

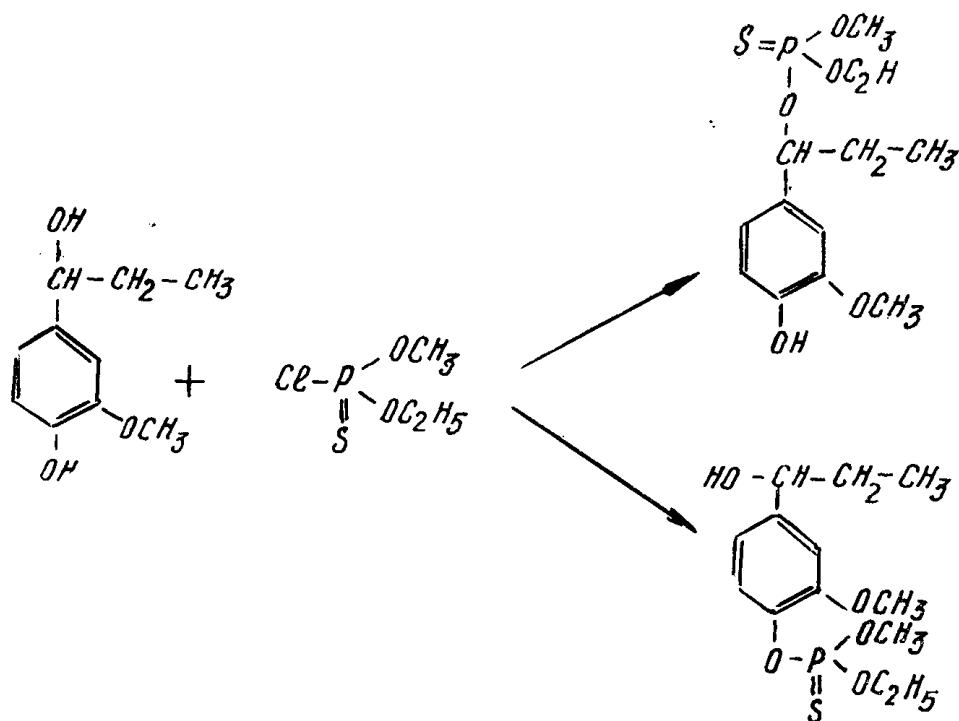
**ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА.
 СООБЩЕНИЕ 2. ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ
 НЕКОТОРЫХ ТИОФОСФАТОВ**

Г. Г. ЛЫХИНА, Л. А. ПЕРШИНА

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

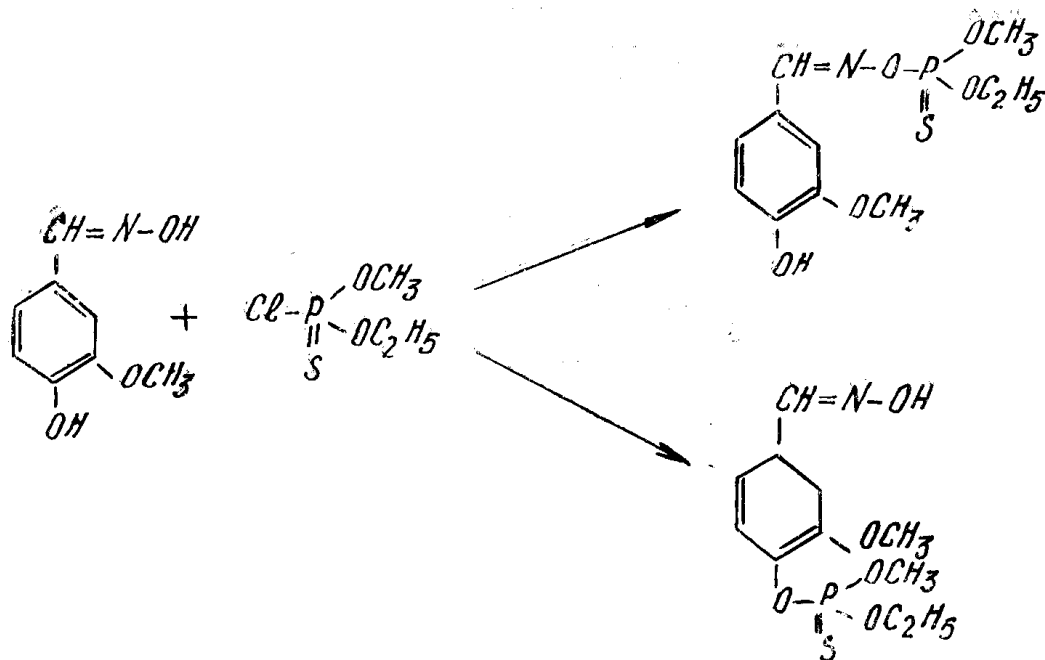
ИК-спектры — надежный метод исследования строения органических соединений. В настоящей работе ИК-спектры применены для выяснения местоположения фосфорильной группы модельных соединений лигнина.

При взаимодействии 0-метил-0-этилхлортиофосфата с 1-гваяцил-1-пропанолом могут реагировать как фенольная гидроксильная группа, так и спиртовая:



Оксим ванилина может реагировать с 0-метил-0-этилхлортиофосфатом в двух направлениях.

Изучая ИК-спектры продуктов фосфорилирования модельных соединений лигнина, мы нашли, что при действии 0-метил-0-этилхлортиофосфата на 1-гваяцил-1-пропанол в среде ацетона в присутствии пиридина фосфорилируется только спиртовая гидроксильная группа. Фосфорилирование фенольной гидроксильной группы происходит в том случае, когда исходный фенолоспирт взят в виде фенолята натрия. Дитиофосфат



хлортиофосфата с Na-солью 1-гваяцил-1-пропанола в присутствии пи-1-гваяцил-1-пропанола получается при взаимодействии 0-метил-0-этил-ридина.

Из оксима ванилина можно получить тиофосфат по оксимной гидроксильной группе в среде абсолютного эфира, в присутствии триэтиламина при 5—7°C, а если брать избыток хлорангидрида — дитиофосфат.

Строение полученных тиофосфатов доказано с помощью ИК-спектров [2]. На рис. 1 приведены ИК-спектры гваякола (а) и тиофосфата гваякола (б). В ИК-спектрах тиофосфата исчезли полосы в области

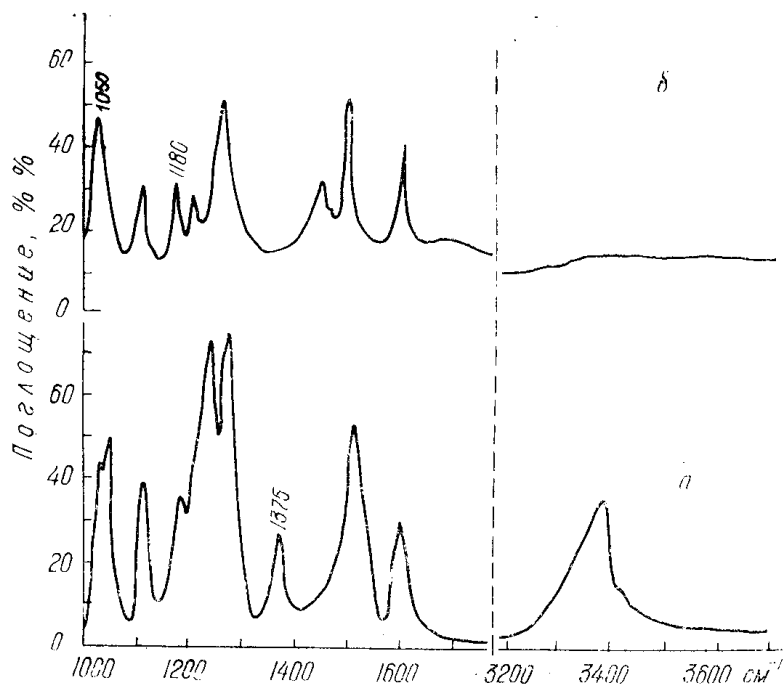


Рис. 1. ИК-спектры поглощения: а — гваякол, б — тиофосфат гваякола.

1375 см^{-1} и 3550 см^{-1} , ответственные за деформационные колебания фенольных гидроксильных групп и гидроксильных групп, включенных в водородную связь; появились полосы в области 1050 см^{-1} (P—O—C_{алиф.}) и 1180 см^{-1} (P—O—C_{аром.}).

В ИК-спектрах тиофосфаты 1-вератрил-1-пропанола (рис. 2б) отсутствуют полосы, ответственные за колебания вторичных гидроксильных

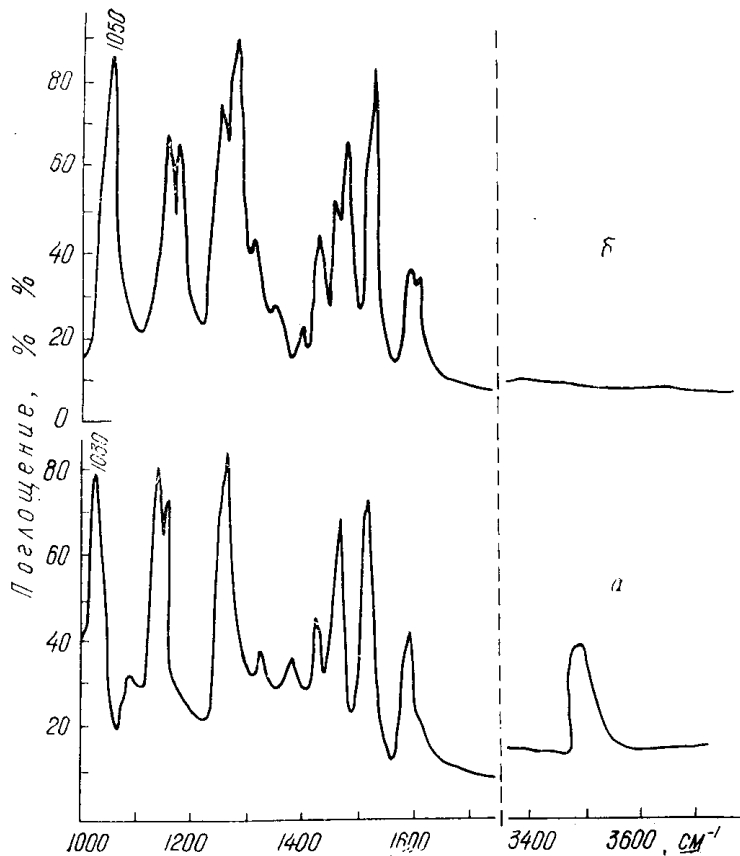


Рис. 2. ИК-спектры поглощения: а — 1-вератрил-пропанол, б — тиофосфат 1-вератрил-1-пропанола.

групп, и появилась очень сильная полоса в области 1050 см^{-1} , соответствующая связи P—O—C_{алиф.}

Строение тиофосфата 1-гваяцил-1-пропанола, фосфорилированного по алифатической гидроксильной группе, доказывается исчезновением полосы поглощения в области 1030 см^{-1} (рис. 3б), уменьшением полосы поглощения в области 3550 см^{-1} , сохранением фенольных гидроксильных групп (1375 см^{-1}) и появлением полосы 1050 см^{-1} . В ИК-спектрах дитиофосфата 1-гваяцил-1-пропанола (рис. 3в) отсутствуют полосы, характерные для гидроксильных групп, но имеются сильные полосы в области 1050 см^{-1} (P—O—C_{алиф.}) и 1180 см^{-1} (P—O—C_{аром.}).

В ИК-спектрах дитиофосфата оксима ванилина исчезли полосы поглощения в области 1375 см^{-1} и 3550 см^{-1} , появились полосы поглощения в области 1050 см^{-1} (P—O—C_{алиф.}) и 1180 см^{-1} (P—O—C_{аром.}).

В ИК-спектрах тиофосфата оксима ванилина, полученного по оксимной гидроксильной группе, сохранилась полоса в области 1375 см^{-1} (ОН-фенольные) и уменьшилась полоса поглощения в области 3550 см^{-1} ; появилась полоса поглощения 1050 см^{-1} (P—O—C_{алиф.}).

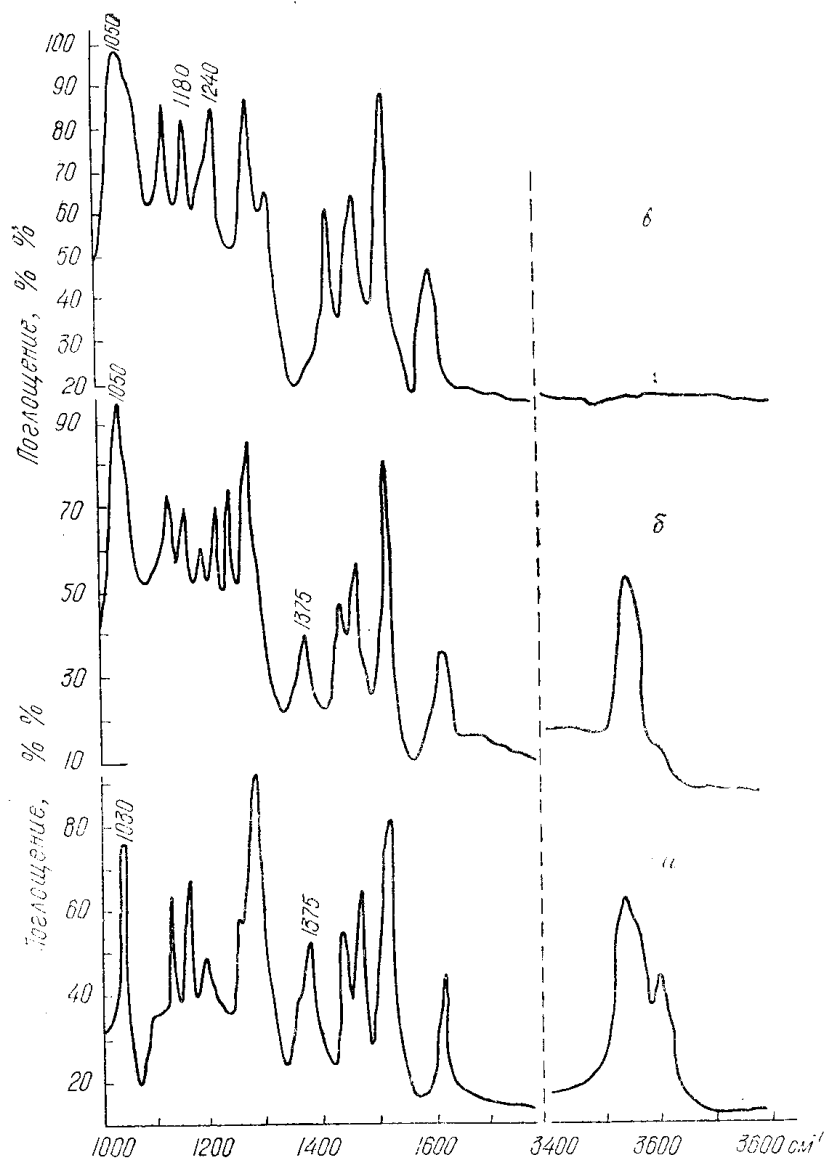


Рис. 3. ИК-спектры поглощения: а — 1-гваяцил-1-пропанол, б — тиофосфат 1-гваяцил-1-пропанола, в — дитиофосфат 1-гваяцил-1-пропанола.

Экспериментальная часть

Получение тиофосфатов

0-метил-0-этил-тиофосфат гваякола, 0-метил-0-этил-тиофосфат 1-вератрил-1-пропанола, 0-метил-0-этил-тиофосфаты 1-гваяцил-1-пропанола по фенольной гидроксильной группе и по спиртовой получены по способу, предложенному нами ранее [1].

Дитиофосфат 1-гваяцил-1-пропанола получен в следующих условиях: в трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальцевой трубкой, канцелярной воронкой и мешалкой, вносилось 3,64 г (0,02 М) 1-гваяцил-1-пропанола и 10 мл метилового спирта, затем добавлялось 0,46 г (0,02 М) металлического натрия в растворе метилового спирта. Спирт отгонялся и к сухой Na-соли 1-гваяцил-1-пропанола приливалось 15 мл бензола. При 75°C добавлялось 0,8 г (0,02 М) пиридина и по каплям 8,7 г (0,05 М) 0-метил-0-этил-хлортиофосфата. Реакционная масса выдерживалась при 80°C 4 часа. Выпавший осадок хлористого

натрия отфильтровывался, выход 95%. Фильтрат выливался на лед, экстрагировался бензолом, высушивался над Na_2SO_4 . Бензол и непрореагировавший 0-метил-0-этил-хлортиофосфат отгонялся под вакуумом, остаток в колбе растворялся в бензоле, пропускался через колонку с Al_2O_3 , бензол отгонялся. Остаток в колбе представлял собой слегка желтоватую, очень вязкую жидкость, разлагающуюся при нагревании. Выход 70%. Найдено %: P 12,55. Вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_7\text{P}_2\text{S}_2$ %: P 12,75.

Получение 0-иминил-тиофосфатов ванилина

20 г оксима ванилина помещалось в трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и мешалкой, приливалось 100 мл абсолютного диэтилового эфира, 12,2 г триэтиламина. Смесь охлаждалась до $+5$ — $+7^\circ\text{C}$ и в течение 30 мин вводился 0-метил-0-этил-хлортиофосфат. Реакционная масса выдерживалась при этой температуре 1 час. Выпавший осадок солянокислого триэтиламина отфильтровывался, промывался эфиром, выход его составляет 97% от теоретического. Из фильтрата отгонялся под вакуумом эфир и непрореагировавший 0-метил-0-этил-хлортиофосфат. Остаток в колбе представлял собой бесцветную, очень вязкую жидкость, разлагающуюся при 90°C .

При соотношении оксим ванилина: 0-метил-0-этилтиофосфат = 1 : 1 получен продукт с содержанием серы 10,6%, вычислено, в расчете на одну тиофосфорильную группу для $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{NPS}$: 10,5%, выход 85%; при соотношении 1 : 2 получен продукт, содержащий 14,3% серы, вычислено на две тиофосфорильные группы для $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{NP}_2\text{S}_2$: 14,45%, выход 80%.

ИК-спектры исходных модельных соединений лигнина и их тиофосфатов снимались на двухлучевом автоматическом спектрофотометре UR-10. Все соединения исследовались в растворе CCl_4 , концентрация — 5%.

Вывод

Строение тиофосфатов гваякола, 1-вератрил-пропанола-1, 1-гваяцил-пропанола-1 и оксима ванилина доказано с помощью ИК-спектров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Першина, Г. Г. Лыхина, В. Н. Швачева. Изв. ТПИ, 1968.
2. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. ИЛ., М., 441, 1963.