

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Soumeli s, H. Wilski, *Kunststoffe*, 52, 58, 1962.
2. G. Oster, *J. Polymer Sci.*, 22, 185, 1956; 34, 671, 1959.
3. H. Wilski, *Angew. Chem.*, 71, 612, 1959.
4. А. П. Белякова, Ю. С. Боков, В. П. Лаврищев, П. Г. Коновалов, Д. Н. Васкевич, Высокомолек. соед., 7, 1637, 1965.
5. А. Чарлзби, Г. Грейс, Ф. Пилкингтон, *Химия и технол. полимеров*, 1963, № 2, 40.
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. иностр. лит., 1957.
7. М. С. Ди на бург, Светочувствительные диазосоединения и их применение, изд. «Химия», 1964, стр. 22.

УДК 541.64 : 661.728.89 : 678.01 : 53

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ СИНТЕЗА И ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ 3-ХЛОР-2-ОКСИПРОПИЛОВОГО ЭФИРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ *

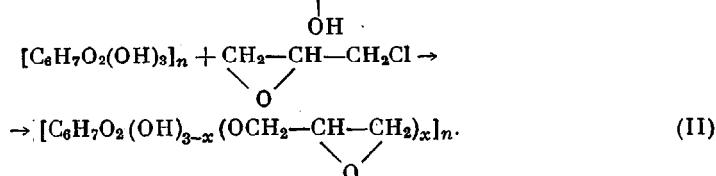
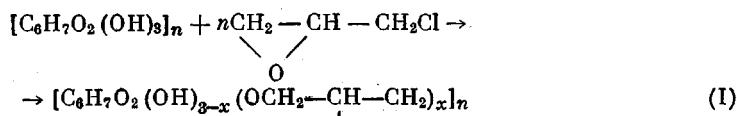
*Н. И. Гарбуз, Е. Ф. Шаркова, А. Д. Вирник,
Р. Г. Жбанков, З. А. Роговин*

Ранее был описан синтез 3-хлор-2-оксипропилового эфира целлюлозы и получение из него путем полимераналогичных превращений ряда новых производных целлюлозы, содержащих иминогруппы, третичный атом азота, сульфогруппы и сульфогидрильные группы [1].

Настоящая работа посвящена изучению реакций синтеза и полимераналогичных превращений 3-хлор-2-оксипропилового эфира целлюлозы (ХОПЭЦ) методом ИК-спектроскопии.

Полученные методом химического анализа данные о составе исследованных производных целлюлозы приведены в таблице, а их ИК-спектры показаны на рис. 1—3. Запись спектров производили на дифракционном спектрометре UR-10 в областях 2600—3800 cm^{-1} (призма из LiF), 700—1800 cm^{-1} (призма из NaCl), 400—700 cm^{-1} (призма из KBr). Для получения спектров эфиров целлюлозы применяли методику прямого прессования [2, 3]. Спектр эпихлоргидрина был получен с использованием жидкостной кюветы без прокладок. Дифференциальную запись спектров осуществляли по методу, описанному в работе [4].

Как было показано ранее химическими методами, эпихлоргидрин в присутствии $Zn(BF_4)_2$ взаимодействует с целлюлозой в основном с раскрытием эпоксидного кольца и при этом образуется ХОПЭЦ (эфир I). Однако боковые цепи синтезированного эфира целлюлозы содержат также некоторое количество эпоксидных групп, т. е. реакция протекает по двум схемам:



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

Характеристика исследованных эфиров целлюлозы

Эфир	Химическое строение продукта	Найдено, %			
		эпоксидных групп	Cl	N	S
I	$C_6H_7O_2(OH)_{2,64} \left(\begin{array}{c} OCH_2-CH-CH_2 \\ \\ OH \quad Cl \end{array} \right)_{0,33} \left(\begin{array}{c} OCH_2CH-CH_2 \\ \backslash \quad / \\ O \end{array} \right)_{0,03}$	0,52	6,0	—	—
II	$C_6H_7O_2(OH)_{2,64} \left(\begin{array}{c} OCH_2-CH-CH_2 \\ \\ OH \quad Cl \end{array} \right)_{0,06} \left(\begin{array}{c} OCH_2CH-CH_2 \\ \\ OH \quad NHCH_2CH_2OH \end{array} \right)_{0,90}$	—	1,36	2,14	—
III	$C_6H_7O_2(OH)_{2,64} \left(\begin{array}{c} OCH_2-CH-CH_2 \\ \\ OH \quad Cl \end{array} \right)_{0,07} \left(\begin{array}{c} OCH_2CH-CH_2 \\ \\ OH \quad N(C_2H_5)_2 \end{array} \right)_{0,28}$	—	1,23	1,76	—
IV, a	$C_6H_7O_2(OH)_{2,65} \left(\begin{array}{c} OCH_2-CH-CH_2 \\ \\ OH \quad SO_3Na \end{array} \right)_{0,19}$	—	—	—	4,81
IV, б	$C_6H_7O_2(OH)_{2,65} \left(\begin{array}{c} OCH_2-CH-CH_2 \\ \\ OH \quad SO_3Na \end{array} \right)_{0,07} \left(\begin{array}{c} OCH_2CH-CH_2 \\ \\ OH \quad OH \end{array} \right)_{0,19} \left(\begin{array}{c} OCH_2CH-CH_2 \\ \backslash \quad / \\ O \end{array} \right)_{0,10}$	1,5	—	—	1,08
V	$C_6H_7O_2(OH)_{2,64} \left(\begin{array}{c} OCH_2CH-CH_2 \\ \\ OH \quad SNa \end{array} \right)_{0,29} \left(\begin{array}{c} OCH_2CH-CH_2 \\ \\ OH \quad OH \end{array} \right)_{0,07}$	—	—	—	4,70
VI	$C_6H_7O_2(OH)_{2,64} \left(\begin{array}{c} OCH_2-CH-CH_2 \\ \\ OH \quad Cl \end{array} \right)_{0,15} \left(\begin{array}{c} OCH_2-CH=CH_2 \\ \backslash \quad / \\ O \end{array} \right)_{0,11} \left(\begin{array}{c} OCH_2CH-CH_2 \\ \\ OH \quad OH \end{array} \right)_{0,10}$	2,13	2,69	—	—

Этот вывод было целесообразно подтвердить данными ИК-спектроскопии. Сопоставление ИК-спектров эфира I (рис. 1, кривая 3) со спектром исходной целлюлозы (рис. 1, кривая 1) показывает наличие новых полос около 845 и 745 см^{-1} . Полосу при 845 см^{-1} следует отнести к колебаниям эпоксидных колец синтезированного простого эфира целлюлозы, так как

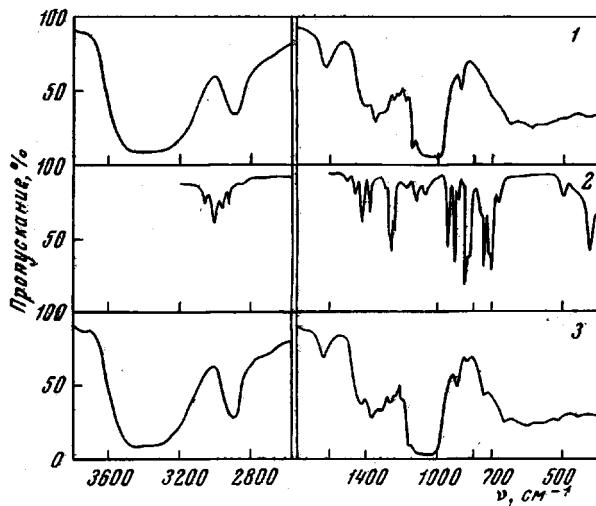


Рис. 1. Спектры исходного штапельного волокна (1), эпихлоргидрина (2) и эфира I (3)

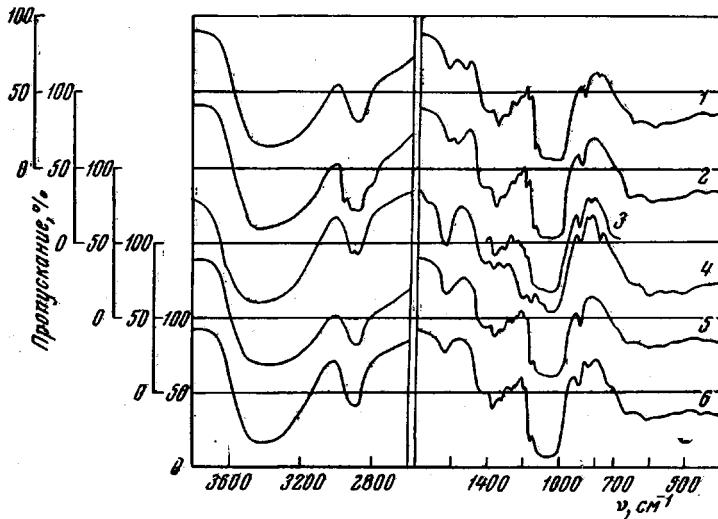


Рис. 2. Спектры эфиров II (1), III (2), IV, а (3), IV, б (4) – V (5) и VI (6)

в ИК-спектрах большого числа эпоксидных соединений наблюдалась полоса в области 800–900 см^{-1} , которая была однозначно отнесена к колебаниям эпоксидных колец [5]. Полоса 745 см^{-1} может быть связана с валентными колебаниями связей C—Cl [6, 7]. В спектре эпихлоргидрина (рис. 1, кривая 2) также наблюдается сильная полоса около 850 см^{-1} и ряд полос в интервале 700–800 см^{-1} . Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают, что взаимодействие эпихлоргидрина с целлюлозой в присутствии $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ происходит по двум механизмам, а синтезирован-

ный простой эфир целлюлозы содержит как хлоргидринные, так и эпоксидные группы.

В спектре эфира II (рис. 2, кривая 1) в отличие от спектра эфира I наблюдается исчезновение полосы 845 см^{-1} , значительное ослабление полосы 745 см^{-1} и появление новой полосы около 1550 см^{-1} и выступа около 1460 см^{-1} . Полосу 1550 см^{-1} следует отнести к деформационным колебаниям N—H-связей в иминогруппах [6]. Появление выступа около 1460 см^{-1} связано с увеличением числа метиленовых групп [6]. В спектре эфира III (рис. 2, кривая 2), по сравнению со спектром исходного эфира, отсутствует полоса 845 см^{-1} , резко ослаблена полоса 745 см^{-1} и наблюдается полоса 2970 см^{-1} и выступы при 2820 и 1460 см^{-1} . Появление полосы 2970 см^{-1} и выступа 1460 см^{-1} обусловлено соответственно асимметричными валентными колебаниями метильных групп и внутренними деформационными колебаниями CH_2 - и CH_3 -групп [6, 7]. Указанные спектральные изменения подтверждают данные химического анализа об образовании эфиров II и III.

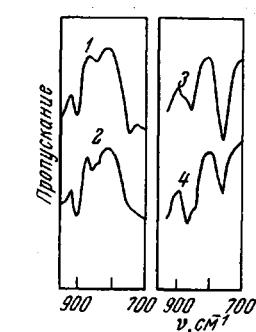


Рис. 3. Спектры эфиров I (1), VI (2) и дифференциальные записи спектров эфиров I (3) и VI (4)

и 790 см^{-1} , а также увеличение поглощения в областях 1350 — 1300 и 1100 — 1000 см^{-1} . Наличие сильного поглощения около 1220 см^{-1} и в области 1100 — 1000 см^{-1} связано с валентными колебаниями связи $\text{S}=\text{O}$ в группах $-\text{SO}_3\text{Na}$ [6]. Сравнение спектров эфиров IV, а и IV, б (рис. 2, кривые 3 и 4) в областях 800 — 900 и 1200 — 1300 см^{-1} показывает уменьшение интенсивности полосы 845 см^{-1} с увеличением содержания $-\text{SO}_3\text{Na}$ групп (полоса 1220 см^{-1}). Это подтверждает высказанное ранее предположение, что превращение ХОПЭЦ в 3-сульфо-2-оксипропиловый эфир целлюлозы происходит с промежуточным образованием эпоксидных колец.

Исчезновение полос 845 и 745 см^{-1} в спектре эфира V (рис. 2, кривая 5) свидетельствует о превращениях, претерпеваемых хлоргидринными и эпоксидными группами; однако спектроскопически доказать наличие групп $-\text{SNa}$ оказалось невозможным ввиду трудности установления спектрального интервала их проявления.

Спектр эфира VI (рис. 2, кривая 6) имеет сходство со спектром эфира I и отличается от него различным положением полосы колебаний эпоксидных колец и менее заметным проявлением полосы 745 см^{-1} . Как отмечалось выше, максимум полосы колебаний эпоксидных колец в спектре эфира I лежит около 845 см^{-1} , в то время как в спектре эфира VI эта полоса имеет максимум при 860 см^{-1} и выступ около 845 см^{-1} . Для более детального выявления различий в этой области были получены дифференциальные записи спектров эфиров I и VI по отношению к спектру исходной целлюлозы (рис. 3, кривые 3 и 4) в сопоставлении со спектрами этих эфиров (рис. 3, кривые 1 и 2). Появление полосы 860 см^{-1} следует связать с колебаниями эпоксидных групп, образующихся в процессе превращения эфира I в эфир VI. Более высокое значение частоты этих колебаний можно объяснить, по-видимому, различием в окружении этих групп в эфире VI и в исходном эфире I.

Из сравнения кривых 3 и 4 (рис. 3) очевидно, что полоса 745 см^{-1} ($\text{C}-\text{Cl}$) значительно интенсивнее в спектре эфира I, чем в спектре эфира VI (по сравнению с полосой 845 см^{-1}). Это находится в согласии с данными химического анализа (таблица) и свидетельствует о превращении части хлоргидринных групп в эпоксидные при обработке эфира I раствором щелочи.

Выводы

1. Изучены ИК-спектры 3-хлор-2-оксипропилового эфира целлюлозы и его производных, полученных взаимодействием с моноэтаноламином, диэтиламином, сульфитом натрия и сульфидом натрия. Приведена интерпретация основных полос поглощения в спектрах исследованных соединений.

2. Установлено уменьшение содержания хлоргидринных групп в 3-хлор-2-оксипропиловом эфире целлюлозы в результате указанных выше обработок. Результаты спектрального анализа подтвердили данные о составе изученных соединений, полученные методами химического анализа.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
5 III 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Ф. Шаркова, А. Д. Вирник, З. А. Роговина, Высокомолек. соед., 8, 1450, 1966.
2. Р. Г. Жбанков, Н. И. Ермоленко, Изв. АН БССР, сер. физ.-техн. н., 1956, 15.
3. Б. И. Степанов, Р. Г. Жбанков, Р. Марупов, Высокомолек. соед., 3, 1633, 1961.
4. Р. Г. Жбанков, Н. И. Гарбуз, Г. О. Радченко, А. С. Волкова, Н. Г. Калинина, Ж. прикл. спектроскопии, 1, 75, 1965.
5. W. A. Patterson, Analit. Chem., 26, 823, 1954.
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. иностр. лит., 1959.
7. Применение спектроскопии в химии, Изд. иностр. лит., 1959.