

УДК 678.544 : 678.54.547.458.82

ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Э. Е. Ницантьев

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2206
II. Фосфорилирование целлюлозы производными кислот пятивалентного фосфора	2208
1. Фосфорилирование хлорангидридами	2208
2. Фосфорилирование кислотами	2209
3. Фосфорилирование другими реагентами	2211
4. Косвенное фосфорилирование	2212
III. Фосфорилирование целлюлозы производными кислот трехвалентного фосфора	2213
1. Фосфорилирование хлорангидридами	2214
2. Фосфорилирование кислотами	2214
3. Фосфорилирование эфирами	2215
4. Фосфорилирование азотсодержащими производными	2215

I. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что проблеме химической модификации целлюлозы посвящено большое количество монографий и обзорных статей, вопросы связанные с фосфорилированием этого важного полисахарида в них изложены бегло и эпизодически или даже опущены совсем, как это сделано в последнем капитальном труде по химии целлюлозы¹.

Задача настоящей работы восполнить сложившийся пробел — в ней впервые предпринята попытка собрать вместе весь материал по методам получения, а также свойствам и практическому использованию фосфорсодержащих производных целлюлозы. В статье подводятся итоги исследований по фосфорилированию целлюлозы, выполненных главным образом за прошедшее тридцатилетие, причем наиболее подробно излагаются успехи, полученные за последние годы. Специальное место отведено описанию достижений в практическом использовании фосфорсодержащих целлюлозных материалов.

Синтезу фосфорсодержащих производных целлюлозы посвящено большое количество экспериментальных исследований, которые можно разбить на две группы: фосфорилирование производными кислот пятивалентного и трехвалентного фосфора. Работы, относящиеся к первой группе, в свою очередь, делятся на два раздела: первый — объединяет сообщения о способах непосредственного фосфорилирования полисахарида, т. е. замещение водородных атомов гидрокислых групп на остатки фосфорсодержащих кислот; второй раздел содержит описания иных вариантов химического связывания фосфора с цепью макромолекулы (косвенное фосфорилирование). Большое число статей и особенно патентов посвящено проблеме придания тех или иных свойств целлюлозным материалам путем пропитки их композициями, в состав которых входят фосфорсодержащие вещества. В последнем случае, как правило, не констрировано образование химических связей между целлюлозой и фосфор-

ной компонентой пропитки поэтому данный вопрос не обсуждается в обзоре *.

Большое число публикаций по синтезу фосфорилированных целлюлоз связано с ростом интереса к ним со стороны техники. Одним из важных применений этих продуктов является создание из них огнестойких текстильных материалов. Введение фосфора в состав целлюлозы придает изделиям из нее способность сопротивляться воздействию пламени **. Ткань из фосфорсодержащей целлюлозы и приготовленная из нее одежда могут быть применены при противопожарных работах, в термических цехах, в армии и т. д.²⁻¹⁶. Фосфорсодержащие целлюлозы в ряде случаев используют при изготовлении тканей, не подвергающихся усадке¹⁷, сминаемости^{18, 19}, обладающих водостойкостью^{8, 20, 21}, антисептическими^{20, 22} и противогнилостными^{21, 23, 24} свойствами.

Фосфорилированные целлюлозы представляют собой новые, пока мало изученные, но перспективные иониты. Их положительными качествами являются гидрофильность, в ряде случаев высокая селективность ионообменного действия и своеобразие физических свойств. Эти вещества в отличие от большинства других известных сорбентов могут быть порошками, ватой или тканью и поэтому используются в ионообменном процессе по-разному. Они применяются не только в колоночных или близких к ним вариантах, но и иначе. Так, в настоящее время очень перспективным считается способ непрерывного ионного обмена при помощи замкнутой ленты из фосфорилированной ткани²⁵. Рекомендовано использовать фосфорилированные целлюлозы для выделения Th^{4+} ; Ti^{4+} ; U^{4+} ; Ce^{4+} ; Fe^{2+} ; ZrO^{2+} ; UO^{2+} ; Hf^{2+} ; Cu^{2+} и других ионов из искусственных и технических растворов^{22, 25-46}.

В некоторых случаях эти эфиры применяются в радиометрических приборах для контроля вод, содержащих малые концентрации радиоактивных элементов⁴⁷. Имеются указания об использовании фосфатов целлюлозы для очистки и разделения белков, витаминов и других важных природных соединений⁴⁸⁻⁵⁵.

Фосфорилированные целлюлозы являются довольно эффективными катионитами: сравнение ионообменных свойств этих соединений и других ионитов подобного типа приведено в табл. 1³⁷.

ТАБЛИЦА 1

Ионит	Обменная емкость, мг·экв/г	pH при полу- важной емкости
Фосфат целлюлозы, 1-й Н	1,3	1,5
Фосфат целлюлозы, 2-й Н	2,6	7,5
Сульфоэтилированная целлюлоза	0,5	0,5
Карбоксиметилированная целлюлоза	0,3	3,7
Диэтиламиноэтилированная целлюлоза	0,3	7,7

В процессах ионного обмена изучались, в основном, образцы целлюлозы, содержащие кислые фосфатные группировки, которые, как это хорошо известно⁵⁶⁻⁵⁸, не всегда наиболее подходят для связывания того или иного иона. Фосфонаты, амидофосфаты, аминофосфонаты целлюлозы еще не оценены в этом отношении, что открывает известные перспек-

* Изучение модификации свойств целлюлозы путем пропитки ее фосфорсодержащими композициями подробно описано в ряде монографий²⁻⁴.

** Существует несколько теорий, объясняющих с разных позиций негорючесть фосфорилированных целлюлоз^{2, 4, 5}.

тивы для создания новых полимерных комплексообразователей. Целесообразность указанных поисков подтверждается появлением работ по использованию в ионном обмене целлюлоз импрегнированных известными фосфорсодержащими экстрагентами металлов⁵⁹⁻⁶¹.

Фосфаты и фосфонаты целлюлозы представляют интерес для некоторых исследователей, устанавливающих зависимость между физико-химическими характеристиками веществ и их строением^{62, 63}.

II. ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРОИЗВОДНЫМИ КИСЛОТ ПЯТИВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА

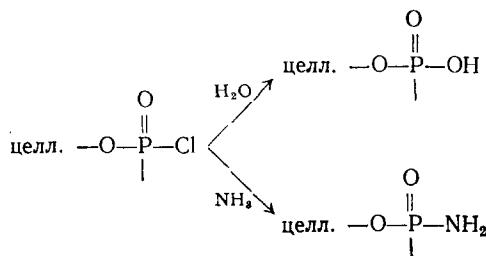
1. Фосфорилирование хлорангидридами

Наиболее распространен метод синтеза эфиров кислот фосфора взаимодействием спиртов или их алкоголятов с соответствующими хлорангидридами^{64, 65}. Некоторые варианты этого способа использованы и для фосфорилирования целлюлозы. В 1932 г. опубликована работа о взаимодействии целлюлозы с хлорокисью фосфора в присутствии фосфорной кислоты в растворителе или без него; в результате реакции получен сильно деструктированный, растворимый в воде продукт⁶⁶. Менее деструктированное вещество получается при использовании целлюлозы, предварительно обработанной щелочью^{26, 49, 67-70}, причем нерастворимый в воде фосфат образуется при реакции в абсолютном бензоле²⁶.

Большое внимание уделено фосфорилированию целлюлозы хлорокисью фосфора в присутствии аммиака⁷¹ или пиридина^{25, 27, 35, 72, 73}, когда удалось получить полисахарид с содержанием фосфора несколько выше 9%*. В условиях этерификации наблюдается частичное замещение гидроксильных групп полисахарида на хлор²⁵. Фосфорилирование в присутствии пиридина также сопровождается значительной деструкцией продукта. Так, при получении фосфата целлюлозы, содержащего 3,5% фосфора, потеря прочности составила 50%, с повышением содержания фосфора потеря прочности возрастает²⁷. Имеются указания, что хлорокись фосфора в присутствии пиридина фосфорилирует производные целлюлозы, например этил-, оксиэтил- и ацетилцеллюлозу^{27, 73}.

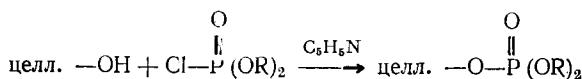
При взаимодействии целлюлозы с хлорокисью фосфора образуются хлорфосфаты, в состав которых, видимо, входят, главным образом, фрагменты целл. —O—POCl₂²⁷. Атомы хлора в этих соединениях обладают подвижностью, соответствующей подвижности хлора в обычных алкил-(арил)-хлорфосфатах^{64, 65}.

При взаимодействии с водой они обмениваются на гидроксил, а с аммиаком — на аминогруппу, причем образуются фосфаты или амидофосфаты целлюлозы⁷⁰:



* В случае использования гидратцеллюлозы содержание фосфора несколько выше²⁷.

Целлюлоза фосфорилируется также алкил(арил)-хлорфосфатами в присутствии третичных аминов^{10, 74–79}; в этом случае образуются смешанные эфиры фосфорной кислоты, например:



В аналогичные реакции вступают и производные целлюлозы^{73, 80}.

В последнее время появились указания о возможности фосфорилирования целлюлозы амидохлорфосфатами⁸¹ и хлорфосфонатами^{76, 77, 81–83}, причем образуются продукты, содержащие фрагменты со связями фосфор — углерод и фосфор — азот. Амидохлорфосфаты, очевидно, частично фосфорилируют целлюлозу и по механизму алкоголиза амидофосфатов⁸¹.

Описано взаимодействие целлюлозы с полифосфонитрилхлоридами в присутствии пиридина^{19, 84} однако нет строгого доказательства образования высокомолекулярных гликофосфонитрилов.

2. Фосфорилирование кислотами

Целлюлоза почти не реагирует при обычной температуре с фосфорной кислотой, а только набухает и частично растворяется в ней^{85, 86}. При нагревании также не получаются фосфаты целлюлозы из-за деструкции полисахарида^{87, 88}. Неудовлетворительные результаты получены и при фосфорилировании фосфорной кислотой в присутствии серной кислоты⁸⁹ или фосфорного ангидрида⁹⁰ — в этих случаях получены только олигомерные водорастворимые соединения. Мало деструктированный продукт с содержанием фосфора в несколько процентов получили Ермоленко и Капуцкий, при ацилировании целлюлозы фосфорной кислотой (0–10°) и активации реакции окислами азота^{91, 92}. Авторы считают, что действие на целлюлозу двуокиси азота приводит к возникновению макрорадикалов, которые и ответственны за процесс фосфорилирования.

Значительно лучшие результаты получены при фосфорилировании целлюлозы фосфорной кислотой в присутствии амиака и других азотсодержащих соединений. Реакция часто осуществляется в сравнительно мягких условиях, причем в ряде случаев удается получать мало деструктированные фосфаты целлюлозы. Добавление азотистых оснований необходимо для нейтрализации фосфорной кислоты и, следовательно, для уменьшения ее дегидратирующего действия. Возможно, что мочевина повышает реакционную способность целлюлозы, так как известна способность последней менять надмолекулярную структуру, под действием азотистых оснований⁹³.

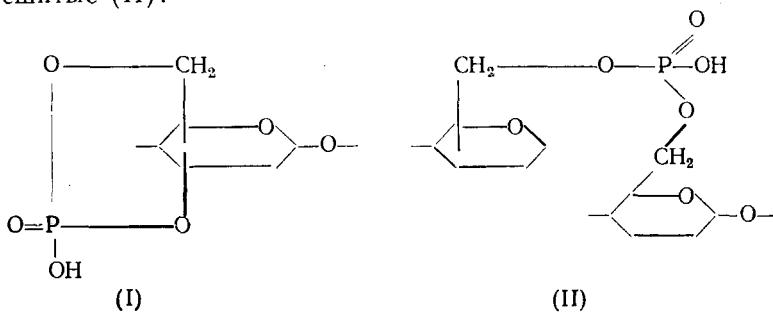
Этерификация целлюлозой фосфорной кислоты в присутствии мочевины впервые осуществлена в конце 30-х годов^{6, 94}. В дальнейшем появилось большое число сообщений (главным образом патентных) о новых вариантах фосфорилирования целлюлозы фосфорной кислотой в присутствии аминов, мочевины, дициандиамида, меламина, гуанидина, формамида и других азотсодержащих соединений^{6, 8, 16, 18, 20, 31–34, 37, 39, 95–120}. В последнее время предложено вести процесс также в присутствии алкилцеллозользов и сульфонатов¹⁰⁸. Методика этой реакции проста и удобна, благодаря чему она реализована в промышленности. Фосфорилирование целлюлозы обычно проводят нагреванием реакционной смеси от 15 минут до нескольких часов при 130—200°. Для получения более однородного продукта и увеличения активности целлюлозы предложено

исходное соединение подвергать предварительной отварке, расщихтовке и мерсеризации⁶.

Несмотря на большое число сообщений, посвященных этому методу фосфорилирования, до самого последнего времени не ясна эффективность реакции. Авторы многих работ не приводят данных по содержанию фосфора в полученных соединениях, а иногда публикуют крайне противоречивые результаты. Так, описан³³ синтез фосфата целлюлозы с содержанием фосфора 11—13%, в то время как в аналогичных работах^{101, 103}, получены образцы, характеризующиеся только 4—6% фосфора. В наиболее тщательно выполненном исследовании¹⁰² показано, что содержание фосфора в 9% можно получить только при трехкратном повторении процедуры фосфорилирования.

Строение полученных фосфатов целлюлозы в настоящее время окончательно не выяснено. Большинство авторов высказывают предположение, что фосфорилирование затрагивает главным образом первичные гидроксили глюкозных звеньев полисахарида^{3, 120}, но это положение не доказано. Некоторые исследователи^{6, 26, 31, 120} относят полученные продукты к одно- и двухзамещенным эфирам фосфорной кислоты, указывая при этом, чтоmonoалкилфосфаты образуются при нагревании до 150°, а диалкилфосфаты — выше 150°.

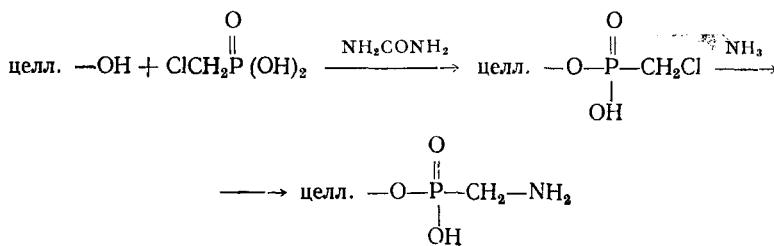
Двузамещенные эфиры могут быть двух типов, циклические (I), когда атом фосфора соединен двумя связями только с одним глюкозным остатком, и сшитые (II):



Некоторые авторы связывают образование структур (I) или (II) с появлением определенных свойств у полученных соединений, например, сшивку макромолекул через фосфор с приобретением противогнилостных свойств⁹⁸.

Кроме фосфорной кислоты в реакцию с целлюлозой в присутствии азотистых оснований вступают алкилфосфаты^{124, 125}, тетраметилдиамидофосфорная⁸¹, хлорметилфосфоновая и метилолфосфоновая¹²³ кислоты^{42, 43}.

Последняя реакция при температуре выше 130° сопровождается побочным аммонолизом хлорметилфосфоната, в результате чего образуется аминометилфосфонат целлюлозы⁴³:

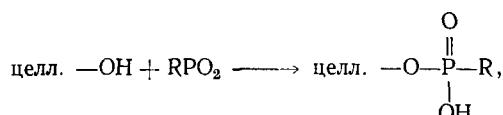


Фосфорилированные целлюлозы, полученные описанным выше способом часто обладают плохими механическими качествами и поэтому не удовлетворяют потребителя. Для создания менее деструктированных продуктов в последнее время часто фосфорилирование осуществляют поливинилфосфатом^{28, 30, 40, 103, 124, 125}. В этом случае потеря механической прочности полученных образцов соответствует таковой фосфатов целлюлозы с содержанием фосфора меньшим в 3—4 раза¹⁰³. Механизм реакции еще не выяснен; высказывают предположение, что в зависимости от условий может происходить переэтерификация поливинилфосфата целлюлозой или конденсация, приводящая к образованию смешанного фосфата двух высокомолекулярных соединений²⁸.

В конце 40-х годов в литературе появились сообщения о фосфорилировании целлюлозы пентаэритритфосфорными кислотами^{126—133}. Реакция обычно заканчивается при 130—180° за 15 минут. Содержание фосфора в полученных фосфатах не превышает 3%. Сравнительные характеристики фосфорилированных целлюлоз, полученных таким образом и другими способами пока отсутствуют. Отсутствуют также и данные об изучении механизма этой реакции.

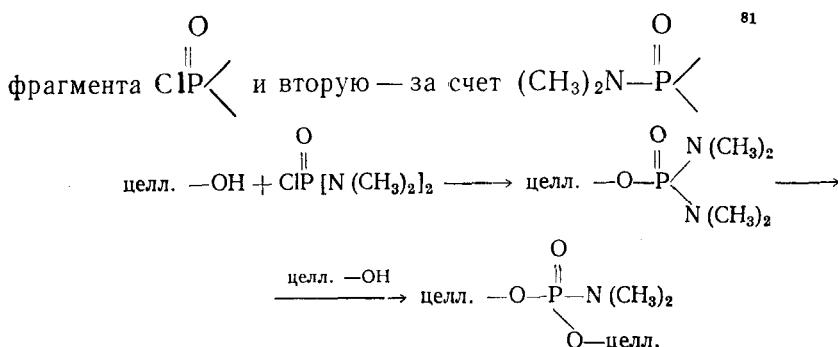
3. Фосфорилирование другими реагентами

Ангидриды фосфорных кислот представляются интересными фосфорилирующими агентами для целлюлозы. Имеются патентные указания об использовании для этой цели фосфорного ангидрида^{134, 135}. Производные мета-, пирами- и полифосфорных кислот также нашли применение^{104, 108, 109, 114, 118, 119, 136}. Недавно предложено получать кислые фосфонаты целлюлозы путем фосфорилирования последней ангидридами фосфоновых кислот¹³⁷.



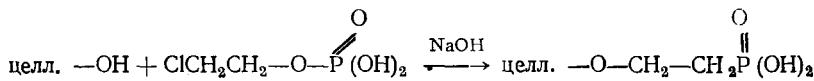
где $R = \text{CH}_3 - ; \text{C}_2\text{H}_5 -$.

Определенное значение имеет фосфорилирование целлюлозы фосфамидами и гидразидами. Например, соответствующими производными полифосфонитрилов^{81, 138, 139}. Несмотря на сравнительно высокую температуру ($\sim 140^\circ$) реакция почти не сопровождается деструкцией полисахарида так как в процессе синтеза не выделяются агрессивные вещества. Необходимо указать и на реакцию, развивающуюся по смешанному механизму. Так, тетраметилдиамидохлорфосфат при взаимодействии с целлюлозой образует первую сложноэфирную связь за счет алкоголиза



4. Косвенное фосфорилирование

Имеются указания о синтезе фосфорсодержащих производных целлюлозы, не являющихся продуктами замещения водородных атомов гидроксильных групп целлюлозы на остатки кислот фосфора. При взаимодействии целлюлозы в щелочной среде с β -хлорэтилфосфатами образуется β -фосфатоксиэтилцеллюлоза с содержанием фосфора 1,3%¹⁴⁰:

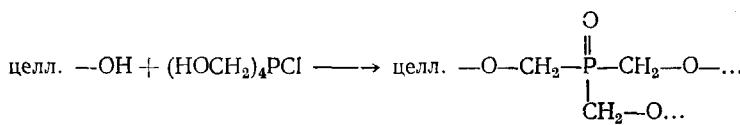


Сравнительно хорошо изучена реакция фосфометилирования целлюлозы при действии солей^{22, 25, 40, 45, 141, 142} или эфиров⁴⁵ хлорметилфосфоновой кислоты:

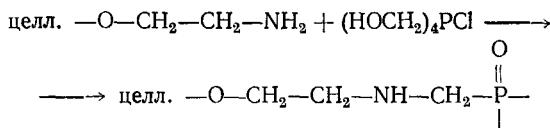


Содержание фосфора в полученных образцах обычно колеблется в пределах 0,7—2%. Механические качества фосфометилцеллюлозы не очень высоки, поэтому рекомендовано исходный продукт предварительно обрабатывать 1,3-дихлорпропаном для частичной сшивки макромолекул¹⁴².

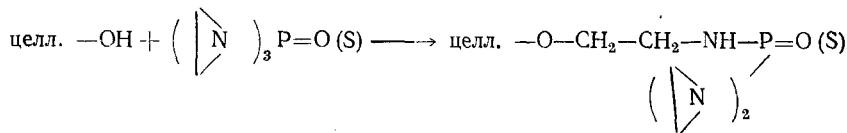
Фосфометилированная целлюлоза иного типа образуется при обработке полисахарида тетраметилфосфонийхлоридом^{23, 24, 143}:



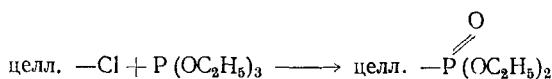
Имеются указания о введении в эту реакцию аминоэтилцеллюлозы¹⁴⁴:



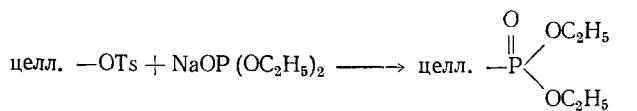
β -Фосфамидоэтилцеллюлоза получена при использовании в качестве модифицирующего реагента этиленамидов фосфорной или тиофосфорной кислот^{145—147}:



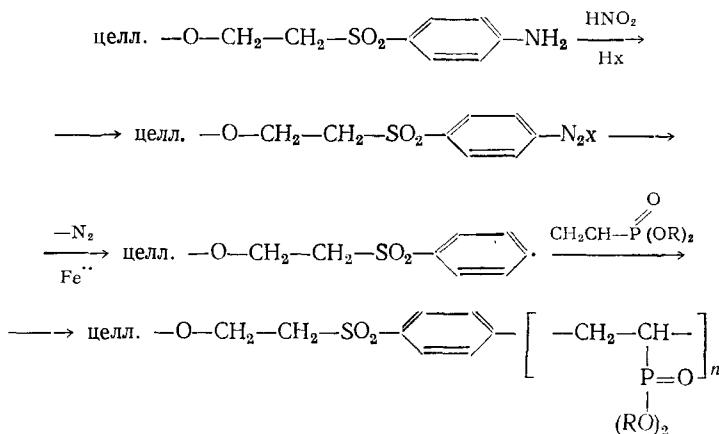
Для синтеза фосфорсодержащих целлюлоз использовались реакции Арбузова и Михаэлиса — Беккера. Так, при взаимодействии хлорацетата с триэтилфосфитом образуется продукт, которому авторы приписали строение фосфоацетата¹⁴⁸. Учитывая данные более подробного изучения реакции Арбузова с применением α -галоидкарбонильных соединений¹⁴⁹, такое строение полученного продукта нельзя считать вполне обоснованным. В самое последнее время изучена реакция хлордезоксцеллюлозы с триэтилфосфитом⁷⁷:



Продукт содержит 5% фосфора. Аналогичное вещество получено взаимодействием тозилата целлюлозы с натрийдиэтилфосфитом¹³.



Недавно в Советском Союзе разработан оригинальный метод получения фосфорсодержащих производных целлюлозы путем прививки к последней эфиров винилфосфоновой кислоты. Принцип метода заключается во введении в макромолекулу небольшого количества ароматических аминогрупп. После diazотирования аминопроизводного в присутствии восстановителя, например солей двухвалентного железа, выделяется азот и образуются макрорадикалы, инициирующие образование привитых цепей у целлюлозы. В качестве производного целлюлозы, содержащего ароматическую аминогруппу, использовался этил-β-сульfonyланилиновый эфир¹⁵⁰:



Содержание фосфора в полученном продукте обычно не превышает 4—4,2%.

III. ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРОИЗВОДНЫМИ КИСЛОТ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА

За последние годы возрастает интерес к высокомолекулярным соединениям, содержащим остатки кислот трехвалентного фосфора. Это обстоятельство, очевидно, объясняется, главным образом, тремя причинами: во-первых, фосфорилирование производными кислот трехвалентного фосфора, как правило, осуществляется эффективнее и в более мягких условиях, чем фосфорилирование производными пятивалентного фосфора⁶⁴; во-вторых, высокомолекулярные фосфиты и фосфиниты могут легко превращаться полимерологичными реакциями в разнообразные производные таких кислот пятивалентного фосфора, которые непосредственным фосфорилированием получить трудно или даже невозможно¹⁵¹; в-третьих, высокомолекулярные производные кислот трехвалентного фосфора обладают специфическими свойствами, делающими их перспективными для промышленного использования; например в качестве антиокислителей и стабилизаторов полимеров^{152, 153}, присадок к маслам¹⁵⁴ и т. д.

Все сказанное выше, очевидно, относится и к модифицированным целлюлозам, содержащим остатки кислот трехвалентного фосфора; в связи с этим начиная с 1960 г. стали систематически появляться патенты и научные публикации, посвященные синтезу и изучению свойств этих соединений.

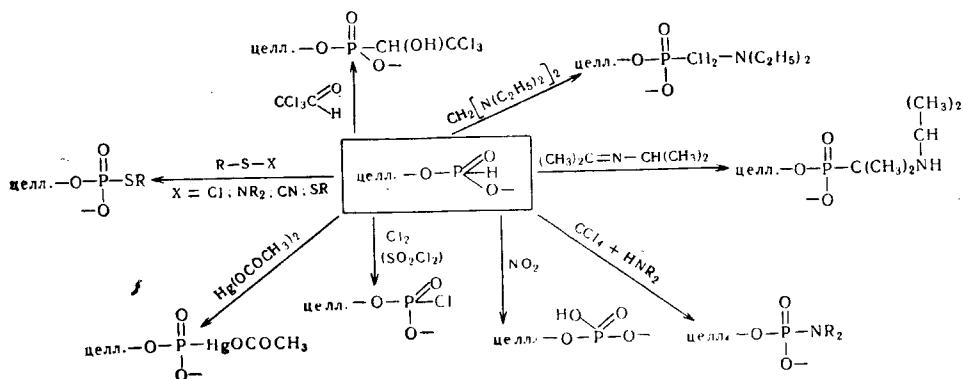
1. Фосфорилирование хлорангидридами

К настоящему времени имеется только одно сообщение, относящееся к этому разделу: ацетаты, бутираты и другие сложные эфиры целлюлозы фосфорилируются алкил(арил)-дихлорфосфинами и диалкил(арил)-хлорфосфинами в присутствии третичных аминов⁷³. Учитывая сложность фосфорилирования целлюлозы хлорфосфинами и подобными соединениями, а также появление в печати большого количества сообщений о разработке новых способов мягкого фосфорилирования гидроксильных соединений иными реагентами, можно полагать, что в последующем рассматриваемое направление интенсивно развиваться не будет.

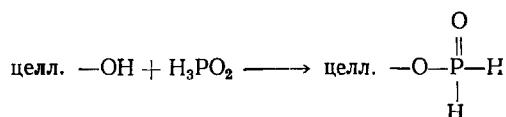
2. Фосфорилирование кислотами

Известно, что фосфористая кислота является эффективным фосфорилирующим средством¹⁵⁵, в связи с чем было изучено ее взаимодействие с целлюлозой. Реакция может быть осуществлена в нескольких вариантах: фосфорилирование в органическом растворителе, в расплаве фосфористой кислоты и в инертном газе¹⁵⁶. Второй способ позволяет получать фосфиты целлюлозы с содержанием фосфора до 17%, однако продукт реакции сильно деструктирован. Удобнее всего модифицировать целлюлозу в соответствии с последним способом¹⁵⁶; оптимальная температура реакции 120–130°, продолжительность — 3–15 часов, содержание фосфора достигает 14 %.

Полученные продукты, относящиеся к классу кислых фосфитов являются реакционноспособными соединениями, которые удалось превратить полимераналогичными реакциями в производные целлюлозы, содержащие фрагменты разнообразных кислот пятивалентного фосфора¹⁵⁷:



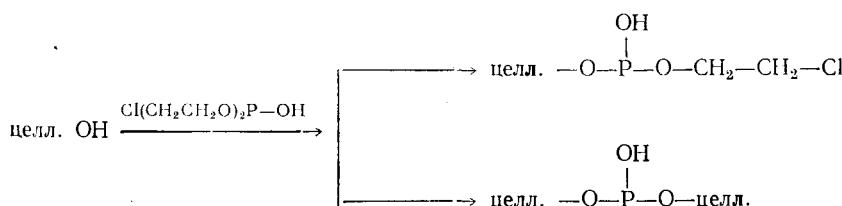
В самое последнее время удалось осуществить фосфорилирование целлюлозы при нагревании ее с гипофосфористой кислотой¹⁵⁸.



Учитывая высокую координационную ненасыщенность фосфора в полученных соединениях можно полагать, что они окажутся весьма перспективными для разнообразных химических превращений.

3. Фосфорилирование эфирами

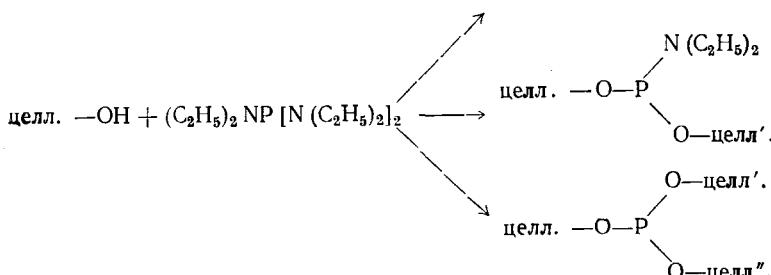
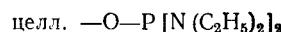
Эфиры кислот трехвалентного фосфора как эффективные фосфорилирующие средства используются и для фосфорилирования целлюлозы. Эта реакция сравнительно подробно изучена применительно кmono-^{157, 159}, ди-¹⁶⁰⁻¹⁶² и триалкил-(арил)-фосфитам^{162, 163} разного типа и кислым фосфонитам^{160, 164}. Переэтерификация кислых фосфонитов дает с продуктами реакции фосфониты целлюлозы цеll. —O—P(CH₃)OH с γ=150. Переэтерификация ди- и триалкил-(арил)-фосфитов идет сложнее, образуются продукты замещения одной, двух или трех алcoxильных (ароксильных) групп на остаток полисахарида. Чтобы следить за течением реакции в нее вводят фосфиг, содержащий в алкильном радикале атом галоида. Так, например, при переэтерификации ди-β-хлорэтилфосфита по содержанию в продукте реакции фосфора и хлора установлено, в каких условиях образуются полиефиры, содержащие, главным образом, фрагменты гликоалкилфосфитов, или —дигликофосфитов¹⁶²:



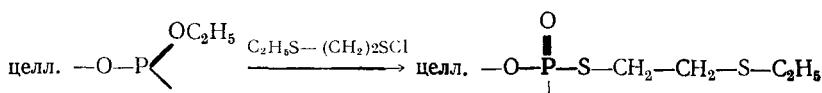
Кислые фосфиты ряда целлюлозы, особенно полученные на базе промышленного диметилфосфита¹⁶¹, представляют интерес для получения разнообразных фосфорилированных целлюлоз. Они были превращены в соединения, содержащие фрагменты ответственные за способность к комплексообразованию, пестицидную активность и т. д.¹⁶¹.

4. Фосфорилирование азотсодержащими производными

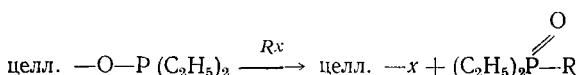
Одним из наиболее эффективных и удобных методов фосфорилирования является алкоголиз амидов кислот трехвалентного фосфора¹⁶⁵. Реакция использована и применительно к целлюлозе¹⁶⁶. В качестве фосфорилирующих агентов изучались диэтиламид диэтилфосфинистой, тетраэтиламид этилфосфористой, гексаэтилтриамид фосфористой кислот. В первом случае образуется диэтилфосфинит целлюлозы (в оптимальных условиях степень фосфорилирования близка к 300), во втором и третьем — амилоэфиры целлюлозы или эфиры сетчатого строения, например:



Синтезированные средние фосфиты и фосфиниты целлюлозы — реакционноспособные соединения. Они окисляются до соответствующих пятивалентных производных уже при действии кислорода¹⁶⁶. При их взаимодействии с серой получены тионфосфаты и фосфинаты, не описанные в литературе. С сульфенхлоридами фосфаты целлюлозы превращаются в тиолофосфаты. Таким путем удалось получить фосфорилированную целлюлозу, содержащую фрагменты известного инсектицида «изосистока»¹⁶⁶:



Диалкилфосфиниты целлюлозы, подобно простейшим эфирам кислот трехвалентного фосфора, вступают в реакцию Арбузова, причем образуется галоиддезоксицеллюлоза:



В самое последнее время появилось сообщение о фосфорилировании целлюлозы гидразидами фосфористой кислоты. Так диметилгидразид 1,3-бутиленфосфористой кислоты ацилирует целлюлозу, причем реакция протекает в более мягких условиях, нежели соответствующий синтез с амидами¹⁶⁷.

* * *

Проблеме фосфорилирования целлюлозы посвящено большое количество исследований, однако можно констатировать определенное однобразие большинства проведенных работ, использующих узкий круг химических подходов при фосфорилировании. Успехом последних лет явилась разработка новых вариантов фосфорилирования целлюлозы методами, не ставшими еще «классическими». Можно полагать, что в результате этих исследований будут получены новые фосфорсодержащие материалы, представляющие интерес для народного хозяйства.

Новые успехи в фосфорилировании целлюлозы будут в значительной степени зависеть от учета физико-химических закономерностей при осуществлении этих полимераналогических превращений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Methods in Carbohydrate Chemistry, ed. L. Whistler, M. L. Walstrom, Bd. 3, Cellulose, N. Y., 1963.
2. М. Г. Воронков, Н. Н. Горяев, М. Ф. Шманина, Б. И. Ионин, Л. С. Гышкова, А. С. Соскинд, Р. Н. Шулетко, Пламезащитные пропитки текстильных тканей, Ленинград, 1961.
3. П. А. Симигин, М. Н. Зусман, Ф. И. Райхлин, Защитные пропитки текстильных материалов, ГНТИ Лесн. пром., М., 1957.
4. С. И. Таубкин, Основы огнезащиты целлюлозных материалов, Изд. Мин. ком. хоз. РСФСР, М., 1960.
5. J. M. Gottlieb, Text. Res. J., 26, 156 (1956).
6. R. W. Little, Flameprufing textile fabrics, N. Y., 1947.
7. M. Orzel, Польск. пат. 35682 (1955); РЖХим., 1957, 45849.
8. M. Orzel, L. Wiezzbowska, Przem. włoknniczy, 9, 13 (1955); РЖХим., 1957, 55604.
9. R. F. Schwenker, E. Pascu, Ind. Eng. Chem., 50, 91 (1958).
10. H. A. Schugten, I. W. Weaver, I. D. Reid, Там же, 47, 1433 (1955).
11. E. Pascu, R. F. Schwenker, Text. Res. J., 27, 173 (1957).
12. З. А. Роговин, Усп. химии, 28, 850 (1959).

13. З. А. Роговин, ЖВХО им. Менделеева, **7**, 154 (1962).
14. P. W. Scherwood, Canad. Text. J., **81**, 51 (1964).
15. A. J. Hall, Text. Record., **76**, 70 (1959).
16. H. R. Richards, Canad. Text. J., **77**, 68 (1960).
17. Фудзита, Имай, J., Soc. Text and Cellul. Ind. Jap., **11**, 637 (1955); РЖХим., **1958**, 23595.
18. R. S. Babiarz, W. P. Hall, Канд. пат. 517317 (1955); РЖХим., **1957**, 55640.
19. A. Geiger, Text. Rundschau, **12**, 560 (1957).
20. Хигаси, Тонами, Яп. пат., 8896 (1955); РЖХим., **1958**, 34803.
21. H. J. Russel, Melland, **41**, 1559 (1960); РЖХим., **1962**, 10П1630.
22. S. R. Hobart, G. L. Drake, J. D. Guthrie, Text. Res. J., **29**, 884 (1959).
23. J. D. Guthrie, G. L. Drake, W. A. Reeves, Am. Dyest. Rep., **44**, 328 (1955).
24. W. A. Reeves, G. L. Drake, L. H. Chance, J. D. Guthrie, Text. Res. J., **27**, 260 (1957).
25. C. H. Muendel, W. A. Selke, Ind. Eng. Chem., **47**, 374 (1955).
26. J. D. Reid, L. W. Mazzeno, E. M. Burgas, Там же, **41**, 2831 (1949).
27. J. D. Reid, L. W. Mazzeno, Там же, **41**, 2828 (1949).
28. G. C. Danel, J. D. Reid, R. M. Reinhardt, Там же, **46**, 1042 (1954).
29. G. L. Hoffpauir, J. D. Guthrie, Text. Res. J., **20**, 617 (1950).
30. G. C. Dael, J. D. Reid, Ам. пат. 2610953 (1953); C. A., **47**, 1389 (1953).
31. A. C. Nuessle, F. M. Ford, W. P. Hall, H. L. Lippert, Text. Res. J., **26**, 32 (1956).
32. A. J. Head, N. F. Kember, R. P. Miller, R. A. Wells, J. Chem. Soc., **1956**, 3418.
33. A. J. Head, N. F. Kember, R. P. Miller, R. A. Wells, J. Appl. Chem., **9**, 599 (1959).
34. J. Buddery, W. Janirach, R. A. Wells, Chem. a. Ind., **1959**, 235.
35. J. F. Jargens, J. D. Reid, J. D. Guthrie, Text. Res. J., **18**, 42 (1948).
36. W. D. Jamrak, Rade metal extraction by chemical Engineering Techniques, 1963, стр. 115.
37. J. D. Guthrie, Ind. Eng. chem., **44**, 2189 (1952).
38. Н. Кембер, Англ. пат. 803264 (1958); С. А., **53**, 6033 (1959).
39. J. N. Balsten, A. O. Jakubovic, Англ. пат. 838973 (1960); РЖХим., **1961**, 17П1470.
40. E. Frieser, Ztschr. ges. Textil-Ind., **60**, 977 (1958).
41. G. C. Gooda, M. C. Campbell, Analyt. Chim. acta, **27**, 422 (1962).
42. R. Schniffner, G. Lange, Faserforsch. und Textil, **9**, 417 (1958).
43. R. Schniffer, G. Lange, Там же, II, 276 (1960).
44. R. A. Wells, A. J. Head, N. F. Кембер, Англ. пат. 900452 (1962); РЖХим., **1963**, 8Л113.
45. G. L. Drake, W. A. Reeves, Ам. пат. 2979374 (1961); РЖХим., **1962**, 13П579.
46. M. Markon, Chem. listy, **58**, 713 (1964).
47. Н. Н. Быковский, А. В. Калястратова, Б. В. Курчатов, А. В. Чижов, Ю. А. Юзувук, Сб. работ по некоторым вопросам дозиметрии ионизирующих излучений, М., 1961, в. II, стр. 192.
48. H. A. Sober, E. A. Peterson, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1711 (1954).
49. E. A. Peterson, H. A. Sober, Там же, **78**, 751 (1956).
50. C. L. Haffauir, J. D. Guthrie, J. Biol. Chem., **178**, 207 (1949).
51. J. Pawelkiwicz, W. Walerych, J. Chromat., **3**, 359 (1960).
52. E. A. Peterson, H. A. Sober, Federat. Proc., **13**, 273 (1954).
53. G. Rouser, Там же, **19**, 232 (1960).
54. M. Marschall, P. L. Metzenberg, P. P. Concu, J. Biol. Chem., **233**, 102 (1958).
55. R. Tschesche, G. Sturm, Ber., **98**, 851 (1965).
56. Б. Н. Ласкорин, А. П. Зефиров, Д. И. Скороваров, Атомн. энерг., **8**, 519 (1960).
57. D. F. Pepperd, G. W. Masou, J. Hucher, J. Inorg. Nucl., **18**, 245 (1961).
58. Y. Mareus, Chem. Rev., **63**, 139 (1963).
59. E. Cerrai, C. Testa, C. Tribri, Energ. Nucl., **9**, 377 (1962); РЖХим., **1963**, 13B3.
60. E. Cerrai, C. Testa, J. Chromat., **65**, 443 (1961).
61. E. Cerrai, C. Testa, T. Tribri, Energ. Nucl., **9**, 193 (1962); РЖХим., **1963**, 4B4.
62. Р. Г. Жбанков, Р. Моргунов, УМэй-янь, М. А. Тюганова, З. А. Роговин, Высокомол. соед., **5**, 1292 (1963).
63. R. T. O'Connell, E. F. Dupre, E. R. McCall, Test. Res. J., **28**, 542 (1958).
64. G. M. Kosolapoff, Organophosphorous Compounds, N. Y., 1950.
65. В. М. Плец, Органические соединения фосфора, Изд. оборонной пром., М., 1940.
66. Герм. пат., 547812 (1932); С., **1932**, II, 315.
67. Англ. пат., 279796 (1928); С., **1928**, I, 990.

68. Ам. пат. 1848524 (1932); С., 1932, I, 3894.
69. Герм. пат., 514150 (1930); С., 1931, I, 873.
70. С. А. Thomas, G. M. Kosolapoff, Ам. пат., 2401440 (1946); С. А., 40, 5250 (1946).
71. J. Brialcourt, J. Ind. Textile, 1959, 381.
72. T. Rotter, A. Nagel, Пат. ФРГ, 957212 (1957); РЖХим., 1958; 40606.
73. E. C. Marton, J. T. Kellg, Ам. пат. 2981730 (1961; РЖХим., 1962, 9П596).
74. Герм. пат., 550258 (1930); С. А., 26, 4172 (1932).
75. З. А. Роговин, У. Мэй-янъ, М. А. Тюганова, Т. Я. Шарова, Е. Л. Гефтер, Высокомолек. соед., 5, 506 (1961).
76. У. Мэй-янъ, Т. Я. Шарова, З. А. Роговин, ЖПХ, 35, 1820 (1962).
77. Ю. А. Юлдашев, Г. С. Цвешко, ДАН УзССР, 1965.
78. Герм. пат. 550258 (1930); С. А., 26, 4172 (1932).
79. Textile Weekly, 61 (2), 1272 (1961).
80. C. S. Marvel, B. B. Bluestein, J. Polymer Sci., 6, 351 (1951).
81. D. M. Jones, T. M. Noope, J. Appl. Chem., 12, 397 (1962).
82. А. Д. Киселев, С. Н. Данилов, Авт. свид. СССР, 159524 (1963).
83. В. Böhmer, Z. Manasch, D. Bellus, Чехосл. пат. 110140 (1964); РЖХим., 1965, 4C884П.
84. B. C. Dorset, Text. Manufacture, 88, 1048 (1962).
85. С. Н. Данилов, Н. Ф. Ганце, ЖОХ, 26, 3014 (1956).
86. R. A. Martin, E. Pasci, Text. Res. J., 26, 192 (1956).
87. G. Chempetier, С. г., 196, 930 (1933).
88. G. Chempetier, Ann. Chim., 20, 5 (1933).
89. W. L. Таппер, Ам. пат. 1896725 (1933); С. А., 27, 2809 (1933).
90. G. P. Toy, Ам. пат. 2559924 (1956); С. А., 51, 713 (1957).
91. И. Н. Ермоленко, Ф. Н. Капуцкий, Высокомол. соед., 2, 626 (1960).
92. Ф. Н. Капуцкий, М. Н. Павлюченко, И. Н. Ермоленко, Там же, 4, 503 (1962).
93. Е. Т. Могилевский, Н. С. Николаева, Т. М. Аронина, З. К. Линькевич, Хим. волокна, 1961, 37.
94. E. K. Boller, Ам. пат. 2097509 (1937); С. А., 32, 276 (1938).
95. F. Ward, J. Soc. Dyers and Calorists, 71, 10 (1955).
96. A. C. Nuesel, Там же, 64, 342 (1948).
97. B. Lehman, J. Luintum, P. William, Франц. пат., 1100929 (1956); РЖХим., 1957, 24509.
98. K. A. Pingree, K. C. Ackerman, Ам. пат. 2488034 (1950); С. А., 44, 2280 (1950).
99. F. V. Davis, J. Findlag, S. Rogers, J. Text. Inst., 40, 1839 (1949).
100. R. L. Jonkins, Ам. пат., 2661311 (1953); С., 1954, 10383.
101. A. Schüsch, A. Bager, Text. Rund., 9, 251 (1954); РЖХим., 1955, 35787.
102. Katsuura Kakauji, Nanaco Shiglo Sen-i Gakkaishi, 13, 24 (1957).
103. И.И. Изнаирская, Пл. массы, 1959, 16.
104. A. Loukomsky, Ам. пат., 2779691 (1957); С. А., 51, 6181 (1957).
105. M. R. Burnell, J. E. Lupi, Ам. пат. 2582961 (1949); С. А., 46, 3291 (1952).
106. E. M. Ford, W. P. Hall, Ам. пат. 2482755 (1944); С. А., 44, 1716 (1950).
107. R. Schniffner, G. Lange, Faserforsch und Text., 8, 435 (1957).
108. E. Lawrence, Англ. пат. 856360 (1960); С. А., 55, 12880 (1961).
109. S. Cappick, J. M. Cheerch, R. W. Little, Ind. Eng. Chem., 42, 415 (1950).
110. A. Defalque, Ind. Text., 67, 81 (1951).
111. P. Redmond, Am. Dyest. Rep., 32, 375 (1943).
112. E. Erieser, S. V. F., 1959, 193, 267, 734.
113. Ch. M. Rosser, Ам. пат., 2305035 (1941); С. А., 37, 2948 (1943).
114. A. Berger, Ам. пат. 2781281 (1957); С., 1957, 1457.
115. E. P. Friser, Melland. Textilber., 39, 795, 1034 (1958).
116. J. Hrbotshg, Textile (CSR), 15, 228 (1960); РЖХим., 1961, 6П644.
117. O. Edelstein, Ам. пат., 2526462 (1950); С. А., 1952, 2714.
118. A. Loukomsky, R. Kienle, T. Cook, Ам. пат. 2519388 (1950); С. А., 1952, 2606.
119. A. Loukomsky, R. Kienle, T. Cook, Ам. пат., 2520103 (1950); С., 1951, II, 161.
120. B. C. Darset, Text. Manufacture, 80, 957, 477 (1954).
121. G. W. Seymour, G. C. Ward, Ам. пат., 2415112 (1947); С. А., 41, 2586 (1947).
122. G. W. Seymour, G. C. Ward, Ам. пат., 2415113 (1947); С. А., 41, 2588 (1947).
123. R. Schniffner, G. Lange, Faserforsch. Text., 14, 375 (1963).
124. G. C. Daul, J. D. Reid, Ам. пат., 2609360 (1952); С. А., 47, 920 (1953).
125. I. Jones, Brit. plastics, 16, 77 (1944).
126. Франц. пат. 919288 (1947); С. А., 47, 3492 (1953).
127. Англ. пат., 596306 (1948); С. А., 42, 3773 (1948).

128. Ам. пат., 2470042 (1949); С. А., **43**, 5604 (1949).
129. G. C. Daul, J. D. Reid, Ам. пат., 2583449 (1952); С. А., **46**, 7589 (1952).
130. G. C. Daul, J. D. Reid, Ам. пат., 2592544 (1952); С. А., **46**, 7768 (1952).
131. E. Pascu, R. F. Schwenker, Dyer, **117**, 1004 (1957).
132. A. McLean, S. F. Maggié, J. Soc. Dyers Colorists., **64**, 419 (1948).
133. Ам. пат., 2472335 (1943); С. А., **38**, 4712 (1944).
134. Ам. пат., 1962427 (1934); С. А., **28**, 4903 (1934).
135. G. P. Toney, Ам. пат., 2759924 (1956); С. А., **51**, 713 (1957).
136. F. F. Pollak, Ам. пат., 2418525 (1947); С. А., **41**, 3978 (1947).
137. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, И. И. Сопикова, Авт. свид. СССР, 163614 (1964).
138. C. A. Redford, H. C. Wambourne, Ам. пат. 2909446 (1959); С., **1960**, 15957.
139. C. A. Redford, H. Coatles, Англ. пат. 789780 (1958); С., **1958**, 14524.
140. Ам. пат., 2743232 (1956); С. А., **50**, 12493 (1956).
141. G. Drake, W. Reeves, J. D. Guthrie, Text. Res. J., **29**, 270 (1959).
142. S. R. Hobart, G. L. Drake, J. D. Guthrie, Am. Dyest. Rep., **50**, 30 (1961).
143. W. A. Reeves, J. D. Guthrie, U. S. Dept. Agr. Ind. Chem. Bull., **10**, 364 (1953).
144. W. A. Reeves, O. J. McMillan, J. D. Guthrie, Text. Res., **7**, 23, 577 (1953).
145. G. H. Fisher, F. S. Ferkerson, Там же, **28**, 769 (1958).
146. G. L. Drake, J. D. Guthrie, Там же, **29**, 155 (1959).
147. H. Bestein, Am. Chem., **56**, 210 (1950).
148. C. S. Migmel, B. R. Bluestein, J. Polymer Sci., **6**, 351 (1951).
149. А. П. Пудовик, Труды 1-ой конф. по химии и применению фосфорорганических соединений, Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 248.
150. У Мэй-янь, З. А. Роговин, Высокомол. соед., **5**, 706 (1963).
151. Е. Л. Гефтер, Фосфорорганические мономеры и полимеры, Изд. АН СССР, М., 1960.
152. L. Friedman, Ам. пат., 3009939 (1962); РЖХим., **1963**, 20Н46.
153. А. С. Ноуен, Ам. пат., 2900365 (1959); РЖХим., **1962**, 15П380.
154. Ам. пат., 2847443 (1958); С. А., **52**, 19251 (1956).
155. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев и др. ЖОХ, **32**, 1277 (1962).
156. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, И. И. Сопикова, М. А. Белавенцев, Высокомол. соед. сб. Целлюлоза и ее производные, 1963, 96.
157. Э. Е. Нифантьев, М. А. Белавенцев, Л. П. Левитан, Высокомол. соед., **7**, 513.
158. Д. А. Предводителев, Э. Е. Нифантьев, З. А. Роговин, Там же, **7**, 791 (1965).
159. Д. А. Предводителев, Э. Е. Нифантьев, З. А. Роговин, Там же, **7**, 1005 (1965).
160. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Там же, **4**, 242 (1962).
161. Д. А. Предводителев, М. А. Тюганова, Э. Е. Нифантьев, З. А. Роговин, ЖВХО, им. Менделеева, **10**, 459 (1965).
162. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, И. И. Сопикова, М. И. Меркурова, Высокомол. соед., сб. Целлюлоза и ее производные, 1963, 86.
163. У Мэй-янь, М. А. Тюганова, Е. Л. Гефтер, З. А. Роговин, Там же, стр. 37.
164. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Авт. свид. СССР, 136347 (1960).
165. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Т. Н. Лысенко, В. П. Евдаков, ЖОХ, **31**, 2377 (1961).
166. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Л. В. Хорхояну, В. Ф. Вобликов, Высокомол. соед., **5**, 348 (1963).
167. Э. Е. Нифантьев, ЖОХ, **34**, 3850 (1964).