

С. М. Романова, Р. З. Гильманов, В. И. Трескова,
О. Т. Шипина

ПУТИ РЕКУПЕРАЦИИ УСТАРЕВШИХ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ СОЛЯМИ ПИРИДИНА

Ключевые слова: нитрат целлюлозы; нуклеофил; соли пиридина; замещение нитратных групп; квантово-химический расчет.

Изучено взаимодействие нитрата целлюлозы с 2-амино-5-бромпиридином. В результате квантово-химических расчетов и физико-химических исследований были установлены наиболее вероятные процессы протекания химической реакции, а именно замещение нитратных групп радикалом аминобромпиридина, раскрытие цикла глюкопиранозы с присоединением по образовавшимся свободным связям фрагмента молекулы аминобромпиридина и частичный гидролиз нитратных групп.

Keywords: cellulose nitrate, nucleophile, salts of pyridine substitution of nitrate groups, the quantum-chemical calculation.

The interaction of cellulose nitrate with 2-amino-5-bromopyridine. As a result of the quantum-chemical calculations and physico-chemical studies have been established the most probable process of the chemical reaction, namely the replacement of the nitrate radical groups aminobrompyridina, glucopyranose ring opening of accession formed by loose coupling moiety aminobrompyridina and partial hydrolysis of nitrate groups.

Государственные соглашения по разоружению обязывают Правительство Российской Федерации уделять особое внимание проблемам сокращения численного состава армий, утилизации накопленных и устаревших боеприпасов и военной техники. Актуальность проблемы утилизации боеприпасов обусловлена следующими объективными причинами: программа конверсии предписывает выполнять значительное сокращение запасов вооружений и, в частности, боеприпасов к системам стрелкового и артиллерийского вооружения; боеприпасы имеют гарантийный срок хранения, за пределами которого они утрачивают свои качественные характеристики, становятся опасными в использовании, обращении и хранении; создание новых, модернизация и одновременное снятие с вооружения непригодных к использованию образцов стрелкового оружия приводит к появлению значительных накоплений неостребованных боеприпасов, что вызывает появление проблем экономического, политического характера и создаёт опасность экологических катастроф [1].

В настоящее время боеприпасы и пороховые заряды с истекшим сроком хранения утилизируются следующими основными методами: уничтожение путем подрыва или затопления; сжигание в специализированных печах, с последующей экологической очисткой отходов; разделка на составляющие компоненты, с обеспечением мер безопасности [2, 3, 4, 5]. Очевидно, что первые два метода являются, особенно, невыгодными как с экономической, так и экологической точек зрения, так как приводят к полной потере ингредиентов боеприпасов и, как следствие, вторичных ресурсов широкого назначения. Рациональным подходом при решении проблемы является развернутое использование третьего метода из указанных выше, предполагающего комплексное получение нитрата целлюлозы, черных и цветных металлов и других сырьевых материалов [6].

Задачей исследования явилась разработка экологически безопасного и экономически выгодного метода утилизации устаревших нитрат целлюлозных порохов путем их химической модификации

солями пиридина. Научный интерес к химии гетероциклических соединений, к которым относятся аминопроизводные пиридина, определяется, прежде всего, возможностями синтеза новых соединений. Гетероциклические соединения широко распространены в живой природе и играют важное значение в химии природных соединений и биохимии. Функции, выполняемые этими соединениями весьма широки — от структурообразующих полимеров (производные целлюлозы и других циклических полисахаридов) до коферментов и алкалоидов, родоначальником которых является аминопиридин. Ранее в результате взаимодействия нитратов целлюлозы с 2-аминопиридином были синтезированы сложные эфиры целлюлозы, которые показали, что основной процесс протекает по схеме нуклеофильного замещения нитратных групп НЦ на радикала аминопиридина [7].

Являясь потенциальными носителями различных видов биологической активности, азотсодержащие гетероциклические соединения очень активно используются для создания новых высокоэффективных лекарственных препаратов, причем степень их биологического воздействия в значительной степени определяется природой заместителей в атоме гетероцикла. Так, согласно исследованиям [8] введение атома брома в состав молекулы аминобромпиридина увеличивает его биологическую активность, поэтому в качестве нуклеофильного агента при модификации нитрата целлюлозы был предложен 2-амино-5-бромпиридин.

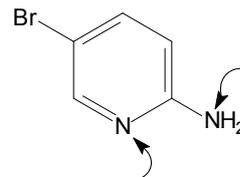


Рис. 1 — Структурная формула 2-амино-5-бромпиридина с указанием нуклеофильных центров

Гетероциклические соединения с азотом обладают высокой нуклеофильностью в ряду гете-

роциклов. Аминобромпиридин, является хорошим нуклеофильным агентом (сильное основание Льюиса) [9] и может выступать как нуклеофил по обоим атомам азота (рис. 1), т. е. атаковать электрофильные соединения, как азотом аминогруппы, так и азотом пиридинового кольца [10].

Экспериментальная часть

Методы физико-химических исследований

ИК-спектры записывались на двухлучевом спектрометре UR-20. Для исследования на инфракрасном спектрометре брали исходные реагенты и модифицированный продукт. Для этого использовали 0,02 г каждого вещества и 0,1 г KBr, которые растирали в агатовой ступке, прессовали порошок в таблетку, устанавливали в держатель и помещали в двухлучевой ИК-спектрофотометр.

ЯМР ^1H спектры записывались на спектрометре СХР-100 (Bruker), при частоте $\nu_{\text{H}}=360$ и 200 мГц. Для исследования с помощью радиоспектрометра брали исходные реагенты и модифицированный продукт. Для этого брали 0,01 г каждого вещества растирали в агатовой ступке и растворяли в растворителе - дейтерированный диметилсульфоксид (внутренний стандарт $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$), далее помещали в стеклянную ампулу диаметром около 5 мм, который заключался между полюсами сильного электромагнита.

Метод термической поляризационной микроскопии использовали для микроскопического исследования оптически анизотропных элементов, фазовых элементов и фазовых переходов – плавления и кристаллизация. Микроскопические исследования проводили при помощи поляризационного микроскопа МИН-8.

Характеристическая вязкость определяли на вискозиметре Убеллоде в ацетоне.

Общая методика проведения эксперимента

Получение полимеров. К раствору 1 г регенированного нитрата целлюлозы (НЦ) в 20 мл диметилформамида (ДМФА) добавляли растворенный в 20 мл ДМФА 2-амино-5-бромпиридин из расчета 2 моль на каждую нитратную группу полимера и перемешивали при заданной температуре (50 °С, 80 °С) от 2 до 6 часов. По окончании выдержки раствор выливали в 100 мл дистиллированной воды, выпавший твердый продукт отфильтровывали на воронке Шотта, промывали водой и сушили до постоянной массы. Высушивали полимер сначала на воздухе, затем в вакуум эксикаторе над хлористым кальцием.

Получение водорастворимых олигомеров. Из фильтрата, оставшегося после высаживания из него полимера, удаляли под вакуумом при остаточном давлении 20 мм рт. ст. растворитель и воду. Перегонку проводили до прекращения выделения жидкости. По окончании процесса из перегонной колбы извлекали коричневый маслянистый остаток, который промывали изопропиловым спиртом до твердых продуктов коричневого цвета, и высушива-

ли сначала на воздухе, затем в эксикаторе над хлоридом кальция до постоянной массы.

Характеристики полученных полимеров

При взаимодействии НЦ с 2-амино-5-бромпиридином:

а) $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{1,47}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NNHBr})_{1,02}(\text{ONO}_2)_{0,51}$ ($t_{\text{реак}}=80$ °С, $\tau_{\text{реак}}=2$ ч): выход 78 %. $t_{\text{разл}}=195-200$ °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 2968, 2922, 2870 (С-Н); 840, 1250, 1660 (-CH₂-ONO₂); 1060-1160 (валентные колебания связей глюкопиранозного кольца); 1630, 3182, 3498 (-NH); 1330 (С-NH); 670 (-C-Br). ЯМР ^1H спектр (ТМС, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$), δ , м.д.: 5,71 (^3H), 5,17 ($^{2,4}\text{H}$), 4,8 (^6H), 4,1 ($^{1,5}\text{H}$), 2,08; 1,25 (-CH₂-); 6,43 (- NH); 7,95, 8,02 (гетероатомное кольцо пиридина). Найдено, %: С 29,58; Н 2,95; N 10,32; Br 13,74. Вычислено, %: С 31,15; Н 3,89; N 12,12; Br 15,33.

б) $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{1,48}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NNHBr})_{1,06}(\text{ONO}_2)_{0,46}$ ($t_{\text{реак}}=80$ °С, $\tau_{\text{реак}}=4$ ч): выход 57 %. $t_{\text{разл}}=197-203$ °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 2968, 2922, 2870 (С-Н); 840, 1250, 1660 (-CH₂-ONO₂); 1060-1160 (валентные колебания связей глюкопиранозного кольца); 1630, 3182, 3498 (-NH); 1330 (С-NH); 670 (-C-Br). ЯМР ^1H спектр (ТМС, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$), δ , м.д.: 5,71 (^3H), 5,17 ($^{2,4}\text{H}$), 4,8 (^6H), 4,1 ($^{1,5}\text{H}$), 2,08; 1,25 (-CH₂-); 6,43 (- NH); 7,95, 8,02 (гетероатомное кольцо пиридина). Найдено, %: С 35,50; Н 3,31; N 11,49; Br 15,40. Вычислено, %: С 51,09; Н 5,02; N 14,57; Br 15,33.

в) $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{1,50}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NNHBr})_{1,12}(\text{ONO}_2)_{0,38}$ ($t_{\text{реак}}=80$ °С, $\tau_{\text{реак}}=6$ ч): выход 33 %. $t_{\text{разл}}=210-215$ °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 2968, 2922, 2870 (С-Н); 840, 1250, 1660 (-CH₂-ONO₂); 1060-1160 (валентные колебания связей глюкопиранозного кольца); 1630, 3182, 3498 (-NH); 1330 (С-NH); 670 (-C-Br). ЯМР ^1H спектр (ТМС, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$), δ , м.д.: 5,71 (^3H), 5,17 ($^{2,4}\text{H}$), 4,8 (^6H), 4,1 ($^{1,5}\text{H}$), 2,08; 1,25 (-CH₂-); 6,43 (- NH); 7,95, 8,02 (гетероатомное кольцо пиридина). Найдено, %: С 38,76; Н 3,08; N 13,08; Br 18,36. Вычислено, %: С 40,95; Н 4,46; N 13,28; Br 21,68.

г) $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{1,48}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NNHBr})_{0,98}(\text{ONO}_2)_{0,54}$ ($t_{\text{реак}}=60$ °С, $\tau_{\text{реак}}=2$ ч): выход 81 %. $t_{\text{разл}}=195-198$ °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 2968, 2922, 2870 (С-Н); 840, 1250, 1660 (-CH₂-ONO₂); 1060-1160 (валентные колебания связей глюкопиранозного кольца); 1630, 3182, 3498 (-NH); 1330 (С-NH); 670 (-C-Br). ЯМР ^1H спектр (ТМС, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$), δ , м.д.: 5,71 (^3H), 5,17 ($^{2,4}\text{H}$), 4,8 (^6H), 4,1 ($^{1,5}\text{H}$), 2,08; 1,25 (-CH₂-); 6,43 (- NH); 7,95, 8,02 (гетероатомное кольцо пиридина). Найдено, %: С 27,82; Н 2,71; N 7,64; Br 11,67. Вычислено, %: С 29,56; Н 3,05; N 8,57; Br 15,52.

д) $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{1,49}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NNHBr})_{1,01}(\text{ONO}_2)_{0,50}$ ($t_{\text{реак}}=60$ °С, $\tau_{\text{реак}}=4$ ч): выход 62 %. $t_{\text{разл}}=198-205$ °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 2968, 2922, 2870 (С-Н); 840, 1250, 1660 (-CH₂-ONO₂); 1060-1160 (валентные колебания связей глюкопиранозного кольца); 1630, 3182, 3498 (-NH); 1330 (С-NH); 670 (-C-Br). ЯМР ^1H спектр (ТМС, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$), δ , м.д.: 5,71 (^3H), 5,17 ($^{2,4}\text{H}$), 4,8 (^6H), 4,1 ($^{1,5}\text{H}$), 2,08; 1,25 (-CH₂-); 6,43 (- NH); 7,95, 8,02 (гетероатомное кольцо пиридина). Найдено, %: С 30,63; Н 2,92; N 7,82; Br 13,85. Вычислено, %: С 35,48; Н 3,89; N 9,00; Br 17,06.

е) $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{1,53}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NNHBr})_{1,08}(\text{ONO}_2)_{0,39}$ ($t_{\text{реак}}=60$ °С, $\tau_{\text{реак}}=6$ ч): выход 41 %. $t_{\text{разл}}=200-208$ °С. ИК-

спектр, ν , cm^{-1} : 2968, 2922, 2870 (C-H); 840, 1250, 1660 (-CH₂-ONO₂); 1060-1160 (валентные колебания связей глюкопиранозного кольца); 1630, 3182, 3498 (-NH); 1330 (C-NH); 670 (-C-Br). ЯМР ¹H спектр (TMC, (CD₃)₂SO), δ , м.д.: 5,71 (³H), 5,17 (^{2,4}H), 4,8 (⁶H), 4,1 (^{1,5}H), 2,08; 1,25 (-CH₂-); 6,43 (-NH); 7,95, 8,02 (гетероатомное кольцо пиридина). Найдено, %: C 35,48; H 3,68; N 8,15; Br 16,45. Вычислено, %: C 39,12; H 4,31; N 8,26; Br 19,46.

Характеристики водорастворимых соединений

а) C₆H₇O₂(OH)_{1,42}(C₅H₄NNHBr)_{1,21}(ONO₂)_{0,37} ($t_{\text{реак}}=80$ °C, $\tau_{\text{реак}}=6$ ч): выход 29 %. $t_{\text{разл}}$ 190-195 °C. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 2968, 2922, 2870 (C-H); 840, 1250, 1660 (-CH₂-ONO₂); 1060-1160 (валентные колебания связей глюкопиранозного кольца); 1630, 3182, 3498 (-NH); 1330 (C-NH); 670 (-C-Br). ЯМР ¹H спектр (TMC, (CD₃)₂SO), δ , м.д.: 5,71 (³H), 5,17 (^{2,4}H), 4,8 (⁶H), 4,1 (^{1,5}H), 2,08; 1,25 (-CH₂-); 6,43 (-NH); 7,95, 8,02 (гетероатомное кольцо пиридина). Найдено, %: C 41,53; H 5,08; N 12,15; Br 20,36. Вычислено, %: C 42,95; H 5,26; N 13,06; Br 21,68.

б) C₆H₇O₂(OH)_{1,39}(C₅H₄NNHBr)_{1,15}(ONO₂)_{0,37} ($t_{\text{реак}}=60$ °C, $\tau_{\text{реак}}=6$ ч): выход 25 %. $t_{\text{разл}}$ 190-195 °C. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 2968, 2922, 2870 (C-H); 840, 1250, 1660 (-CH₂-ONO₂); 1060-1160 (валентные колебания связей глюкопиранозного кольца); 1630, 3182, 3498 (-NH); 1330 (C-NH); 670 (-C-Br). ЯМР ¹H спектр (TMC, (CD₃)₂SO), δ , м.д.: 5,71 (³H), 5,17 (^{2,4}H), 4,8 (⁶H), 4,1 (^{1,5}H), 2,08; 1,25 (-CH₂-); 6,43 (-NH); 7,95, 8,02 (гетероатомное кольцо пиридина). Найдено, %: C 39,75; H 4,88; N 11,02; Br 19,45. Вычислено, %: C 40,02; H 5,03; N 12,98; Br 20,06.

Обсуждение результатов

Особенности химического строения макромолекул нитрата целлюлозы позволяют предположить возможность нуклеофильного замещения нитратных групп иными фрагментами, что позволяет целенаправленно изменять комплекс эксплуатационных свойств. Несомненный интерес представляют реакции нуклеофильного замещения нитратов целлюлозы с использованием низкомолекулярных нуклеофильных реагентов, например, производными аминопиридина, так как у него высокий показатель основности и наличие неподеленной электронной пары у атома азота.

Для установления наиболее вероятных направлений взаимодействия сложных азотнокислых эфиров целлюлозы с галогенпроизводным аминопиридина были проведены квантово-химические расчеты распределения электронных зарядов в молекуле нитрата целлюлозы (рис. 2) с использованием программы Gaussian 03 [11]. Расчеты зарядов по Малликену выполнены с применением двух методов: метода функционала плотности (DFT) в DNP базисе с помощью с помощью BLYP гибридной функции и полуэмпирического метода квантовой химии AM1.

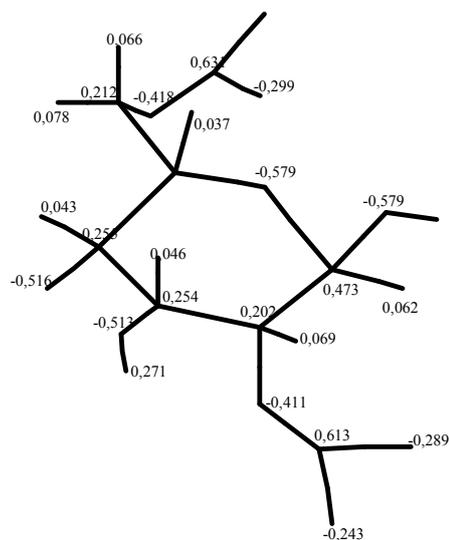


Рис. 2 – Распределение электронных зарядов атомов пиранозного кольца

Исходя из сделанных расчетов можно представить ряд наиболее вероятных направлений атак на молекуле НЦ:

- атака кислорода связи C₁ – O – C₄ приводящая к деполимеризации цепи макромолекулы НЦ;
- атака кислорода связи C₁ – O – C₅ приводящая к раскрытию глюкопиранозного кольца НЦ;
- атака углерода в положении C₃, затем C₂ в результате чего происходит замещение нитратных групп на радикал аминобромпиридина.

В качестве исходного полимера, подлежащего химической модификации, в работе использовали регенерированный из пороха нитрат целлюлозы со степенью замещения нитратных групп 2,52 и содержанием азота 12,87 %, с эмпирической формулой C₆H₇O₂(OH)_{0,48}(ONO₂)_{2,52}. Химическое превращение НЦ осуществлялось в гомогенной среде N,N-диметилформамида, который хорошо растворяет оба исходных компонента и остается индифферентным по отношению к ним.

Для интенсификации процесса реакцию проводили при температурах 50 и 80 °C, так как при низких температурах реакция не идет, а при температуре выше 80 °C происходит осмоление продукта.

В результате реакций получены как твердые полимерные продукты в виде мелкодисперсного порошка коричневого цвета, хорошо растворимые в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, ацетоне и других полярных растворителях, так и мономерные растворимые в воде соединения в виде частиц коричневого цвета.

Используя квантово-химические расчеты, экспериментально определенные значения содержания C, H, N, O в продуктах взаимодействия НЦ с 2-амино 5-бромпиридином, результаты ИК и ЯМР спектроскопии, были рассчитаны формулы эмпирического звена полимеров и олигомеров.

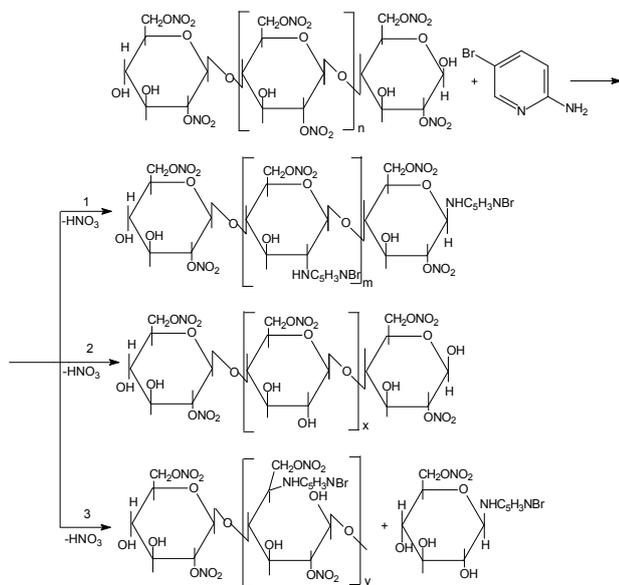


Рис. 3 - 1 – замещение нитратных групп на радикал аминокбропиридина, 2 – гидролиз нитратных групп, 3 – раскрытие глюкопиранозного кольца и деполимеризация с присоединением радикала аминокбропиридина; $m, x, y < n$

В ИК спектрах модификатов идентифицируются [12] полосы валентных колебаний ONO_2 при $840, 1280$ и 1660 см^{-1} , ряд полос колебания глюкопиранозного кольца в области $1060\text{--}1160 \text{ см}^{-1}$, которые значительно деформируются при повышении температуры реакции, что является следствием протекания процесса раскрытия пиранового кольца, при котором происходит присоединение радикала аминокбропиридина по концам цепи, простая эфирная связь 1070 см^{-1} . Полосы в области $3330\text{--}3450 \text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям аминогруппы, а пик при 670 см^{-1} связи --C--Br , пик при 1630 см^{-1} соответствует симметричным колебаниям NH группы, полоса при 1330 см^{-1} относится к связи C--NH . Наряду с процессом замещения наблюдается гидролиз нитратных групп, о чем свидетельствует увеличение интенсивности полосы поглощения гидроксила в области 3590 см^{-1} в спектрах продуктов. Таким образом, можно сделать вывод о том, что происходит процесс замещения нитратных групп на радикал 2-амино5-бромпиридина. Этот факт так же подтверждает данными измерения количества нитратных групп в синтезированных модификатах, их значение снижается по сравнению с исходным нитратом целлюлозы.

Спектры ЯМР ^1H полимеров согласуются с предлагаемыми формулами производных НЦ, содержащих группы --NH , которые имеются в радикале аминокбропиридина, для них характерен сигнал $6,43$ м. д. Если исходный НЦ имеет сигналы, соответствующие протонам глюкопиранозного кольца (м. д.): $5,75$ (^3H), $5,15$ ($^{2,4}\text{H}$), $4,8$ (^6H), $4,1$ ($^{1,5}\text{H}$), то в спектре ЯМР ^1H продуктов реакции помимо сигналов, соответствующих протонам исходного азотнокислого эфира целлюлозы, присутствует сигнал $7,95, 8,02$ м. д. (протоны в гетероатомном кольце пиридина) [13].

Для оценки глубины протекающих деструктивных процессов было определено время истечения ацетоновых растворов модификатов и исходного НЦ, и вычислены значения характеристической вязкости. Данные вискозиметрического анализа показали, что вязкость растворов полученных продуктов снижается по сравнению с исходными нитратами целлюлозы. Следовательно, можно сделать вывод о частичной деполимеризации цепи макромолекул полимера, при которой происходит разрыв β – глюкозидной связи с присоединением радикалов аминокбропиридина по концам полимерной цепи. Интенсивность процесса находится в зависимости от продолжительности и температуры процесса, чем больше время выдержки и выше температура, тем ниже вязкость ацетоновых растворов модификатов.

Наличие атома брома в составе гетероцикла не повлияло на изменение вязкости растворов синтезированных полимеров, поэтому можно сделать вывод, что заместители в кольце пиридина и в частности радикал брома на деполимеризацию значительного влияния не оказывает.

Согласно данным элементного анализа и измерению количества нитратных групп можно сделать вывод, что степень замещения нитратных групп - (ONO_2) у синтезированного полимера $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{1,50}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NNHBr})_{1,12}(\text{ONO}_2)_{0,38}$, полученного при взаимодействии в течение 6 часов при температуре $80 \text{ }^\circ\text{C}$ снижается по сравнению с исходным нитратом целлюлозы в $6,68$ раз, а у модификата $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{1,23}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NNHBr})_{0,94}(\text{ONO}_2)_{0,83}$, полученного в течение 6 часов при температуре ниже $50 \text{ }^\circ\text{C}$ степень замещения снижается лишь в $3,03$ раза. Исходя из выше сказанного, можно заключить, что реакция протекает более интенсивно при высоких температурах ($80 \text{ }^\circ\text{C}$). Дальнейшее увеличение времени и температуры реакции приводило к термической деструкции макромолекулы полимера и к сильному осмолению продуктов.

С увеличением продолжительности процесса выход полимера снижается, так как происходит процесс термической деструкции молекулы полимера нитрата целлюлозы. Поэтому из фильтрата были выделены водорастворимые олигомеры по методике описанной в экспериментальной части. На основании физико-химических методов исследования и элементного анализа удалось установить, что данные соединения образованы при распаде макромолекулы НЦ и по своей структуре представляют собой твердый продукт, в котором присоединение радикалов модифицирующих агентов происходит по концам раскрытого пиранового кольца и олигомерной цепи. Следствием этого является большее значение степени замещения нитратных групп у олигомера, чем у соответствующего ему полимера.

В работе было исследовано влияние температуры и времени на состав продуктов реакции. Как показали результаты анализа, с увеличением температуры и продолжительности реакции возрастает степень замещения нитратных групп на радикалы $\text{--C}_5\text{H}_4\text{NNHBr}$, увеличивается степень гидролиза нитрата целлюлозы, происходит раскрытие глюкопиранозного цикла, следствием этого является снижение

выхода полимера и частичная деполимеризация нитрат целлюлозной цепи. Установлено, что наибольшую степень замещения нитратных групп имеет продукт взаимодействия $C_6H_7O_2(OH)_{1,50}(C_5H_3NNHBr)_{1,12}(ONO_2)_{0,38}$ НЦ с 2-амино-5-бромпиридином, полученный при максимальном времени выдержки реакционной массы (6 часов), при температуре 80°C и соотношении 2 моль 2-амино-5-бромпиридина на каждую нитратную группу нитрата целлюлозы.

В работе изучалась трансформация нитратов целлюлозы под действием выбранных реагентов и устанавливались структуры образующихся продуктов и вероятные схемы протекания процесса с помощью совокупного применения современных физико-химических методов анализа. Сравнивая результаты исследований взаимодействия нитратов целлюлозы с 2-аминопиридином и с его галогенопроизводным 2-амино-5-бромпиридином, было найдено, что химическая модификация НЦ аминобромпроизводным пиридина протекает менее интенсивно, это вероятно объясняется стерическими препятствиями, связанными с неблагоприятным конформационным строением его молекулы. Известно [17], что при взаимодействии молекул стерический фактор зависит от радиуса молекулы нуклеофила, который, в свою очередь, зависит от энергии активации необходимой для преодоления отталкивания электронных облаков. Было доказано [7], чем меньше количество заместителей в гетероатомном кольце пиридина, тем лучше происходит процесс замещения нитратных групп в молекуле нитрата целлюлозы на производные аминопиридина.

На кафедре физиологии ФГОУ ВПО «Казанская государственная академия ветеринарной медицины им. Н.Э. Баумана» химически модифицированный нитрат целлюлозы исследовался на острую токсичность, бактерицидную и акарицидную активности. Таким образом, в результате проделанной работы установлено, что изученные соединения относятся к веществам IV класса опасности – малоопасные вещества. Как показывают результаты испытаний, модификат $C_6H_7O_2(OH)_{1,50}(C_5H_3NNHBr)_{1,12}(ONO_2)_{0,38}$ проявляет низкую акарицидную активность. Полученный аминобромпиридилнитрат целлюлозы оказывает губительное действие на жизнедеятельность популяций бактерий *St. aureus* и *E. coli* при концентрациях 0,25%, следовательно, имеет среднюю бактерицидную активность.

В целом, полученные данные позволяют утверждать, что при взаимодействии НЦ с 2-амино-5-бромпиридином одновременно протекают четыре процесса: замещение нитратных групп на радикал аминобромпиридина, гидролиз нитратных групп, раскрытие глюкопиранозного цикла с присоединением по концам радикала аминобромпиридина и деполимеризация цепи макромолекулы НЦ. Полу-

ченные продукты содержат меньшее количество нитратных групп, характеризуются меньшей горючестью. Синтез позволяет получать полимеры с различными физическими и химическими характеристиками, обладающими умеренной биологической активностью.

Синтезированный сложный азотнокислый эфир целлюлозы – аминобромпиридилнитрат целлюлозы, после дополнительных исследований можно использовать в составе бактерицидных лаков и красок с умеренным биологически действующим, что позволит решить задачи утилизации устаревших порохов и пороховых зарядов, а также может послужить основой для разработки системы безотходного жизненного цикла нитрат целлюлозных порохов.

Литература

1. Севастьянов, Б.В., Гнедин В.М. Технологический процесс и оборудование для утилизации боеприпасов – М.: Машиностроитель, № 7 – 8. – 1996. – С. 47.- 49.
2. Щукин Ю.Г., Кутузов Б.Н., Татищев Ю.А. Промышленные взрывчатые вещества на основе утилизированных боеприпасов – М.: Недра, 1998. — 319 с.
3. Пат. 2379272 Российская Федерация, МПК⁷ С 06 В 21/00, В 01 D 9/02. Технологическая линия утилизации дымного пороха и способ выделения исходных компонентов из него / Константинов А.М.; заявитель и патентообладатель Константинов А.М. - № 2008109343/02; заявл. 20.09.09; опубл. 20.01.10, Бюл. №57 (I ч.). – 4 с.
4. С.М. Романова, С.В. Фридланд, Мадякина А.М. Модифицирование азотнокислых эфиров целлюлозы несимметричным диметилгидразином и его гидрамидами / Известия Вузов. Химия и химическая технология. 2011 – Т. 55. – № 3. – С. 68-73.
5. С.М. Романова, С.В. Фридланд, Мадякина А.М. Исследование некоторых нуклеофильных процессов, как основы рекуперации нитратов целлюлозы / Вестник КТУ. – 2011. - № 21. – С. 206-212.
6. Ляпин Н.М., Енейкин Т.А., Коробкова Е.Ф. Концепция реализации безотходного жизненного цикла порохов / Булгеровские сообщения. – 2003. - №3. – С. 17 – 21.
7. Романова С.М., Трескова В.И., Гильманов Р.З. Химическая модификация азотнокислых эфиров целлюлозы аминопиримидином / Вестник КТУ. – 2012. – № 15. – С. 67 – 70.
8. Еркин А.В. Разработка унифицированных путей синтеза моно- и полициклических биологически активных производных 2- и 4-аминопиридинов: дис. ... док. хим. наук/ А.В. Еркин. – Санкт-Петербург – 413 с.
9. Пакетт Л. Основы современной химии гетероциклических соединений – М.: Химия, 1971. – 352 с.
10. Бартон Д., Оллис У. Общая органическая химия. Азотсодержащие соединения – М.: Химия, 1986 – 736 с.
11. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., et al.. Gaussian 03, Revision B.04. Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2003.
12. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул – М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. – 592 с.
13. Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР спектроскопия в органической химии – Л.: Химия, 1983. – 272 с.
14. Денисов Е.Т, Саркисов О.М., Лихтенштейн О.М., Химическая кинетика – М.: Химия, 2000. – 953 с.