ЛИТЕРАТУРА

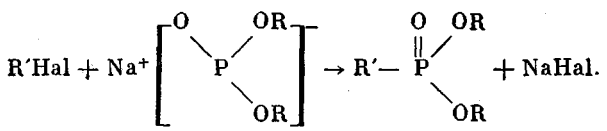
1. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. В. Дьяченко, Высокомолек. соед., **Б10**, **Б9**, 583, 1967.
2. B. P. Block, S. H. Rose, C. W. Schaumann, E. S. Roth, J. Amer. Chem. Soc., **84**, 3200, 1962.
3. V. Crescenzi, V. Giancotti, A. Ripamonti, J. Amer. Chem. Soc., **87**, 391, 1965.
4. G. E. Coates, D. S. Golighty, J. Chem. Soc., **1962**, 2523.
5. G. M. Kosolapoff, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 5508, 1950.
6. G. M. Kosolapoff, W. F. Huber, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 2020, 1947.
7. L. D. Freedman, G. O. Doak, J. R. Edmisten, J. Organ. Chem., **26**, 284, 1961.
8. Г. К. Фёдорова, Я. П. Шагурский, А. В. Кирсанов, Сб. Проблемы органического синтеза, изд-во «Наука», 1965, стр. 263.

УДК 678.7:537.533.35

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРДЕЗОКСИЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ДИАЛКИЛФОСФИТАМИ НАТРИЯ

У. М. Муратова, А. Юлдашев

Ранее нами [1, 2] были получены фосфорсодержащие производные целлюлозы по реакции Арбузова взаимодействием хлордезоксицеллюлозы с триалкилфосфитами. Хлордезоксицеллюлоза играла роль галоидного алкила, обычно применяемого в арбузовской перегруппировке. Известно [3, 4], что для синтеза эфиров алкилфосфиновых кислот, кроме реакции Арбузова, часто применяется реакция Михаэлиса — Беккера, протекающая по схеме:



Целью данной работы является фосфорилирование целлюлозы по реакции Михаэлиса — Беккера с использованием в качестве галоидного алкила хлордезоксицеллюлозы (ХДЦ), так же, как и в предыдущей работе. Реакцию можно представить следующей схемой:

$$\text{целл-Cl} + \text{NaPO(OR)}_2 \rightarrow \text{целл-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\text{P}}\text{(OR)}_2 + \text{NaCl},$$

где R — алкил.

Кроме того, указанную реакцию можно рассматривать как реакцию нуклеофильного замещения. Реакция нуклеофильного замещения в последнее время нашла широкое применение для синтеза некоторых новых производных целлюлозы с органическими и неорганическими кислотами [5—9]. Имеется указание [10] на принципиальную возможность получения фосфорпроизводных целлюлозы по реакции нуклеофильного замещения взаимодействием тозилата целлюлозы с диэтилфосфитом натрия.

Фосфорилированием целлюлозы по реакции Михаэлиса — Беккера, так же, как по реакции Арбузова, получаются производные целлюлозы, в которых атом углерода элементарного звена макромолекулы связан непосредственно с атомом фосфора. Полученные соединения можно назвать диалкиловыми эфирами целлюлозофосфиновой кислоты.

Были изучены различные условия взаимодействия ХДЦ с диалкилфосфитами натрия. На примере диметилфосфита натрия исследовано влияние растворителя, продолжительности реакции, соотношения исход-

ных реагентов, а также содержания хлора в ХДЦ на содержание фосфора в полученных продуктах.

Диметилфосфит натрия был получен по описанным методикам в среде толуола [11], тетрагидрофурана (ТГФ) и диоксана (ДО) [12]. Оказалось, что при проведении реакции ХДЦ с диметилфосфитом натрия в среде то-

Таблица 1

Влияние растворителя на содержание фосфора в фосфорпроизводных целлюлозы

Содержание хлора в ХДЦ, %	Условия реакции			Содержание фосфора, %	Степень замещения по фосфору, γ
	растворитель	температура, °С	время, часы		
3,68	ТГФ+ДО	80—82	10	0,35	1,89
	ТГФ+ДО	80—82	40	0,60	3,25
	ТГФ+ДО	80—82	60	1,01	5,50
	ТГФ+ДМФА	83—85	2	1,20	6,60
	ТГФ+ДМФА	83—85	10	1,81	10,20
6,46	ТГФ+ДО	80—82	10	0,65	3,68
	ТГФ+ДО	80—82	20	1,71	9,60
	ТГФ+ДМФА	83—85	2	3,21	18,80
	ТГФ+ДМФА	83—85	10	4,10	24,60

Примечание: Мольное соотношение ХДЦ : диметилфосфит натрия равно 1 : 10, модуль ванны 1 : 50.

луола и тетрагидрофурана в течение 60 час. при температуре кипения смеси получены продукты с содержанием фосфора меньше 1%. Проведение реакции в смеси ТГФ и ДО существенно не влияет на содержание фосфора в полученных продуктах. В этих растворителях ХДЦ не растворяется и реакция проходит в гетерогенной среде. В смеси ТГФ и диметилформамида (ДМФА) процесс значительно ускоряется вследствие того, что в ДМФА происходит частичное или полное растворение ХДЦ (в зависимости от содержания хлора), и реакция происходит в гомогенной среде. Данные о влиянии растворителя на содержание фосфора в полученных продуктах приведены в табл. 1.

Выяснено, что процесс фосфорилирования зависит от продолжительности реакции. Содержание фосфора и соответственно степень замещения по фосфору в фосфорилированных продуктах закономерно увеличиваются при увеличении продолжительности реакции. Однако содержание фосфора заметно повышается в первые 3 часа, а в следующие часы изменяется незначительно (табл. 2).

При исследовании влияния соотношения исходных компонентов установлено, что фосфорилирование зависит от количества диметилфосфита натрия при одинаковом содержании хлора в ХДЦ. Повышение концентрации диметилфосфита натрия в растворе вызывает увеличение содержания фосфора в готовом продукте и повышает степень замещения по фосфору (табл. 2).

Было найдено, что содержание фосфора зависит от содержания хлора в ХДЦ. Это видно из следующих данных.

Содержание хлора в ХДЦ, %	3,68	6,46	7,41	9,8
Анализ полученного продукта, %:				
P	1,2	3,21	3,91	5,22
Cl	2,03	2,36	2,68	3,12
γ-замещения по фосфору	6,6	18,8	22,8	31,8

Опыты показали, что при замене метильного радикала в диметилфосфите натрия на другие радикалы, в частности на этильные, фосфорилирование происходит труднее. Видимо, это связано с пространственными затруднениями вследствие большого объема фосфорсодержащего реагента. Так, при взаимодействии ХДЦ с содержанием хлора 6,46% с диэтилфосфи-

том натрия при мольном соотношении 1 : 10 в среде ТГФ + ДМФА (модуль ванны 1 : 50) в течение двух часов был получен продукт с содержанием фосфора 2,9%, в течение трех часов — 3,03%, тогда как при реакции диметилфосфитом натрия в тех же условиях продукты реакции содержали 3,21 и 3,13% фосфора соответственно.

Таблица 2

Зависимость содержания фосфора и степени замещения от продолжительности реакции и количества диметилфосфита натрия

Количество диметилфосфита натрия		Время реакции, часы	Анализ полученного продукта, %		Степень замещения по фосфору, γ
молей на элементарное звено ХДЦ	концентрация в растворе, %		P	Cl	
10	16	1	2,16	3,87	12,3
10	16	2	3,21	2,36	18,8
10	16	3	3,63	1,85	21,7
10	16	6	3,85	1,59	23
10	16	10	4,10	1,25	24,6
5	8	3	1,58	4,05	8,9
7	12	3	3,02	2,79	17,5
10	16	3	3,63	1,85	21,7
15	24,4	3	3,91	1,62	23,3

Примечание: Исходная ХДЦ содержала 6,46% хлора, растворитель ТГФ + + ДМФА, модуль ванны 1 : 50, температура 83—85°.

Полученные образцы фосфорсодержащей целлюлозы либо сохраняют структуру ХДЦ, либо представляют собой порошкообразные вещества в случае растворения продуктов в реакционной смеси и последующего высаживания. Были сняты ИК-спектры фосфорилированной целлюлозы. В спектрах обнаружены полосы поглощения с частотой 1250 $см^{-1}$, характерные для связи P=O, тогда как в ИК-спектрах ХДЦ таковые отсутствуют.

Фосфорилированные продукты не распространяют пламени и затухают при вынесении из области горения.

Методика эксперимента

В четырехгорлую колбу с мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой заливают растворитель, помещают отвешенное количество металлического натрия и из капельной воронки постепенно добавляют рассчитанное количество диалкилфосфористой кислоты при комнатной температуре. По окончании добавления кислоты содержимое колбы нагревают на водяной бане при 50—60° до полного растворения натрия. После охлаждения в полученный раствор натриевой соли диалкилфосфористой кислоты загружают соответствующее количество ХДЦ, затем нагревают до кипения и выдерживают в течение требуемого времени. Образовавшиеся продукты после окончания реакции выливают в водный метанол. Выпадающие в осадок фосфорпроизводные целлюлозы тщательно промывают спиртом и эфиром, высушивают и анализируют.

Выводы

1. Получены фосфорсодержащие производные целлюлозы по реакции Михаэлиса — Беккера взаимодействием хлордезоксицеллюлозы с диалкилфосфитами натрия.

2. Изучено влияние растворителей, продолжительности реакции, соотношения исходных компонентов на степень фосфорилирования.

3. Выяснено, что содержание фосфора зависит от содержания хлора в хлордезоксицеллюлозе, а также от радикалов при фосфоре в диалкилфосфите натрия.

Научно-исследовательский институт
химии и технологии хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
27 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Юлдашев, У. М. Муратова, Докл. АН УзССР, 1966, № 1, 42.
2. А. Юлдашев, У. М. Муратова, М. А. Аскаров, Высокомолек. соед., 7, 1923, 1965.
3. А. Е. Арбузов, Избранные труды, Изд-во АН СССР, 1952.
4. Е. Л. Гефтер, Фосфорорганические мономеры и полимеры, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 29.
5. А. И. Поляков, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 3, 1027, 1961.
6. А. И. Поляков, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 70.
7. Т. В. Владимирова, Л. С. Гальбрайх, Х. С. Пекер, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 786, 1965.
8. А. И. Поляков, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 5, 11, 1963.
9. Н. Холмурадов, Ю. С. Козлова, А. И. Поляков, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 439, 1965.
10. З. А. Роговин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 154, 1962.
11. А. Н. Пудовик, М. М. Фролова, Ж. общ. химии, 22, 2052, 1952.
12. T. C. Myers, S. Preis, E. V. Jensen, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4172, 1954.

УДК 678.7:537.533.35

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СТУДНЕЙ

М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, С. П. Папков

Превращение раствора в студень связано со структурными изменениями. Однако проследить экспериментально эти изменения чрезвычайно сложно из-за методических трудностей. По-видимому, этим объясняется тот факт, что в обширной литературе, посвященной изучению студней, имеются очень ограниченные сведения, касающиеся прямого электронно-микроскопического наблюдения их структуры [1, 2]. В то же время исследования в этом направлении представляют не только теоретический, но и практический интерес.

В данной работе, проводившейся в связи с изучением механизма формования искусственных волокон, сделана попытка найти по возможности простые приемы электронно-микроскопического наблюдения структуры некоторых полимерных студней.

Экспериментальные данные и их обсуждение

В качестве объектов исследования были взяты 3—8%-ные студни ацетата целлюлозы, содержащей 53—55% связанной уксусной кислоты в бензиловом спирте и 2—3% студни ксантогената целлюлозы в разбавленной щелочи (вискозные студни).

Чтобы избежать артефактов, которые могут возникнуть при получении сколов с объектов в виде студня, получали тончайшие слои студней, пригодные для электронно-микроскопического исследования, путем растекания и застудневания капли полимерного раствора на поверхности различных жидкостей. Выбор жидкости и всех условий препарирования определялся особенностями застудневания каждой из указанных систем.

Известно, что ацетат целлюлозы при нагревании (температура 50° и выше) в бензиловом спирте образует гомогенный раствор, который при охлаждении превращается в студень. Если каплю горячего раствора аце-