

УДК 661.728.86

СИНТЕЗ АЗИДОНИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© С.М. Романова, Д.И. Сабирова*, М.В. Шулаев

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, Казань, 420015 (Россия),
e-mail: Dinka-sab@mail.ru*

Предложен способ получения азидонитрата целлюлозы, заключающийся во взаимодействии нитратов целлюлозы и хлорнитратов целлюлозы различной степени хлорирования с азидом натрия в среде диметилсульфоксида при нагревании до 40–70 °С. Химический состав, строение и свойства полученных соединений определены на основании совокупности физико-химических методов анализа: ИК-, ЯМР ¹H- и ЯМР ¹³C-спектроскопия; элементный анализ; гель-проникающая хроматография; вискозиметрия; термогравиметрический анализ; дифференциальная сканирующая калориметрия; термическая поляризационная микроскопия. Основные направления химического взаимодействия между полимерами и азидом натрия были спрогнозированы квантово-химическими методами с помощью программы Gaussian 09, а механизм реакции подтвержден математической моделью кинетики. Составлена схема преимущественных путей реакции, протекающих по нескольким одновременно идущим направлениям: замещение нитратных групп на фрагмент азида и их гидролиз; разрыв полимерных цепей по β-гликозидной связи, приводящий к деполимеризации; раскрытие цикла глюкопиранозы с присоединением к образовавшимся свободным связям азидогруппы. Использование для модификации хлорированного нитроэфира целлюлозы позволяет получить продукты с большей степенью замещения, при этом скорость реакции азидирования хлорированного нитрата целлюлозы тем выше, чем больше содержание галогена.

Ключевые слова: переработка полимеров, нитрат целлюлозы, азидирование, нуклеофильное замещение, химическая модификация.

Введение

В условиях ограниченности природных ресурсов целлюлоза формирует устойчивую сырьевую базу для химической промышленности, однако ее низкая реакционная способность и плохая растворимость в органических и неорганических растворителях выводят на передний план различные ее производные, в частности, эфиры. Нитраты целлюлозы (НЦ) являются одними из наиболее широко применяемых производных целлюлозы, промышленное производство которых началось еще в XIX в. [1, 2]. Широта и разнообразие областей применения материалов на основе азотнокислых эфиров целлюлозы связаны также с возможностью направленного изменения их свойств, прежде всего за счет использования химических реакций с участием функциональных групп и связей полимерной цепи.

На сегодняшний день разработано множество методик химических превращений азотнокислых эфиров целлюлозы, заключающихся во введении в макромолекулу различных функциональных групп (аминных, оксимных, карбаматных, сульфаниламидных и др.) [3–14]. Перспективными реагентами для получения производных целлюлозы являются N-содержащие соединения, которые ввиду наличия избыточного отрицательного заряда на атоме азота могут выступать в роли нуклеофилов. Среди них стоит отметить широко используемые в органическом синтезе вещества – азиды, которые являются ключевыми компонентами для получения многих практически важных веществ. Высокая противовирусная активность, используемая в ме-

Романова Светлана Марсельевна – кандидат химических наук, доцент, e-mail: romsvetlana80@mail.ru

Сабирова Динара Илнуровна – кандидат химических наук, ассистент, e-mail: Dinka-sab@mail.ru

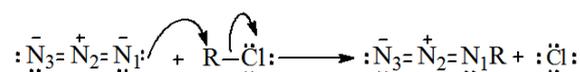
Шулаев Максим Вячеславович – доктор технических наук, профессор, e-mail: mshulaev@mail.ru

дицине при лечении СПИДа и злокачественных опухолей; способность генерировать под действием света нитрены, легшая в основу широкого применения азидов в электронике в качестве фоторезистов и в биологии – в качестве фотоаффинных

* Автор, с которым следует вести переписку.

реагентов [15], а также энергонасыщенность азидогруппы $-N=N=N-$ – это свойства, обуславливающие широкое применение азидов в производстве товаров промышленного и народного значения.

Известен способ получения азидонитрата целлюлозы (АНЦ), заключающийся во взаимодействии НЦ и азидата натрия в апротонном полярном растворителе при температуре от 20 до 85 °С. Существенным недостатком данного метода синтеза является высокая продолжительность процесса, составляющая от 21 до 66 ч. С целью разработки нового метода направленной модификации НЦ азидом натрия были изучены реакции хлорсодержащих азотнокислых эфиров целлюлозы. Согласно литературным данным, наиболее распространенным методом получения органических азидов является нуклеофильное замещение подвижного атома галогена исходного субстрата на азидную группу [16, 17]:



При замещении хлора на азидогруппу галоген уходит в виде устойчивого аниона, образование которого не связано с существенными энергетическими затратами. На этом основании возникает предположение, что получение АНЦ возможно путем предварительного галогенирования НЦ и последующего замещения функциональных групп азидогруппой. Причем скорость данного процесса, вероятнее всего, будет выше не только ввиду того, что галогены – хорошие нуклеофуги, но и потому что азидогруппой будут замещаться одновременно как атомы галогена, так и оставшиеся нитратные группы.

Экспериментальная часть

Общая методика эксперимента. К раствору 2 г полимера в 70 мл ДМСО в трехгорлой колбе объемом на 250 мл, снабженной мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, добавляли навеску азидата натрия, исходя из расчета 3 моль NaN_3 на 1 моль эфира целлюлозы; перемешивали в течение 30, 60 или 90 мин при температуре 40, 55 и 70 °С. По окончании выдержки реакционную массу выливали в 100 мл дистиллированной воды, для ускорения процесса осаждения добавляли 1 мл соляной кислоты. Выпавший твердый продукт отфильтровывали на воронке Шотта, промывали горячей водой, затем его переосаждали из ацетона и неоднократно промывали дистиллированной водой для удаления примесей, после чего последовательно высушивали продукт на воздухе и в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием до постоянной массы. Из фильтрата, оставшегося после высаживания из него твердого продукта, выделяли водорастворимые продукты реакции путем удаления под вакуумом при остаточном давлении 20 мм рт.ст. растворителя и воды. Перегонку проводили до прекращения выделения жидкости при температуре кипящей бани. Коричневый маслянистый остаток промывали изопропиловым спиртом до кристаллов коричневого цвета, отфильтровывали и высушивали.

Методы физико-химических исследований. ИК-спектры записывались на спектрометре Avatar – 320 Nicolet (USA). Образцы для исследования готовили в виде таблеток с бромидом калия.

Спектры ЯМР 1H записаны на спектрометре Bruker MSL-400, $\nu=400$ МГц. Внутренний стандарт $(CH_3)_4Si$, растворитель – $(CD_3)_2SO$.

Спектры ЯМР ^{13}C снимались на спектрометре Bruker MSL-400, $\nu=100.32$ МГц. Химические сдвиги ядер углерода указаны относительно $(CH_3)_4Si$, растворитель – $(CD_3)_2SO$.

Качественное обнаружение и количественное определение содержания элементов и элементного состава веществ осуществлялось на элементном анализаторе EuroEA3028-НТ-ОМ (Eurovector).

Молекулярно-массовые характеристики были получены на хроматографе Viscotec GPC max VE-2001, растворитель – тетрагидрофуран (ТГФ).

Микроскопические исследования проводили при помощи поляризационного микроскопа МИН-8.

Характеристическая вязкость определена на вискозиметре ВПЖ-3 в ацетоне.

Содержание азота нитратных групп определяли ферросульфатным методом [18].

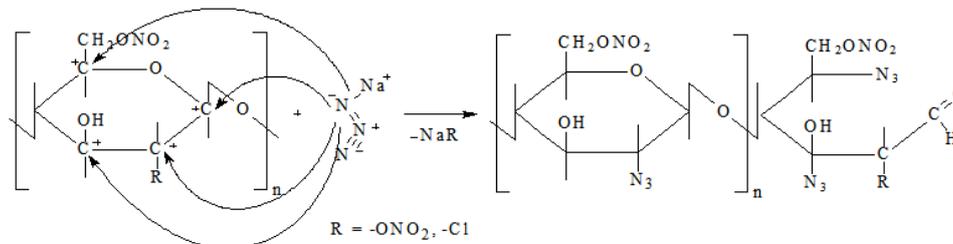
Обсуждение результатов

Ранее [3] на основании квантово-химических расчетов зарядов на атомах в элементарных звеньях НЦ были определены атакуемые нуклеофилами центры и выявлены возможные направления реакции (рис. 1). В первую очередь нуклеофильной атаке подвергаются атомы азота ONO_2 -групп, обладающие наибольшими

положительными зарядами. Следующими атакуются углероды в положении C₍₁₎ и C₍₄₎, что приводит к деполимеризации макромолекул НЦ. Затем атаке нуклеофилом должны подвергаться углеродные атомы C₍₅₎, что приводит к раскрытию глюкопиранозного цикла соответственно.

Распределение зарядов на атомах азидата натрия было рассчитано методом Хартри-Фока Р RHF в базисе 6–31G(d) с учетом влияния растворителя (рис. 2).

Нуклеофильным центром в молекуле азидата натрия является атом N₍₁₎, обладающий наибольшим отрицательным зарядом (-0.596). На этом основании можно предположить следующую схему нуклеофильной атаки, согласующуюся с литературными данными о реакционной способности азидов:



В рамках исследования проведены три серии опытов, в которых использовались различные исходные полимеры: НЦ общей формулы [C₆H₇O₂(OH)_{0,4}(ONO₂)_{2,6}]_n; хлорнитрат целлюлозы (ХНЦ) с эмпирической формулой элементарного звена C₆H₇O₂(OH)_{0,25}Cl_{0,30}(ONO₂)_{2,45}; ХНЦ общей формулы [C₆H₇O₂(OH)_{0,19}Cl_{0,66}(ONO₂)_{2,15}]_n. Реакции вели в растворе апротонного полярного растворителя – диметилсульфоксида (ДМСО), который ввиду своей слабой способности к сольватации ДМСО не создает энергетических барьеров для S_N2-реакций. В результате эксперимента были получены твердые соединения в виде мелкодисперсного порошка белого цвета, хорошо растворимого в диметилформамиде, ДМСО, ацетоне, тетрагидрофуране, пиридине, а также водорастворимые продукты в виде порошка коричневого цвета. На основании данных элементного анализа были рассчитаны рациональные формулы элементарных звеньев модификатов.

Для идентификации структуры полученных соединений применялись методы ИК-, ЯМР ¹H- и ЯМР ¹³C-спектроскопии. На всех ИК-спектрах продуктов присутствует пик высокой интенсивности в области 2100–2150 см⁻¹, отнесенный к колебаниям –N=N=N, наличие которого свидетельствует о введении в целлюлозную структуру азидогруппы. На ЯМР ¹H-спектрах имеются сигналы, соответствующие как протонам глюкопиранозного кольца и гидроксильных групп, так и сигнал 4.42 м.д., соответствующий протонам групп Н–С–N₃. ЯМР ¹³C-спектр был снят для АНЦ общей формулы [C₆H₇O₂(OH)_{1,17}(ONO₂)_{0,59}(N₃)_{1,28}]_n. Наличие химического сдвига 62.81 м.д., отнесенного к колебаниям азидированного углерода С–N₃, свидетельствует об образовании между азотом азидогруппы и углеродом глюкопиранозы ковалентной связи. Следует отметить, что все модификаты, полученные как из НЦ, так и из хлорнитратов целлюлозы, имеют общую спектральную картину.

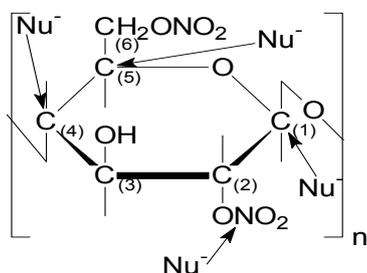


Рис. 1. Возможные направления атаки нуклеофилом молекулы нитрата целлюлозы



Рис. 2. Распределение зарядов на атомах азидата натрия

Сравнение результатов вискозиметрии АНЦ и исходных полимеров демонстрирует значительное снижение вязкости ацетоновых растворов продуктов, причем с увеличением времени выдержки и температуры

процесса увеличивается и степень деструкции. Данное явление объясняется уменьшением длин цепей макромолекул синтезированных веществ и их размеров по сравнению с исходными полимерами. Следует отметить, что хлорированные азотнокислые эфиры целлюлозы в большей степени подвержены процессам деструкции, ввиду того что размеры макромолекул уменьшаются уже на этапе галогенирования НЦ (рис. 3).

С увеличением температуры и продолжительности реакции снижается выход высокомолекулярного продукта. Термическая деструкция протекает с разрывом β -гликозидных связей и образованием макромолекул меньшего размера, представляющих собой водорастворимые соединения, имеющие, как правило, меньшую степень азидирования. Следует отметить, что общее число функциональных групп в элементарных звеньях олигомеров, а также полимерных продуктов, полученных при максимальном времени выдержки, в сумме больше трех, что свидетельствует о том, что, помимо замещения азидогруппой функциональных групп при $C_{(2)}$, $C_{(3)}$ и $C_{(6)}$, нуклеофил присоединяется также по концам цепей (т.е. в положение $C_{(1)}$ и $C_{(4)}$) и по иным центрам атаки, образовавшимся в результате раскрытия глюкопиранозных колец.

Значения молекулярных масс трех образцов исходных полимеров (табл., образцы №1, №2, №3) и, соответственно, трех модификатов, полученных максимальной выдержкой при 70 °С (табл., образцы №4, №5, №6), были получены методом гель-проникающей хроматографии относительно полистирола. Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что во всех случаях реакции сопровождаются интенсивной деполимеризацией. Величины средневесовой (\bar{M}_w) и среднечисленной (\bar{M}_n) молекулярных масс хлорнитратов целлюлозы изначально имеют значения ниже, чем у нитроэфира, что связано с деструкционными процессами, протекающими на стадии хлорирования НЦ.

Хроматограммы синтезированных АНЦ имеют вид, соответствующий наиболее вероятному молекулярно-массовому распределению; максимумы кривых лежат выше, чем пик НЦ, что указывает на то, что макромолекулы имеют размеры, близкие по значению. О повышении однородности продуктов по сравнению с НЦ, обусловленном деструкционными процессами, также свидетельствует снижение коэффициента полидисперсности (\bar{M}_w/\bar{M}_n). В то же время отношения средневесовых масс к среднечисловым близки к 2, что говорит о протекании деструкции по закону случая, т.е. разрыв связей происходит равновероятно по всей полимерной цепи.

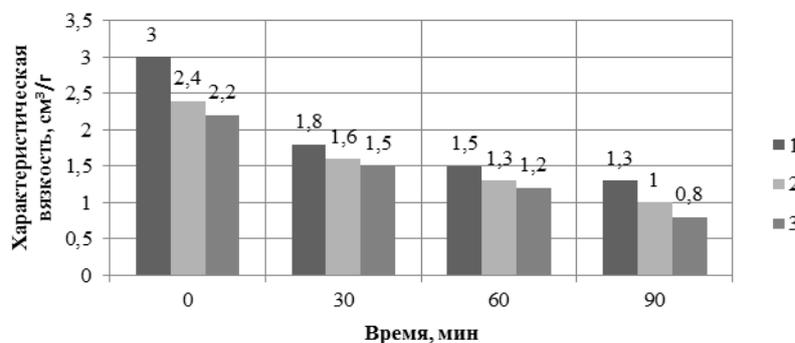
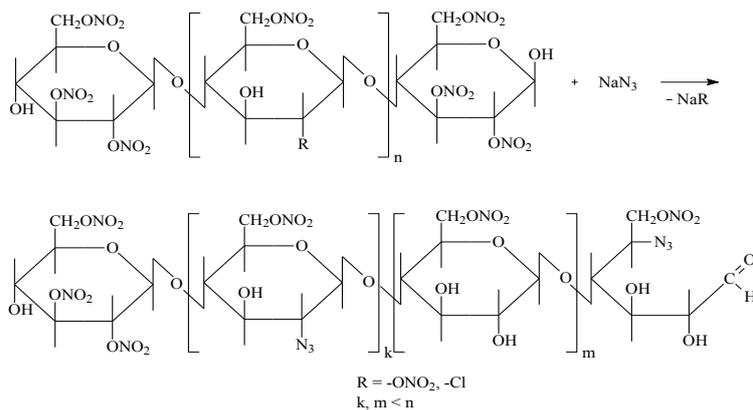


Рис. 3. Характеристическая вязкость растворов продуктов реакций $[C_6H_7O_2(OH)_{0,4}(ONO_2)_{2,6}]_n$ (1), $[C_6H_7O_2(OH)_{0,25}(ONO_2)_{2,45}Cl_{0,30}]_n$ (2), $[C_6H_7O_2(OH)_{0,19}(ONO_2)_{2,15}Cl_{0,66}]_n$ (3) с азидом натрия

Молекулярно-массовые характеристики азидонитратов целлюлозы и исходных полимеров (в полистирольном эквиваленте)

№ п/п	Эмпирическая формула элементарного звена	\bar{M}_n , Да	\bar{M}_w , Да	\bar{M}_z , Да	\bar{M}_w/\bar{M}_n
1	$C_6H_7O_2(OH)_{0,4}(ONO_2)_{2,6}$	15700	128300	1030000	8.16
2	$C_6H_7O_2(OH)_{0,25}(ONO_2)_{2,45}Cl_{0,30}$	6200	22600	152000	3.64
3	$C_6H_7O_2(OH)_{0,19}(ONO_2)_{2,15}Cl_{0,66}$	5700	18900	120000	3.32
4	$C_6H_7O_2(OH)_{1,42}(ONO_2)_{0,64}(N_3)_{0,97}$	1000	2200	40800	2.21
5	$C_6H_7O_2(OH)_{1,35}(ONO_2)_{0,62}(N_3)_{1,06}$	900	2100	31600	2.33
6	$C_6H_7O_2(OH)_{1,17}(ONO_2)_{0,59}(N_3)_{1,28}$	900	1900	30100	2.11

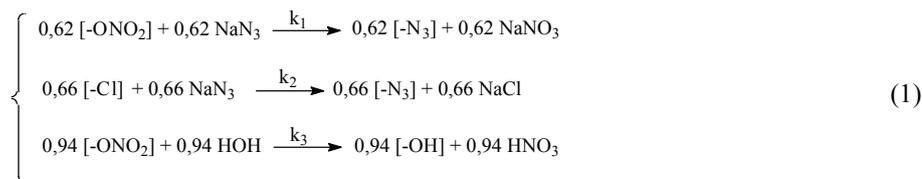
На основании полученных данных и квантово-химических расчетов были выявлены преимущественные направления реакции между NaN_3 и рассматриваемыми полимерами, а также предложена следующая схема химического взаимодействия:



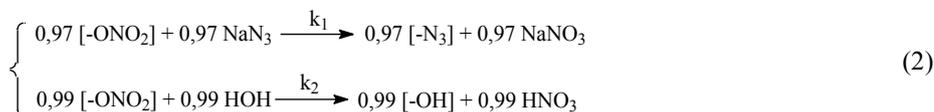
Хлорированный НЦ, так же как и пироксилин, в реакции с азидом натрия претерпевает превращения по нескольким реакционным центрам, причем все они протекают одновременно по всей длине полимерной цепи. Атака нуклеофилом атомов углерода положений C₍₂₎ и C₍₃₎ приводит к замещению функциональных групп на азидогруппу. Помимо этого, происходит раскрытие глюкопиранозного кольца как результат нуклеофильной атаки углерода C₍₅₎. Параллельно с этим разрываются β-гликозидные связи, приводящие к деполимеризации, а часть нитратных групп гидролизуется.

Азидирование хлорированного НЦ протекает с большей скоростью, и продукты имеют большее содержание азидогрупп, что объясняется вкладом двух факторов. Во-первых, нуклеофильное замещение по галогену протекает быстрее, чем по нитратной группе, ввиду того что хлор является более хорошим нуклеофугом. Во-вторых, параллельно с реакцией азидирования по углероду связи С-Cl происходит также замещение оставшихся нитратных групп на азидогруппу, поскольку нуклеофил может атаковать оба центра. Поэтому в составе продуктов со временем содержание хлора снижается до нуля, что установлено элементарным анализом, и процесс азидирования на этом не останавливается, а продолжает идти по нитратным группам.

Предполагаемый механизм реакции между полимером и азидом натрия был подтвержден математической моделью процесса. Опираясь на достигнутый уровень знаний о природе и механизме химических превращений эфиров целлюлозы, а также на основании квантово-химических расчетов была сформулирована гипотеза о механизмах азидирования НЦ и хлорнитрата целлюлозы. Существенное их различие заключается в том, что нуклеофильное замещение ХНЦ протекает и по нитратным группам, и по хлору, поэтому оно описывается тремя уравнениями реакции:



в то время как реакция азид натрия с НЦ – двумя:



Математические модели кинетики данных систем реакций представляют собой системы дифференциальных уравнений для степеней полноты реакций:

– для взаимодействия НЦ с азидом натрия

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx_1}{dt} = k_1 \cdot (C_a - 0,97x_1 - 0,99x_2)^{0,97} \cdot (C_c - 0,97x_1)^{0,97} \\ \frac{dx_2}{dt} = k_2 \cdot (C_a - 0,97x_1 - 0,99x_2) \cdot (C_b - 0,99x_2) \end{array} \right. \quad (3)$$

– для системы (1), характеризующей азидирование хлорнитрата целлюлозы

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = k_1 \cdot (C_a - 0,62x_1 - 0,94x_3) \cdot (C_b - 0,62x_1 - 0,66x_2) \\ \frac{dx_2}{dt} = k_2 \cdot (C_b - 0,62x_1 - 0,66x_2) \cdot (C_c - 0,66x_2) \\ \frac{dx_3}{dt} = k_3 \cdot (C_a - 0,62x_1 - 0,94x_3) \cdot (C_d - 0,94x_3) \end{cases} \quad (4)$$

где C_a – концентрация $[-ONO_2]$, моль/л; C_b – концентрация $[NaN_3]$, моль/л; C_c – концентрация $[H_2O]$, моль/л; C_d – концентрация $[-Cl]$, моль/л; x_1, x_2, x_3 – степени полноты реакции.

Таким образом, связь между концентрациями веществ и степенями полноты найдена в виде линейных соотношений. Система дифференциальных уравнений кинетики была решена методом Эйлера и были получены кинетические кривые реагирующих веществ (рис. 4, рис. 5). Расчетные зависимости концентраций реагирующих веществ от времени для реакции НЦ с азидом натрия хорошо аппроксимируют экспериментальные кинетические кривые (рис. 4), что подтверждается критерием адекватности полученной модели $S=0.002$. Система уравнений (4), имеющая, в свою очередь, критерий адекватности, равный 0.071, тем не менее дает крайне приблизительные расчетные кинетические кривые (рис. 5). Особенно значительно расхождение значений изменения концентрации азидов. Данное явление можно объяснить неточностью отражения изменения концентраций реагирующих веществ системой реакций (1), которая не учитывает того факта, что весь хлор замещается на азидогруппу уже к 60 минуте реакции.

На основании совокупного анализа результатов физико-химических методов исследования установлены структуры образующихся в результате взаимодействия НЦ и ХНЦ с азидом натрия продуктов, характеризующихся новыми свойствами. Составлена схема преимущественных путей реакции. Химическое взаимодействие протекает по нескольким одновременно идущим направлениям: замещение нитратных групп на фрагмент азидов и их гидролиз, разрыв полимерных цепей по β -гликозидной связи, раскрытие цикла глюкопиранозы с присоединением к образовавшимся свободным связям азидогруппы. Использование для модификации хлорированного нитроэфира целлюлозы позволяет получить продукты с большей степенью замещения, при этом скорость реакции азидирования хлорированного НЦ тем выше, чем больше содержание галогена.

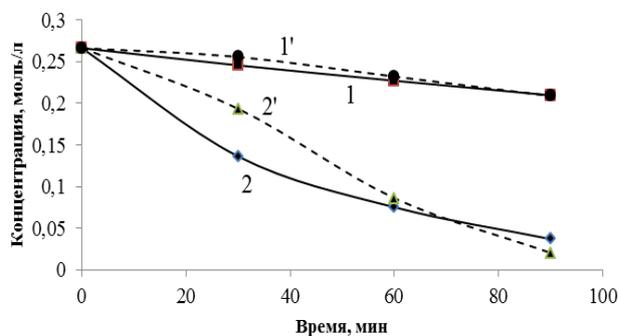


Рис. 4. Моделирование реакции НЦ с азидом натрия при $t=70$ °C: экспериментальная (1) и модельная (1') кинетические кривые расходования нитратных групп; экспериментальная (2) и модельная (2') кинетические кривые расходования азидов натрия

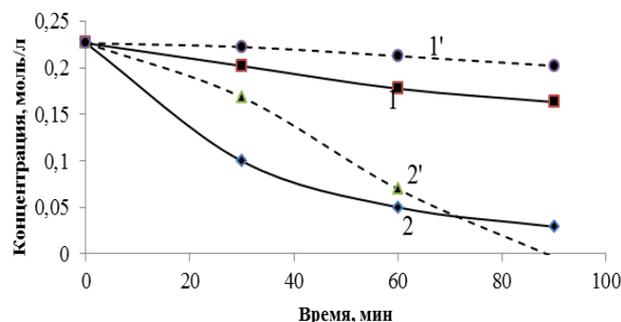


Рис. 5. Моделирование реакции $[C_6H_7O_2(OH)_{0,19}(ONO_2)_{2,15}Cl_{0,66}]_n$ с азидом натрия при $t=70$ °C: экспериментальная (1) и модельная (1') кинетические кривые расходования нитратных групп; экспериментальная (2) и модельная (2') кинетические кривые расходования азидов натрия

Характеристика продуктов взаимодействия нитратов целлюлозы с азидом натрия:

а) $C_6H_7O_2(OH)_{1,12}(ONO_2)_{1,27}(N_3)_{0,61}$ ($t=40$ °C, $\tau=90$ мин): выход 6%; $t_{разл}=177-179$ °C; характеристическая вязкость (η) 1.9. ИК-спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 691, 753, 850, 1280, 1670 ($-ONO_2$); 1070 (C-O-C); 1176–1120 (глюкопиранозное кольцо); 1382, 1427 ($-CH_2-$); 2135 ($-N=N=N$); 3200–3600 ($-OH$). Найдено, %: С 30.75, Н 3.50; N 18.57. $C_{6,00}H_{8,12}N_{3,10}O_{6,93}$. Вычислено, %: С 30.72; Н 3.46; N 18.52.

b) $C_6H_7O_2(OH)_{1,41}(ONO_2)_{0,86}(N_3)_{0,75}$ ($t=55\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau=90$ мин): выход 60%; $t_{\text{разл}}=175\text{--}178\text{ }^\circ\text{C}$; характеристическая вязкость (η) 1.5. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 691, 753, 850, 1280, 1655 (-ONO₂); 1070 (C-O-C); 1176–1110 (глюкопиранозное кольцо); 1380, 1430 (-CH₂-); 2125 (-N=N=N); 3200–3600 (-OH). Найдено, %: С 32.96, Н 3.89; N 19.90. $C_{6,00}H_{8,41}N_{3,11}O_{5,99}$. Вычислено, %: С 32.81; Н 3.82; N 19.84.

c) $C_6H_7O_2(OH)_{1,42}(ONO_2)_{0,64}(N_3)_{0,97}$ ($t=70\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau=90$ мин): выход 57%; $t_{\text{разл}}=175\text{--}177\text{ }^\circ\text{C}$; характеристическая вязкость (η) 1.3. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 691, 753, 850, 1280, 1650 (-ONO₂); 1070 (C-O-C); 1170–1115 (глюкопиранозное кольцо); 1380, 1430 (-CH₂-); 2150 (-N=N=N); 3200–3600 (-OH). Найдено, %: С 33.63, Н 4.12; N 23.25. $C_{6,00}H_{8,42}N_{3,55}O_{5,34}$. Вычислено, %: С 33.48; Н 3.90; N 23.11.

Характеристика продуктов взаимодействия хлорнитрата целлюлозы общей формулы $C_6H_7O_2(OH)_{0,25}(ONO_2)_{2,45}Cl_{0,30}$ с азидом натрия:

d) $C_6H_7O_2(OH)_{1,1}(ONO_2)_{1,22}(N_3)_{0,68}$ ($t=40\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau=90$ мин): выход 59%; $t_{\text{разл}}=176\text{--}179\text{ }^\circ\text{C}$; характеристическая вязкость (η) 1.7. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 700, 750, 850, 1280, 1670 (-ONO₂); 1070 (C-O-C); 1170–1100 (глюкопиранозное кольцо); 1381, 1427 (-CH₂-); 2144 (-N=N=N); 3200–3600 (-OH). Найдено, %: С 30.69, Н 3.52; N 19.62; Cl 0.00. $C_{6,00}H_{8,10}N_{3,26}O_{6,76}Cl_{0,00}$. Вычислено, %: С 30.78; Н 3.46; N 19.51; Cl 0.00.

e) $C_6H_7O_2(OH)_{1,38}(ONO_2)_{0,76}(N_3)_{0,87}$ ($t=55\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau=90$ мин): выход 55%; $t_{\text{разл}}=175\text{--}177\text{ }^\circ\text{C}$; характеристическая вязкость (η) 1.3. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 690, 755, 850, 1280, 1655 (-ONO₂); 1070 (C-O-C); 1176–1110 (глюкопиранозное кольцо); 1376, 1425 (-CH₂-); 2133 (-N=N=N); 3200–3600 (-OH). Найдено, %: С 33.17, Н 3.80; N 21.55; Cl 0.00. $C_{6,00}H_{8,38}N_{3,37}O_{5,66}Cl_{0,00}$. Вычислено, %: С 33.01; Н 3.84; N 21.63; Cl 0.00.

f) $C_6H_7O_2(OH)_{1,35}(ONO_2)_{0,62}(N_3)_{1,06}$ ($t=70\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau=90$ мин): выход 50%; $t_{\text{разл}}=175\text{--}176\text{ }^\circ\text{C}$; характеристическая вязкость (η) 1.0. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 690, 750, 850, 1280, 1650 (-ONO₂); 1070 (C-O-C); 1170–1100 (глюкопиранозное кольцо); 1380, 1430 (-CH₂-); 2144 (-N=N=N); 3200–3600 (-OH). Найдено, %: С 33.29, Н 3.96; N 24.45; Cl 0.00. $C_{6,00}H_{8,35}N_{3,80}O_{5,21}Cl_{0,00}$. Вычислено, %: С 33.19; Н 3.85; N 24.53; Cl 0.00.

Характеристика продуктов взаимодействия хлорнитрата целлюлозы общей формулы $C_6H_7O_2(OH)_{0,19}(ONO_2)_{2,15}Cl_{0,66}$ с азидом натрия:

g) $C_6H_7O_2(OH)_{1,20}(ONO_2)_{0,91}(N_3)_{0,89}$ ($t=40\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau=90$ мин): выход 57%; $t_{\text{разл}}=175\text{--}178\text{ }^\circ\text{C}$; характеристическая вязкость (η) 1.3. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 700, 750, 850, 1280, 1670 (-ONO₂); 1070 (C-O-C); 1170–1100 (глюкопиранозное кольцо); 1380, 1430 (-CH₂-); 2130 (-N=N=N); 3200–3600 (-OH). Найдено, %: С 31.86, Н 3.74; N 22.27; Cl 0.00. $C_{6,00}H_{8,20}N_{3,58}O_{5,93}Cl_{0,00}$. Вычислено, %: С 31.97; Н 3.64; N 22.26; Cl 0.00.

h) $C_6H_7O_2(OH)_{1,13}(ONO_2)_{0,70}(N_3)_{1,19}$ ($t=55\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau=90$ мин): выход 50%; $t_{\text{разл}}=175\text{--}176\text{ }^\circ\text{C}$; характеристическая вязкость (η) 1.2. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 690, 750, 850, 1280, 1655 (-ONO₂); 1070 (C-O-C); 1170–1110 (глюкопиранозное кольцо); 1375, 1425 (-CH₂-); 2138 (-N=N=N); 3200–3600 (-OH). Найдено, %: С 32.36, Н 3.73; N 26.79; Cl 0.00. $C_{6,00}H_{8,13}N_{4,27}O_{5,23}Cl_{0,00}$. Вычислено, %: С 32.20; Н 3.64; N 26.74; Cl 0.00.

i) $C_6H_7O_2(OH)_{1,17}(ONO_2)_{0,59}(N_3)_{1,28}$ ($t=70\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau=90$ мин): выход 47%; $t_{\text{разл}}=175\text{ }^\circ\text{C}$; характеристическая вязкость (η) 0.8. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 690, 750, 850, 1280, 1650 (-ONO₂); 1070 (C-O-C); 1170–1100 (глюкопиранозное кольцо); 1380, 1430 (-CH₂-); 2150 (-N=N=N); 3200–3600 (-OH). ЯМР ¹H спектр (TMC, (CD₃)₂SO), δ , м.д.: 5.85 (²H), 5.12 (²H), 4.80 (⁶H), 4.15 (¹H), 3.76–3.82 (-OH), 4.42 (H-C-N₃). ЯМР ¹³C спектр (TMC, (CD₃)₂SO), δ , м.д.: 99.40, 104.58–105.49 (C₁), 84.57 (C₂), 79.74 (C₃), 78.66 (C₄), 76.63 (C₅), 71,13 (C₆) – углероды в глюкопиранозном кольце; 62.81 (C-N₃). Найдено, %: С 32.63, Н 3.44; N 28.13; Cl 0.00. $C_{6,00}H_{8,17}N_{4,43}O_{4,94}Cl_{0,00}$. Вычислено, %: С 32.55; Н 3.69; N 28.03; Cl 0.00.

Список литературы

1. Роговин З.А., Шорыгина Н.Н. Химия целлюлозы и ее спутников. М.: Государственное научное издательство химической литературы, 1953. 680 с.
2. Панченко О.А., Титова О.И. Проблемы и достижения при получении нитратов целлюлозы // Химия растительного сырья. 2005. №3. С. 85–88.
3. Романова С.М., Мадякина А.М., Сабирова Д.И., Хузеев М.В. Химическая модификация азотнокислых эфиров целлюлозы (обзор) // Химия растительного сырья. 2017. №2. С. 19–34. DOI: 10.14258/jcprm.2017021562.
4. Urban P.G. Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards. Elsevier Ltd, 2017. P. 1192.
5. Чайкина Е.А., Гальбрайт Л.С., Роговин З.А. Исследование сравнительной реакционной способности тозилowych и азотнокислых эфиров целлюлозы в реакциях нуклеофильного замещения с аминобензойными кислотами // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 1967. Т. 9. С. 151–155.
6. Ермоленко В.Н. Получение сложных эфиров целлюлозы с алифатическими аминокислотами: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Барнаул, 2011. 18 с.

7. Verhoeven M.L.P.M. Cellulose nitrate as a biocompatible support to immobilize proteins and ligands for hemoperfusion: proefschrift doctor a an de Technische Universiteit Eindhoven. Helmond, 1988. 135 p. DOI: 10.6100/IR291318.
8. Kaila E. // Paper and Timber. 1958. N6. P. 339.
9. Scherer P.C., Feild J. Preparation of a cellulose amine // Rayon Textile Monthly. 1941. Vol. 22. Pp. 605–607.
10. Hayward J., Purves C.B. The action of Hydroxylamine on methyl alpha- and beta-D-Glycopiranoside tetranitrate in pyridine // Canad. J. Chem. 1954. Vol. 32. Pp. 19–30.
11. Segall G.H., Purves C.B. The chemistry and properties of D-glycopiranoside tetranitrate // Canad. J. Chem. 1952. Vol. 30. Pp. 860–871.
12. Патент №2157817 (РФ). Сложные смешанные азотнокислые эфиры целлюлозы с капролактамными группами и способ их получения / Н.П. Логинов, С.Н. Логинова. 2000.
13. Patent 1656110A2 (EP). Cosmetic composition comprising a cellulose or a liposoluble modified cellulose derivative / J. Mondet, X. Blin, I. Rodrigues, P. Arnaud. 2003.
14. Патент №2555903 (РФ). Смешанные азотнокислые эфиры целлюлозы, содержащие сульфаниламидные группы, в качестве компонента состава лакокрасочных покрытий и способ их получения / В.И. Трескова, С.М. Романова. 2003.
15. Чапышев С.В. Селективные реакции азидных групп, синтез и свойства высокоспиновых нитренов: автореф. дисс. ... док. хим. наук. Москва, 2004. 38 с.
16. Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Углубленный курс для университетов и химических вузов: пер. с англ. М.: Мир, 1987. Т. 2. 504 с.
17. Brase S., Gil C., Knepper K., Zimmerman V. Organic Azides: An Exploding Diversity of a Unique Class of Compounds // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. Vol. 44. Pp. 5188–5240. DOI: 10.1002/anie.200400657.
18. Дементьева Д.И. Нитраты целлюлозы: практикум для студентов специальности 251200 по курсу «Физика и химия полимеров. Технология эфиров целлюлозы». Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2001. 27 с.

Поступила в редакцию 16 января 2020 г.

Принята к публикации 1 марта 2020 г.

Для цитирования: Романова С.М., Сабирова Д.И., Шулаев М.В. Синтез азидонитратов целлюлозы // Химия растительного сырья. 2020. №3. С. 25–33. DOI: 10.14258/jcrpm.2020037294.

Romanova S.M., Sabirova D.I.*, Shulayev M.V. SYNTHESIS OF AZIDOCCELLULOSE NITRATES
Kazan National Research Technological University, ul. Karla Marksa, 68, Kazan, 420015 (Russia),
e-mail: Dinka-sab@mail.ru

A synthesis method of azidocellulose nitrate by chemical interaction between cellulose nitrates or chlorocellulose nitrates with various degree of chlorination with sodium azide in a medium of dimethylsulfoxide and with heating in the temperature range 40–70 °C is proposed. The chemical composition, structure and properties of the obtained compounds are determined on the basis of combination of physico-chemical methods of analysis: IR, ¹H NMR and ¹³C NMR spectroscopy; elemental analysis; gel permeation chromatography; viscometry; thermogravimetric analysis; differential scanning calorimetry; thermal polarization microscopy. The main directions of the chemical interaction between polymers and sodium azide were predicted by quantum-chemical methods using the Gaussian 09 software. The reaction mechanism was confirmed by a mathematical model of kinetics. The scheme of the preferred simultaneously going reaction directions has been composed, which includes substitution of nitrate groups by the azide fragment; rupture of polymer chains by β-glycosidic bond leading to depolymerization; opening of the glucopyranose cycle with addition of the azidogroup to the formed free bonds. Use of the chlorocellulose nitrate for the azidation allows to get products with a higher degree of substitution by azidogroups, and the rate of azidation of chlorocellulose nitrate depends on halogen content directly.

Keywords: polymer processing, cellulose nitrate, azidation, nucleophilic substitution, chemical modification.

References

1. Rogovin Z.A., Shorygina N.N. *Khimiya tsellyulozy i yeye sputnikov*. [Chemistry of cellulose and its companions]. Moscow, 1953, 680 p. (in Russ.).
2. Panchenko O.A., Titova O.I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2005, no. 3, pp. 85–88. (in Russ.).
3. Romanova S.M., Madyakina A.M., Sabirova D.I., Khuzeev M.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2017, no. 2, pp. 19–34. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2017021562.
4. Urban P.G. *Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards*, Elsevier Ltd, 2017, p. 1192.
5. Chaykina Ye.A., Gal'braykh L.S., Rogovin Z.A. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Ser. B*, 1967, vol. 9, pp. 151–155. (in Russ.).
6. Yermolenko V.N. *Polucheniye slozhnykh efirov tsellyulozy s alifatcheskimi aminokislotami: avtoref. dis. ... kand. khim. nauk*. [Obtaining esters of cellulose with aliphatic amino acids: author. dis. ... Cand. chem. sciences]. Barnaul, 2011, 18 p. (in Russ.).
7. Verhoeven M.L.P.M. *Cellulose nitrate as a biocompatible support to immobilize proteins and ligands for hemoperfusion: proefschrift doctor a an de Technische Universiteit Eindhoven*, Helmond, 1988, 135 p. DOI: 10.6100/IR291318.
8. Kaila E. *Paper and Timber*, 1958, no. 6, p. 339.
9. Scherer P.C., Feild J. *Rayon Textile Monthly*, 1941, vol. 22, pp. 605–607.
10. Hayward J., Purves C.B. *Canad. J. Chem.*, 1954, vol. 32, pp. 19–30.
11. Segall G.H., Purves C.B. *Canad. J. Chem.*, 1952, vol. 30, pp. 860–871.
12. Patent 2157817 (RU). 2000. (in Russ.).
13. Patent 1656110A2 (EP). 2003.
14. Patent 2555903 (RU). 2003. (in Russ.).
15. Chapyshev S.V. *Selektivnyye reaktsii azidnykh grupp, sintez i svoystva vysokospinovykh nitrenov: avtoref. diss. ... dok. khim. nauk*. [Selective reactions of azide groups, synthesis and properties of high-spin nitrenes: author. diss. ... doc. chem. sciences]. Moscow, 2004, 38 p. (in Russ.).
16. March J. *Organicheskaya khimiya. Reaktsii, mekhanizmy i struktura. Uglublennyy kurs dlya universitetov i khimicheskikh vuzov*. [Organic chemistry. Reactions, mechanisms and structure. Advanced course for universities and chemistry universities]. Moscow, 1987, vol. 2, 504 p. (in Russ.).
17. Brase S., Gil C., Knepper K., Zimmerman V. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, vol. 44, pp. 5188–5240. DOI: 10.1002/anie.200400657.
18. Dement'yeva D.I. *Nitraty tsellyulozy: praktikum dlya studentov spetsial'nosti 251200 po kursu «Fizika i khimiya polimerov. Tekhnologiya efirov tsellyulozy»*. [Cellulose nitrates: workshop for students of specialty 251200 on the course «Physics and chemistry of polymers. Cellulose Ether Technology»]. Biysk, 2001, 27 p. (in Russ.).

Received January 16, 2020

Accepted March 1, 2020

For citing: Romanova S.M., Sabirova D.I., Shulayev M.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 3, pp. 25–33. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2020037294.

* Corresponding author.

