

**ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРЕПАРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
С ДИХЛОРАНГИДРИДОМ ФЕНИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

*М. М. Садыков, А. А. Адылов, А. Юлдашев,
Ю. Т. Ташипулатов*

Ранее [1, 2] было изучено фосфорилирование модифицированных препаратов целлюлозы, содержащих альдегидные и первичные гидроксильные группы в положении 2 и 3, хлорангидридами фосфорных кислот. При этом было показано, что в препараты, имеющие альдегидные группы в положе-

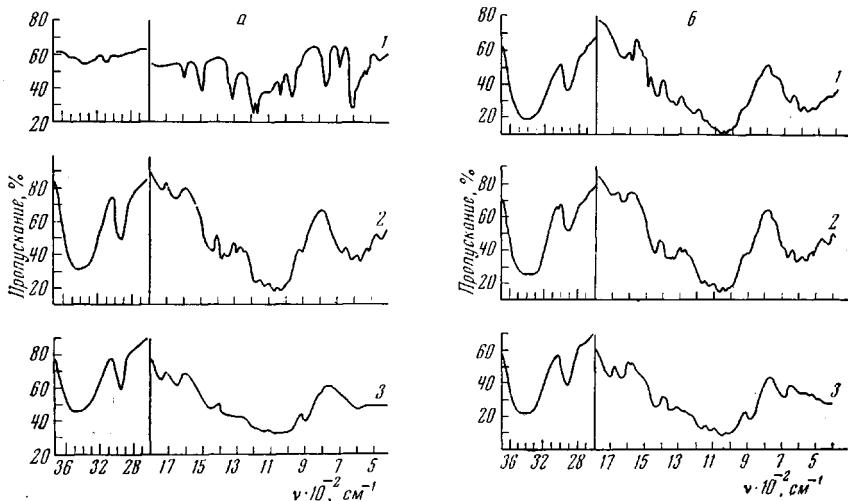
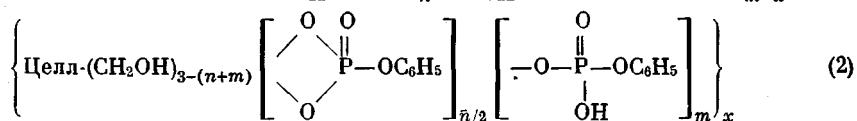
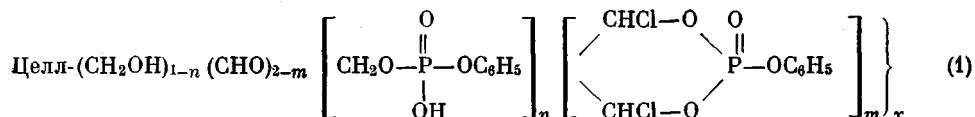


Рис. 1. ИК-спектры:

1 — ДХФК (а) и целлюлозы, обработанной ДХФК (б); 2, 3 — окисленной целлюлозы, содержащей 20,3 и 83,4 альдегидных групп на 100 глюкозных остатков соответственно

ниях 2 и 3, фосфора вводится меньше, а в препараты с первичными гидроксильными группами в положении 2 и 3 больше, чем в немодифицированную целлюлозу. Предполагалось, что реакция проходила с образованием продуктов следующего строения:



Цель данного исследования — ИК-спектроскопическое изучение реакции указанных выше модифицированных препаратов целлюлозы с дихлорангидридом фенилфосфоновой кислоты (ДХФК).

ИК-спектры исследуемых соединений были сняты на спектрофотометре UR-10 в областях 3700—400 cm^{-1} . Для получения спектров производных целлюлозы использовали методику прессования с KBr [3].

ИК-спектры дихлорангидрида фенилфосфоновой кислоты снимали между пластинаами из KBr. В ИК-спектре ДХФК (рис. 1, а, спектр 1) имеются полосы поглощения 1600, 1500 см^{-1} , относящиеся к колебаниям бензольного кольца. Деформационные колебания С — Н бензольного кольца проявляются при 770 и 690 см^{-1} , а также имеются полосы поглощения, соответствующие колебаниям свободной Р=О-связи при 1300 см^{-1} , Р—О—С-связи при 1190, 1160 см^{-1} и Р—Cl-связи при 480 и 520 см^{-1} [4, 5].

В отличие от спектра исходной целлюлозы в ИК-спектре окисленной целлюлозы (рис. 1, а, спектры 2, 3) появляется новая полоса поглощения при 1730 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям С=О альдегидной группы. С увеличением содержания альдегидных групп интенсивность этой полосы соответственно увеличивается, и наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения гидроксильных групп, связанных водородными связями в области 3500—3300 см^{-1} . Кроме того, с увеличением содержания альдегидных групп увеличивается интенсивность полосы поглощения при 900 см^{-1} , а полосы поглощения в области 1000—1200 см^{-1} сливаются в одну широкую полосу.

В ИК-спектре исходной целлюлозы, обработанной ДХФК (рис. 1, б, спектр 1), появляются полосы поглощения при 1600, 1500, 1240 см^{-1} , свидетельствующие о присутствии остатка фенилфосфоновой кислоты в обработанной целлюлозе [6, 7]. Наряду с этим полосы поглощения при 480 и 520 см^{-1} , относящиеся к Р—Cl-связи, исчезают.

В ИК-спектре окисленной целлюлозы (20,3 и 83,45 альдегидных групп на 100 глюкозных остатков), обработанной ДХФК (рис. 1, б, спектры 2, 3), содержащей 0,8 и 0,59% фосфора соответственно, появляется слабая полоса поглощения при 1240 см^{-1} , относящаяся к Р=О-группе, связанной водородной связью, а интенсивность полосы альдегидных групп практически не изменяется. Это подтверждается и при определении содержания альдегидных групп до и после фосфорилирования.

Количество на 100 остатков	СНО-группы на 100 глюкозных	До Фосфорилирования		После Фосфорилирования	
		20,3; 83,4	20,1; 83,2		

Полученные ИК-спектроскопические и химические данные показывают, что альдегидные группы не реагируют с ДХФК и фосфорилирование проходит по оставшимся гидроксильным группам. Незначительное содержание введенного фосфора объясняется тем, что окисленная целлюлоза образует внутримолекулярные и межмолекулярные ацетальные связи между альдегидной группой у третьего углеродного атома и первичной гидроксильной группой, вследствие чего уменьшается количество первичных

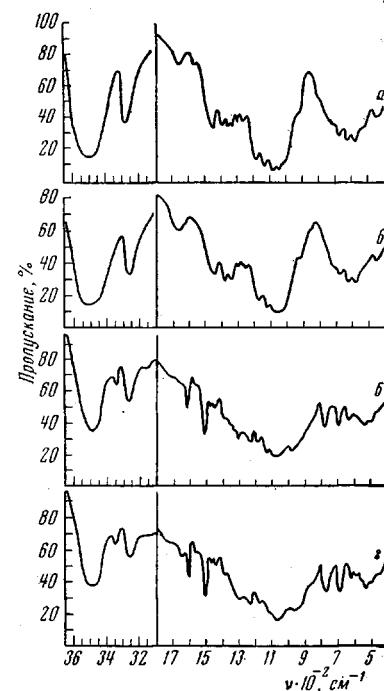


Рис. 2. ИК-спектры:

a — целлюлозы, полученной восстановлением окисленной целлюлозы, содержащей 20,3 альдегидных групп на 100 глюкозных остатков; *b* — то же, обработанной ДХФК; 6,9% Р; *c* — целлюлозы, полученной восстановлением окисленной целлюлозы, содержащей 83,4 альдегидных групп на 100 глюкозных остатков; *d* — то же, обработанной ДХФК, 9,30% Р.

ОН-групп и затрудняется диффузия ДХФК к оставшимся гидроксильным группам.

В спектрах восстановленных препаратов целлюлозы (рис. 2, а, б) исчезает полоса поглощения 1730 см^{-1} , относящихся к C=O-группе, и увеличивается интенсивность полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп, включенных в водородную связь. Однако ИК-спектры восстановленных образцов окисленной целлюлозы (20,3 и 83,4 альдегидных групп на 100 глюкозных остатков) почти одинаковы. Заметить увеличение первичных гидроксильных групп в восстановленной целлюлозе затруднительно, так как в спектре целлюлозы в области $1000-1200 \text{ см}^{-1}$ поглощают первичные и вторичные гидроксильные группы, глюкозидные и простые эфирные связи.

В ИК-спектре восстановленных препаратов целлюлозы, обработанной ДХФК (рис. 2, в, г), появляются полосы поглощения, характерные для бензольного кольца, при 1600 , 1500 , 700 и 770 см^{-1} , а также поглощение при 1240 см^{-1} , относящееся к P=O-группам, связанным водородной связью [4]. Интенсивность вышеуказанных полос поглощения повышается с увеличением содержания первичных гидроксильных групп в восстановленной целлюлозе. Наряду с этим наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения гидроксильных групп, включенных в водородную связь. На основании уменьшения интенсивности полосы поглощения гидроксильных групп, увеличения интенсивности полос поглощения при 1600 , 1500 , 1400 , 770 , 690 см^{-1} в фосфорилированной восстановленной целлюлозе, а также исчезновение полосы поглощения P—Cl-связи при 480 и 520 см^{-1} , можно предположить, что первичные гидроксильные группы восстановленной целлюлозы вступают в химическое взаимодействие с ДХФК. Таким образом, чем больше первичных гидроксильных групп в целлюлозе, тем лучше протекает фосфорилирование, а альдегидные группы не вступают в реакцию с ДХФК, в противоположность выдвинутому ранее предположению (реакция (1)).

Выводы

1. Методом ИК-спектроскопии исследовано взаимодействие модифицированных препаратов целлюлозы с дихлорангидридом фенилфосфоновой кислоты.

2. Показано, что увеличение количества первичных гидроксильных групп повышает, а наличие альдегидных групп понижает способность модифицированной целлюлозы к фосфорилированию.

Институт химии и технологии
хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
29 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Юлдашев, Р. В. Перлина, М. М. Садыков, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., 8, 231, 1966.
2. А. Юлдашев, М. М. Садыков, М. А. Аскаров, Узб. химич. ж., 1969, № 4, 76.
3. R. T. O'Conor, E. F. Durre, E. R. Mc. Call, Analyt. Chem., 29, 988, 1957.
4. Р. Г. Жбанков, Р. Марупов, У. Мэй-Янь, М. А. Тюганова, З. А. Роговина, Высокомолек. соед., 5, 1292, 1963.
5. Л. Беллами, ИК-спектры молекул, Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 372.
6. Н. Ермоленко, Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз, Изд-во АН БССР, 1959.
7. Р. Жбанков, Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных, изд-во «Наука и техника», 1964, стр. 127.