I — III, заметных различий в спектрах при омылении растворами щелочей в водной или спиртовой среде не наблюдается. В обоих случаях происходит практически полное исчезновение полос поглощения тозиловых групп и появление отчетливых полос 810, 850, 920 cm^{-1} , характерных для 3,6-ангидропроизводных целлюлозы. Появление выступа около 2850 cm^{-1} в спектрах II и III рис. 1 можно отнести за счет содержания OCH_3 -групп, образующихся при раскрытии

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

2,3-ангидроциклов (небольшое число которых может содержать в исследуемых препаратах), и за счет раскрытия пирановых колец по схеме [7]:



Справедливость подобной интерпретации полосы 2850 cm^{-1} подтверждается сопоставлением спектров образцов 3,6-ангидропроизводных целлюлозы, полученных омылением тозилата целлюлозы в спиртовой (содержание OCH_3 -группы равно 10,49%) и водной средах (содержание OCH_3 -групп равна

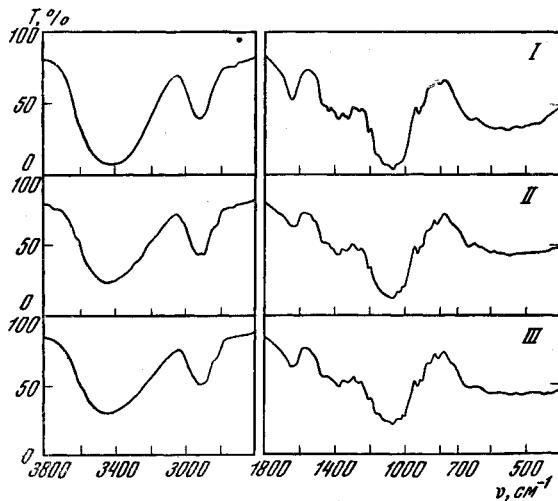


Рис. 1. Спектры 3,6-ангидропроизводных целлюлозы, полученных омылением тозилата с $\gamma = 98$ (кривая II), омылением тозилата с $\gamma = 100$ (кривая III) 10%-ным раствором КОН в метиловом спирте (в аргоне) и омылением тозилата с $\gamma = 100$ (кривая I) 10%-ным водным раствором КОН

нулю), а также отсутствием этой полосы в спектре 3,6-ангидропроизводных целлюлозы, полученной методом направленного синтеза (содержание OCH_3 -групп равно 2,70%, рис. 2, кривая IV).

Значительный интерес представляет изучение продуктов направленного синтеза 3,6-ангидропроизводных целлюлозы по приведенной схеме. Изучение спектров промежуточных и конечных продуктов однозначно свидетельствует о протекании реакции по предложенной схеме. Этот метод синтеза позволяет получить наиболее чистые образцы 3,6-ангидропроизводных целлюлозы и более однозначно выявить особенности ИК-спектров. Как видно из рис. 2, промежуточные продукты реакции действительно содержат тритиевые и ацетильные (кривая I), тозиловые и ацетильные (кривая II) группы.

Так, в спектре 6-O-тритил-2,3-ди-O-ацетата целлюлозы (кривая I, рис. 2) наряду с полосами поглощения ацетильных групп 600, 840, 1050,

1240, 1380, 1760 см^{-1} появляются полосы поглощения тритиевых групп 3090, 3060, 3020, 2880, 1600, 1490, 1460, 900, 760, 700 см^{-1} , а в спектре 6-O-тозил-2,3-диацетата целлюлозы наряду с полосами поглощения ацетильных групп—полосы 1600, 1380, 1180, 980, 820 см^{-1} , характерные для тозиевых групп. Некоторое увеличение поглощения в области гидроксильных

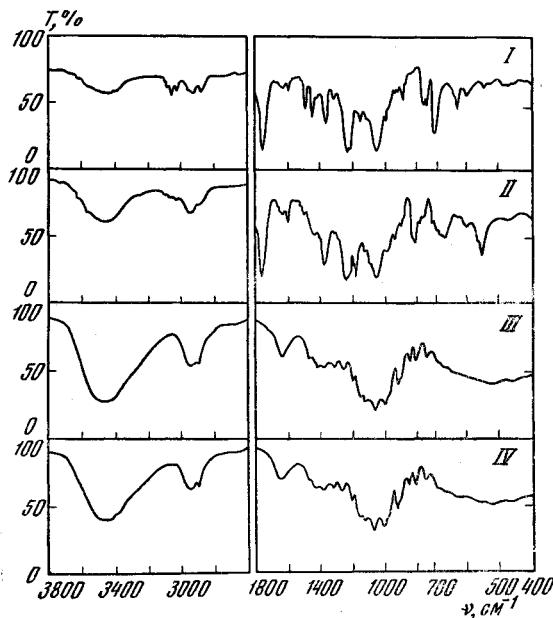


Рис. 2. Спектры 6-O-тритиль-2,3-диацетата целлюлозы (I), 6-O-тозил-2,3-диацетата целлюлозы (II), полученных на различных стадиях направленного синтеза 3,6-ангидроцеллюлозы (III, IV)

ацетильных групп и частотами их колебаний. Как показано в работе [2], полосу поглощения в этой области следует отнести за счет валентных колебаний C—O ацетильных групп. Расщепление рассматриваемой полосы на две компоненты может быть объяснено различиями в окружении ацетильных групп у C_2 и C_3 . Не исключено, что это может быть обусловлено и явлением поворотной изомерии.

В спектрах этих соединений обращает на себя внимание и более низкая относительная интенсивность полосы ацетильных групп около 600 см^{-1} . Возможно, что интенсивность этой полосы в значительной степени зависит от количества ацетильных групп у шестого углеродного атома.

Кривые III и IV (рис. 2) представляют собой спектры 3,6-ангидропроизводных целлюлозы, получаемых по схеме, приведенной на стр. 2012. Эти соединения характеризуются наиболее четким проявлением всех полос поглощения, характерных для производных целлюлозы, содержащих 3,6-ангидроциклы, что свидетельствует о направленности синтеза.

Рассмотрение спектров этих соединений позволило наиболее детально выявить характерные особенности спектров 3,6-ангидропроизводных целлюлозы. В их спектрах наблюдаются следующие полосы и выступы: 450, 520, 560, 640, 760, 810, 840, 900, 920, 980, 1000, 1060, 1120, 1150, 1200, 1250, 1315, 1380, 1420, 1470, 1640, 2890, 2950 см^{-1} , размытая полоса с основным максимумом в области 3460 см^{-1} и выступами 3380 и 3270 см^{-1} . Смещение частоты основного максимума полосы гидроксильных групп с 3350 см^{-1} (целлюлоза) до 3460 см^{-1} (3,6-ангидроцеллюлоза) с уменьшением общего поглощения в рассматриваемой области можно объяснить

групп в этом спектре следует отнести за счет неполного тозилирования 2,3-диацетилцеллюлозы. Необходимо особо отметить значительно менее размытый характер полос поглощения ацетильных групп 1050, 1240, 1760 см^{-1} по сравнению со спектрами высокозамещенных ацетатов целлюлозы, а также раздвоение высокочастотной полосы сложноэфирных групп $\begin{array}{c} \nearrow \\ \text{C}—\text{O}—\text{C} \\ \searrow \end{array}$ (область 1200—1250 см^{-1}) на полосы 1220 и 1240 см^{-1} . Это может объясняться преимущественным расположением ацетильных групп у второго и третьего углеродных атомов.

Впервые наблюдаемое в спектре ацетилированной целлюлозы расщепление полосы 1240 см^{-1} представляет интерес для установления взаимосвязи между пространственным расположением

уменьшением числа гидроксилов и изменением соотношения различных типов водородных связей с соответствующим увеличением числа менее прочных связей. Значительные изменения спектра в области частот валентных колебаний групп CH_2 и CH — появление двух полос поглощения 2950 и 2890 cm^{-1} вместо полосы с основным максимумом около 2950 cm^{-1} —

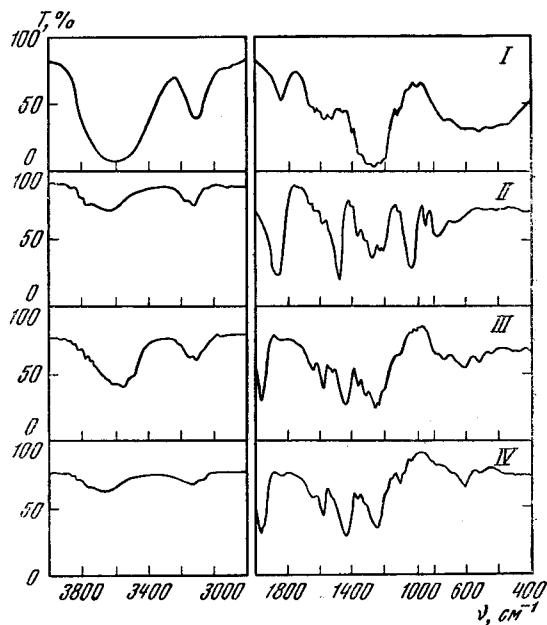


Рис. 3. Спектры продуктов ацетилирования и нитрации 3,6-ангидроцеллюлозы:

I — 3,6-ангидроцеллюлоза, полученная из тозилата с $\gamma = 98$,
II — продукт нитрации I, III — продукт ацетилирования I,
IV — гомогенная ацетилцеллюлоза «Геркулес» Powder TH-20

следует объяснить изменением окружения метиленовых групп в процессе образования ангидроциклов. В работах [3, 4] было показано, что характер спектра в области $2800—3000 \text{ cm}^{-1}$ для углеводов и их полимеров во многом определяется поглощением метиленовых групп. Отметим, что в спектре декстрана (глюказидная связь 1—6), по сравнению со спектрами целлюлозы и амилозы, также наблюдается сдвиг в высокочастотную область основного максимума полосы валентных колебаний групп CH .

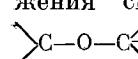
Полосу 1470 cm^{-1} можно приписать внутренним деформационным колебаниям метиленовых групп $\text{CH}_2 - \text{O}$ — в звеньях, содержащих ангидроциклы. Появление полосы в этой области наблюдалось также в спектре декстрана. Исчезновение резких полос поглощения в области $1300—1500 \text{ cm}^{-1}$ при переходе от целлюлозы к 3,6-ангидроцеллюлозе согласуется со сделанным ранее выводом о том, что в этом интервале лежат частоты колебаний групп CH_2OH [2, 5, 6].

Характерные особенности имеет спектр 3,6-ангидроцеллюлозы в области $700—1200 \text{ cm}^{-1}$. Как известно, интенсивные полосы в области $1000—1200 \text{ cm}^{-1}$ в спектрах углеводов и их полимеров обусловлены главным образом валентными колебаниями групп $\text{C} - \text{O}$. Уменьшение интенсивности полос 1160 , 1120 , 1030 cm^{-1} , по сравнению со спектром целлюлозы, свидетельствует об изменении окружения определенной части групп $\text{C} - \text{O}$. В работах [2, 3] было показано, что полосы поглощения в области $1100—1200 \text{ cm}^{-1}$, вероятнее всего, можно отнести к группам $\text{C} - \text{O}$ пиранозных колец. Изменение интенсивности полос в этой области при переходе к 3,6-ангидроцеллюлозе следует отнести за счет возможных конформаций

онных переходов пиранозных колец при образовании 3,6-ангидроциклов.

В интервале 700—950 см^{-1} в спектре 3,6-ангидроцеллюлозы появляются новые полосы 750, 810, 850 и 920 см^{-1} по сравнению со спектром целлюлозы. Путем сопоставления спектров большого числа углеводов и их полимеров в области 700—950 см^{-1} нами было установлено, что полосы поглощения в области 700—800 см^{-1} в спектрах этих соединений наблюдаются при наличии хотя бы одной экваториальной группы СН. Появление экваториальных групп СН в рассматриваемом случае возможно лишь при изменении конформации пиранозных колец. Отнесение остальных полос в этой области произведено в предыдущей работе [1].

Представляет интерес изучение спектров производных 3,6-ангидроцеллюлозы. На рис. 3 приведены спектры продуктов нитрации и ацетилирования 3,6-ангидроцеллюлозы. Сильное уменьшение интенсивности полосы групп ОН (3200—3600 см^{-1}) в спектрах рассматриваемых соединений свидетельствует о высокой степени их замещения, а наличие полос поглощения ацетатных 1760, 1380, 1240, 600 см^{-1} и нитратных групп 1660, 1280, 840, 750 см^{-1} о присутствии этих групп в структуре упомянутых соединений. Очень сильное поглощение самих нитратных групп затрудняет оценку особенностей спектров нитратов 3,6-ангидроизвестных целлюлозы по сравнению с нитратами целлюлозы. Однако для ацетатов 3,6-ангидроцеллюлозы наблюдаются некоторые особенности по сравнению со спектрами ацетатов целлюлозы. В первом случае наблюдаются характерные для 3,6-ангидроцеллюлозы полосы 920 и 810 см^{-1} и раздвоение полосы 1000—1100 см^{-1} . Несколько меньшая интенсивность полос 810 и 920 см^{-1} связана с увеличением в процессе нитрации и ацетилирования молекулярного веса элементарного звена за счет введения эфирных групп.

Раздвоение полосы 1000—1100 см^{-1} в спектре ацетатов 3,6-ангидроцеллюлозы заслуживает обсуждения. Уже упоминалось, что спектры сложных эфиров характеризуются наличием двух полос поглощения в области 1100—1250 и 1000—1100 см^{-1} , причем низкочастотная полоса отнесена к группам С—О спиртового остатка [2]. Раздвоение полосы в этой области для ацетатов 3,6-ангидроцеллюлозы с одновременным увеличением ее полуширины, по-видимому, свидетельствует об изменении окружения связей С—О спиртовых остатков в сложноэфирных группах  и является дополнительным косвенным доказательством конформационных переходов при образовании 3,6-ангидроциклов.

Выводы

1. Изучены ИК-спектры различных образцов 3,6-ангидроцеллюлозы и ее нитратов и ацетатов.
2. Выявлены особенности спектров препаратов целлюлозы, содержащих 3,6-ангидроциклы, полученных при направленном синтезе.
3. Произведена интерпретация основных частот в спектрах рассматриваемых соединений и сделаны выводы об особенностях структуры этих соединений.
4. Методы ИК-спектроскопии подтвердили результаты химических исследований строения рассмотренных образцов 3,6-ангидроцеллюлозы, их производных, а также промежуточных и конечных продуктов направленного синтеза 3,6-ангидроцеллюлозы.

Московский текстильный институт
Институт физики АН БССР

Поступила в редакцию
21 IX 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Комар, Р. Марупов, Р. Г. Жбанков, Ю. М. Махсудов, Г. Н. Смирнова, А. И. Поляков, З. А. Роговина, Ж. прикл. спектроскопии, 3, 374, 1965.
2. Р. Г. Жбанков, Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных. Изд. Наука и техника, Минск, 1964.

3. А. М. Прима, Р. Г. Жбанков, Р. Марупов, Ж. структ. химии, 5, 845, 1964.
4. Р. Г. Жбанков, Р. Марупов, Н. В. Иванова, А. М. Прима. Тр. комиссии по спектроскопии АН СССР, 1964, вып. 1, 337—348.
5. Р. Г. Жбанков, Оптика и спектроскопия, 4, 318, 1958.
6. Б. И. Степанов, Р. Г. Жбанков, Заводск. лаб., 29, 696, 1963.
7. Ю. М. Махсудов, Л. С. Гальбрайх, А. И. Поляков, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 8, 1289, 1966.

STUDY OF 3,6-ANHYDROCELLULOSE AND ITS DERIVATIVES
BY MEANS OF IR-SPECTROSCOPY

*V. P. Komar, R. G. Zhbankov, Yu. M. Makhsudov, L. G. Krylova,
L. S. Gal'bratkh, Z. A. Rogovin*

Summary

It have been studied IR-spectra of samples of 3,6-anhydrocellulose obtained by saponification of cellulose tosylate with substitution degree 0,98 \div 1,0, of nitrates and acetates of 3,6-anhydrocellulose. It have been revealed peculiarities of spectra of samples of 3,6-anhydrocellulose obtained as follows: cellulose \rightarrow 6,0-tritylcellulose \rightarrow 6,0-trityl-2,3-di-O-acetylcellulose \rightarrow 2,3-di-O-acetylcellulose \rightarrow 6-O-tosyl-2,3-di-O-acetylcellulose \rightarrow 3,6-anhydrocellulose. The main modes of the spectra are interpreted and the conclusions are done about structural features of these compounds.