

## ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ЛИГНИНОВ ДИМЕТИЛФОСФИТОМ

Л. А. ПЕРШИНА, В. П. ВАСИЛЬЕВА, В. П. ЖУЧКОВ

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

Введение фосфора в макромолекулу синтетических и природных полимеров сообщает им ряд ценных свойств: огнестойкость, бактерицидность, пестицидные и ионообменные свойства. При фосфорилировании лигнина хлорангидами фосфорных и тиофосфорных кислот получены продукты, обладающие инсектицидными свойствами [1].

Диалкилфосфиты, обладая высокой реакционной способностью и простотой синтеза, широко используются для получения разнообразных фосфорорганических соединений. Исследованиями Петрова и Нифантьева показано, что реакция переэтерификации диалкил- и диарилфосфитов может успешно применяться для синтеза фосфорсодержащих целлюлоз [2], фенол-формальдегидных смол, обладающих инсектицидным действием [3], поливинилового спирта [4]; Нифантьев и Фурсенко [5], подвергая взаимодействию лигнин с эфирами или амидами кислот трехвалентного фосфора, ввели 8% фосфора. Направление реакций не исследовалось.

В настоящей работе сделана попытка установить направление реакции взаимодействия диметилфосфита с лигнином.

Исходя из наличия в лигнине реакционноспособных гидроксильных и карбонильных групп, следует предвидеть несколько направлений этой реакции: переэтерификация по гидроксильным группам, присоединение к карбонильным и образование эфиров фосфорной кислоты с хинонными группами.

Изменение содержания функциональных групп в фосфорилированных лигнинах, приведенное в табл. 1, а также ИК-спектры (рис. 1) позволяют сделать вывод, что взаимодействие диметилфосфита с лигнинами проходит по карбонильным и алифатическим гидроксильным группам.

Взаимодействие диметилфосфита с лигнином в присутствии металлического натрия протекает примерно с такой же скоростью, как и без него.

### Экспериментальная часть

#### Исходные реагенты

Диметилфосфит, полученный на Волгоградском химкомбинате, перегонялся под вакуумом. Для работы использовалась фракция с  $t_{\text{кип}} = 56^\circ\text{C}$  (10 мм рт. ст.);  $d_4^{20}$  1,2004;  $n_D^{20}$  1,403.

Из древесины сосны обыкновенной (*Pinus silvestris*) 108-летнего возраста выделены лигнины: диоксан-лигнин по способу [6], медноаммиачный [7] и ультразвуковой [8]. Технический гидролизный лигнин Красноярского завода экстрагировался горячей водой в колбе с обрат-

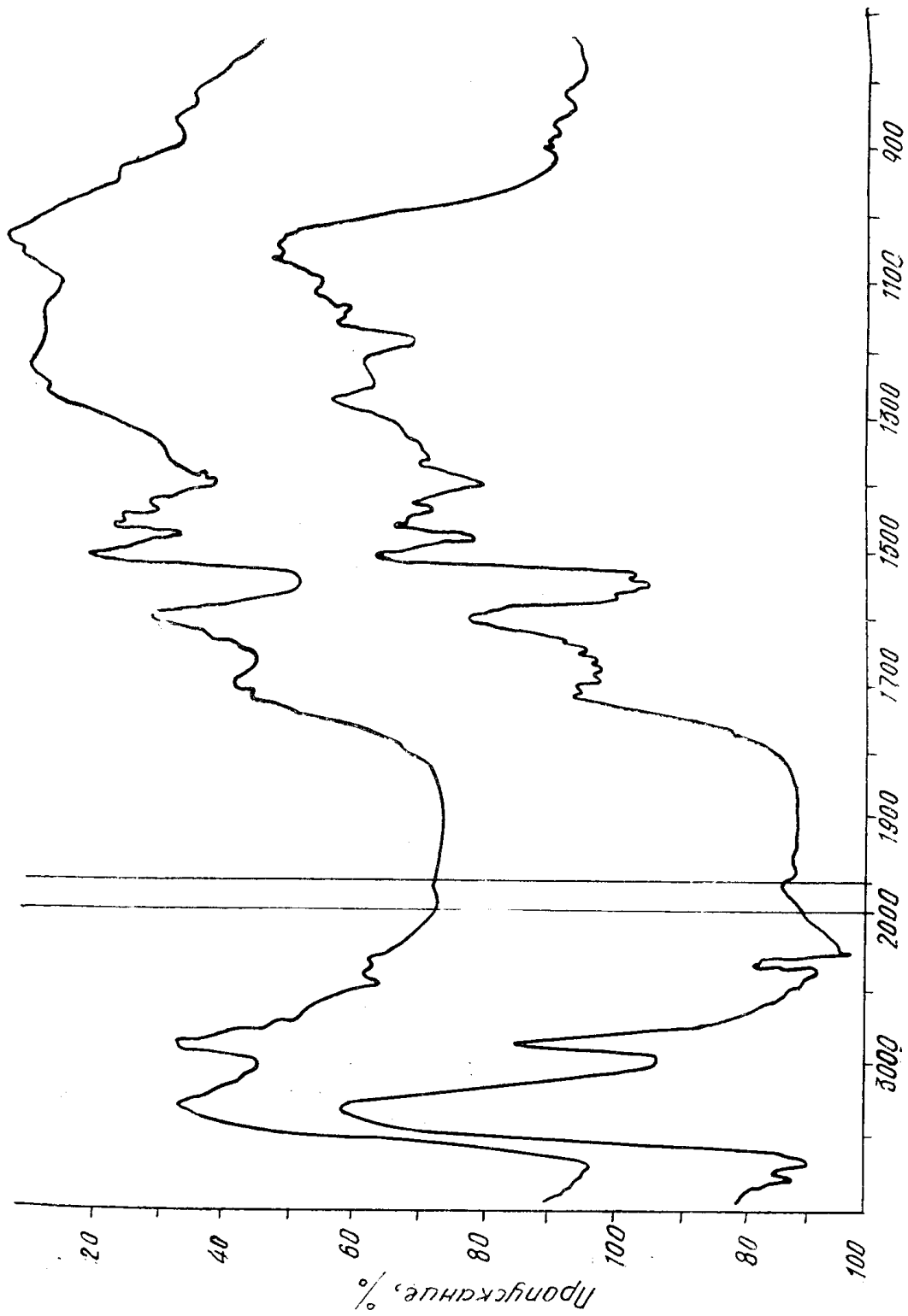


Рис. 1. ИК-спектры поглощения: а — гидролизованного лигнина, б — фосфорилированного гидролизованного лигнина.

ным холодильником в течение 3 часов. На 10 г брали 500 мл воды. Высушивался до воздушно-сухого состояния, измельчался на шаровой мельнице и просеивался через сито с диаметром отверстий 0,25 мм. Затем лигнин экстрагировался спирто-бензольной смесью (1:1) в течение 5 часов, промывался дистиллированной водой и высушивался до воздушно-сухого состояния.

Активированный гидролизный лигнин получался при нагревании в автоклаве в течение 4 часов технического лигнина с едким натром, количество которого 20% от веса лигнина, жидкостной модуль 1:10, температура 180°C. Элементный и функциональный анализы исходных лигнинов приведены в табл. 1.

#### Фосфорилирование в избытке диметилфосфита

В перегонный прибор помещалась навеска лигнина, маленький кусочек Na (0,002 г), и приливался диметилфосфит. Реакционная масса нагревалась 4 часа при 115°C. Во время реакции в приборе создавалось небольшое разрежение и через реакционную массу пропускался ток гелия, так что выделяющийся в процессе реакции метиловый спирт удалялся.

Так как диоксан-лигнин ультразвуковой, активированный, а также продукты их фосфорилирования хорошо растворяются в диметилфосфите, реакционная масса по каплям выливается в абсолютный диэтиловый эфир. Выпавший осадок отфильтровывался, несколько раз промывался эфиром и высушивался над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Медноаммиачный и гидролизный лигнины, так же как и продукты их фосфорилирования, в диметилфосфите не растворялись, поэтому реакционная смесь фильтровалась, осадок несколько раз промывался эфиром. Элементный и функциональный анализы фосфорилированных лигнинов приведены в табл. 1.

#### Фосфорилирование в бензоле и толуоле

Навеска гидролизного лигнина помещалась в колбу с обратным холодильником, приливался сухой бензол или толуол, диметилфосфит. Реакционная масса нагревалась при температуре кипения бензола или толуола в течение 4 часов. После этого осадок отфильтровывался, промывался несколько раз эфиром, водой, высушивался над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Влияние металлического натрия на процесс фосфорилирования гидролизного лигнина в разных условиях показано в табл. 2.

ИК-спектры гидролизного лигнина и продукта его фосфорилирования в толуоле в течение 4 часов в присутствии металлического натрия сняты на двухлучевом автоматическом спектрофотометре UR-10 фирмы «Veb Karl Zeiss» ГДР. Спектральная ширина щели прибора — 4 см<sup>-1</sup>, скорость регистрации — 150, время записи — 32, масштаб регистрации — 12. Данные усилителя: усиление — 5, ширина пропускания частот — 2, постоянная времени — 1. Спектры получены для образцов, спрессованных с бромистым калием, концентрация — 0,5%.

#### Выводы

1. Получены фосфорилированные диметилфосфитом препараты диоксан-лигнина, медноаммиачного, ультразвукового, активированного, гидролизного лигнинов.

2. Показано, что взаимодействие диметилфосфита с лигнином происходит за счет присоединения к карбонильным группам и переэтерификации по алифатическим гидроксильным группам.

Таблица 1

Изменение содержания функциональных групп лигнинов при взаимодействии их с диметилфосфитом

№ п.п.	Лигнин	Данные анализа, %											
		Количество исходных веществ, г		исходного лигнина					продукта реакции				
		лигнина	диметилфосфита	С	Н	ОН общих фенольных	ОН фенольных	ОСН <sub>3</sub>	С=0	Р	ОН общих фенольных	ОН ОСН <sub>3</sub>	
1	Диоксаноновый	1,0	10,0	57,03	6,80	10,3	2,4	13,14	1,76	8,4	2,90	2,2	11,60
2	Медноаммиачный	1,0	10,0	55,24	6,48	10,5	1,3	10,25	—	8,5	2,90	1,2	9,10
3	Ультразвуковой	0,5	5,0	63,76	6,48	10,0	1,8	13,2	3,22	9,1	2,73	1,8	13,90
4	Активированный	1,0	10,0	70,21	6,24	8,9	4,2	9,4	—	4,6	3,8	3,0	12,0
5	Гидролизный технический	1,0	10,0	61,45	5,88	8,3	2,7	9,9	2,0	5,6	3,3	3,0	11,6

Таблица 2

Влияние металлического натрия на взаимодействие гидролизного лигнина с диметилфосфитом

№ п.п.	Условия реакции				Анализ продуктов реакции, %				
	Количество лигнина		среда	время, час	t°С	Катализатор		Анализ продуктов реакции, %	
	1	2				Р	ОН общих	ОН общих	ОСН <sub>3</sub>
1	1	12	гелый	4	110	Na	5,6	3,3	11,6
2	1	12	гелый	4	110	без Na	5,3		
3	2,5	1,5	толуол	4	110	Na	3,2		
4	2,5	1,5	толуол	4	110	без Na	2,8		
5	2,5	1,5	бензол	4	80	Na	1,1	5,0	
6	2,5	1,5	бензол	4	80	без Na	0,8	5	

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Тронов, Л. А. Першина, В. М. Морозова, А. В. Коваленок, А. И. Галочкин. Ж. гидролизн. и лесохим. пром., 10, № 5, 1961.
2. Э. Е. Нифантьев. Успехи химии, 34, 2206, (1965).
3. Э. Е. Нифантьев, С. Г. Федоров. ЖПХ, 40, 1066, (1967).
4. Н. М. Волчина, А. И. Меос, Л. А. Вольер, Э. Е. Нифантьев. ЖПХ, 40, 209, (1967).
5. Э. Е. Нифантьев, И. В. Фурсенко. Авт. свидет. № 181108, Заявл. 13.01.65. Бюл. изобр. № 9, 1966 г.
6. В. М. Резников, Л. Г. Матусевич, И. В. Сенько, Г. В. Сухая. ЖПХ, 40, 1397, (1967).
7. Freudenberg, Engler, Flickinger, Sobek, Klink, Ber., 71, 1810, (1938).
8. Л. А. Першина, Б. А. Янковский. Рефераты докладов и сообщений IX Менделеевского съезда, 128, № 4, 1965.