

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ТИОНИЛХЛОРИДОМ

*Ключевые слова:* нитрат целлюлозы; тионилхлорид.

*Изучено взаимодействие нитрата целлюлозы с тионилхлоридом. На основании физико-химических исследований и квантово-химических расчетов были установлены наиболее вероятные пути протекания химической реакции.*

*Key words:* nitrates of cellulose; thionyl chloride.

*Studied in the paper is the interaction cellulose nitrates with thionyl chloride. By means of chemico-physical investigation and quantum-chemical calculations were established there have been found the most probable reaction routes.*

### Введение

Нитраты целлюлозы широко применяются в оборонной, химической и других отраслях промышленности для производства порохов, различных видов топлив, лаков, красок, пленок. В последние годы истекли сроки хранения десятков тонн порохов, содержащихся в снятых с вооружения боеприпасах, и проблема их утилизации стала неотложной. В настоящее время взрывчатые вещества и пороха сжигают, но это причиняет большой вред окружающей среде. Именно поэтому в последние годы большое внимание уделяется утилизации нитратцеллюлозных порохов путем их физической и химической переработки. Нитратцеллюлозные пороха перерабатывают в лаки, клеи, эмали, линолеум, влагостойкие и антикоррозийные покрытия и др.

Получению новых производных нитратов целлюлозы посвящено немало работ [1-6]. Особый интерес представляют реакции получения галоидпроизводных нитратов целлюлозы, так как атомы галогенов, являясь подвижными, могут замещаться в дальнейшем под действием различных нуклеофилов и открывать путь к синтезу новых производных.

Целью данной работы являлось изучение взаимодействия нитрата целлюлозы с тионилхлоридом, который согласно литературным данным [7] используется как сильный хлорирующий агент по гидроксильным группам в среде катализатора диметилформамида, и сопоставление полученных результатов с данными квантово-химических расчетов. Для этого был проведен лабораторный эксперимент и квантово-химические расчеты с использованием программы Gaussian 03 [8,9]. Расчеты зарядов по Малликену выполнены с применением двух методов: метода функционала плотности (DFT) в DNP базе с помощью BLYP гибридной функции и полуэмпирического метода квантовой химии AM1.

Электрофильные или нуклеофильные свойства молекулы определяются по знаку LUMO (значение энергии нижней вакантной орбитали). Если значение энергии LUMO отрицательное, то реагент является электрофилом, если положительное – нуклеофилом. Если же абсолютное значение энергии LUMO стремится к нулю, то данный реагент можно отнести как к нуклеофилу, так и к электрофилу.

Для НЦ это значение  $-0,113$  eV. Максимально отрицательные заряды на атоме кислорода в молекуле НЦ свидетельствуют о наиболее вероятном направлении прохождения электрофильной атаки, максимально положительные заряды на атомах углерода и азота, соответственно нуклеофильной атаки.

Так как тионилхлорид нуклеофильный агент, рассмотрены положительные заряды на атомах в нитрате целлюлозы. В результате взаимодействия НЦ с веществами нуклеофильного характера согласно квантово-химическим расчетам наиболее вероятна атака нуклеофилом в положении  $C_2$ , приводящая к замещению нитратных групп. Затем атаке нуклеофилом должны подвергаться углеродные атомы  $C_1$  и  $C_4$ , приводящей к деполимеризации макромолекул НЦ и раскрытию глюкопиранозного кольца. Следующим атаке подвергается углерод положений  $C_3$ , приводящей к замещению гидроксильной группы.

В настоящей работе в качестве исходного полимера, подлежащего химической модификации в работе, использовали НЦ со степенью замещения нитратных групп 2,54 с эмпирической формулой  $C_6H_7O_2(OH)_{0,46}(ONO_2)_{2,54}$  (содержание азота  $N=12,87\%$ ).

Химическое превращение НЦ осуществлялось в среде диметилформамида, который хорошо растворяет нитрат целлюлозы и является наиболее активным катализатором реакции хлорирования при использовании в качестве хлорирующего агента тионилхлорид. При его взаимодействии с тионилхлоридом образуется эффективный реагент – диметилформамидный хлорид [10].

Реакцию проводили при температуре  $50^\circ C$ , так как ниже данной температуры реакция не протекает и различном времени выдержки (от 1 до 7 часов).

В результате реакции выделены твердые продукты в виде мелкодисперсного порошка белого цвета хорошо растворимые в ацетоне, этаноле, этилацетате и др.

На основании физико-химических методов анализа и экспериментально определенных значений содержания углерода, водорода, азота, и хлора, были рассчитаны эмпирические формулы модификатов. Для изучения молекулярной структуры и

свойств химически модифицированных продуктов применяли методы ИК-спектроскопии, ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии, термической поляризационной микроскопии, вискозиметрический анализ.

ИК-спектры синтезированных соединений содержат полосы поглощения, характерные для нитратов целлюлозы ( $\text{cm}^{-1}$ ): 840, 1250, 1660 - нитратной группы; ряд полос в интервале 1060-1160 глюкопиранозного кольца; 1070 - простой эфирной связи; 2930, 2980 - связи  $\text{C-H}$  в метиленовой группировке, в области 3500-3800  $\text{cm}^{-1}$  для всех продуктов полоса поглощения гидроксила. Кроме того спектры модификатов содержат полосы поглощения, характеризующие валентные и деформационные колебания функциональных групп содержащихся в модифицирующем агенте ( $\text{cm}^{-1}$ ): 656, 712 - соответствующие колебаниям связи  $\text{C-Cl}$ . Полученные данные свидетельствуют о частичном химическом замещении гидроксильных групп на хлор [11].

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов согласуются с предлагаемой формулой производного НЦ, содержащего атомы галогена. Если исходный НЦ имеет сигналы, соответствующие протонам глюкопиранозного кольца (м. д.): 4,1 ( $^1\text{H}$ ), 4,8 ( $^6\text{H}$ ), 5,15 ( $^{2,4}\text{H}$ ), 5,75 ( $^3\text{H}$ ), то в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  продуктов реакции помимо сигналов, соответствующих протонам исходного азотнокислого эфира целлюлозы, присутствует сигнал 6,25 и 6,09, принадлежащий протону  $\text{H-CCl}$  [12].

При взаимодействии НЦ ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{0,46}(\text{ONO}_2)_{2,54}$ ) с тионилхлоридом при температуре 50 °С в полимере происходило уменьшение количества гидроксильных групп (с 0,46 до 0,28), так как увеличивалась степень замещения на галоген. У модификата, полученного в ходе одночасовой реакции степень замещения хлора составила 0,085 ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{0,425}(\text{ONO}_2)_{2,49}(\text{Cl})_{0,085}$ ), при максимальной выдержке 7 часов - 0,26 ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{0,28}(\text{ONO}_2)_{2,46}(\text{Cl})_{0,26}$ ).

Для того, чтобы судить о молекулярной массе полимера достаточно сравнить характеристическую вязкость у исходной НЦ и модификата НЦ. Данные вискозиметрического анализа показали, что вязкость модификатов НЦ, растворенных в ацетоне, снижается по сравнению с исходной НЦ. Следовательно, можно сделать вывод о частичной деполимеризации цепи макромолекул полимера с присоединением радикалов хлора по концам полимерной цепи (причем интенсивность процесса находится в зависимости от продолжительности). Чем больше время выдержки, тем ниже вязкость ацетоновых растворов модификатов.

По данным элементного анализа содержание хлора в образце с шестичасовой и максимальной семичасовой выдержкой отличается незначительно (3,21 и 3,44 % соответственно). Возможно, это обусловлено стерическими препятствиями и пространственной недоступностью гидроксильных групп.

На основании данных исследования молекулярных характеристик и элементного анализа были предложены основные направления химического превращения НЦ, а именно: замещение гидроксильных групп на радикал  $-\text{Cl}$ ; деполимеризация цепи

макромолекул полимера; гидролиз нитратных групп; раскрытие глюкопиранозного цикла.

В целом данные квантово-химических расчетов совпадают с данными эксперимента, с тем отличием, что реакция первоначально идет по гидроксильным группам, а не нитратным. К тому же, как было сказано выше, согласно литературным данным, реакция хлорирования идет по гидроксильным группам.

Представленные в работе результаты свидетельствуют о возможности химической модификации НЦ тионилхлоридом и получении галогенпроизводных. При целенаправленном изменении условий реакции, возможно, получить полимеры с различными характеристиками для использования в составе эмалей, лаков и других конверсионных полимерных композиций, а также в виде полупродукта для синтеза новых производных НЦ.

## Литература

1. Азимов Ю.И. Утилизация порохов и технологии для пороходелия, снижающие техногенную нагрузку на естественную среду / Ю.И. Азимов [и др.] // Экономика и экология вторичных ресурсов: статьи и тезисы докладов Международной научно-практической конференции. - Казань, 1999. - С. 213.
2. Сарыбаева Р.И. Химия азотнокислых эфиров целлюлозы / Р.И. Сарыбаева, Л.С. Щелохова. - Фрунзе: Илим, 1985. - 164 с.
3. Романова С.М. Химическая модификация азотнокислых эфиров целлюлозы производными гидразина / С.М. Романова, А.М. Мухетдинова, С.В. Фридланд // Вестник КТУ. - 2010. - № 9. - С. 124-130.
4. Романова С.М. Химическая модификация азотнокислых эфиров целлюлозы несимметричным диметилгидразином / С.М. Романова, С.В. Фридланд // Вестник Башкирского университета. - 2011. - Т. 16. - № 4. - С. 1187-1190.
5. Романова С.М. Модифицирование азотнокислых эфиров целлюлозы несимметричным диметилгидразином и его гидразидами / С.М. Романова, А.М. Мадякина, Л.А. Фатыхова, С.В. Фридланд // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2012. - Т. 55. - № 3. - С. 68-73.
6. Романова С.М. Реакции взаимодействия нитрата целлюлозы со спиртами / С.М. Романова, А.М. Мухетдинова, Л.А. Фатыхова, С.В. Фридланд // Вестник КТУ. - 2011. - № 12. - С. 44-50.
7. Общие методы получения органических галогенидов [Электронный ресурс]. - Режим доступа: [http://fptl.ru/files/ophs\\_bav/Galogenirovanie.pdf](http://fptl.ru/files/ophs_bav/Galogenirovanie.pdf), свободный.
8. Романова С.М. Установление вероятных механизмов реакции взаимодействия нитратов целлюлозы с ангидридами карбоновых кислот / С.М. Романова, А.М. Мухетдинова, С.В. Фридланд // Сборник материалов V школы-семинара «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» г. Иваново. 2011, С. 47.
9. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y.,

Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian 03, Revision B.04. Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2003.

10. Эндоэдральные фуллерены. Галогенирование алканов [Электронный ресурс]. - Режим доступа: [http://otherreferats.allbest.ru/chemistry/00150957\\_1.html](http://otherreferats.allbest.ru/chemistry/00150957_1.html), свободный.

11. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. - М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. - 592 с.

12. Робертс Д. Ядерный магнитный резонанс. Применение в органической химии / Д. Робертс. - М.: Изд-во иностранной литературы, 1961. - 138 с.

---

© С. М. Романова – к.х.н., доцент кафедры инженерной экологии КНИТУ; А. М. Мадякина – аспирант той же кафедры; С. В. Фридланд – д.х.н., профессор той же кафедры, [fridland@kstu.ru](mailto:fridland@kstu.ru).