

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 невостребованных 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 гетероциклов. 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 $\nu=360$ и 200 МГц. Для исследования с помощью радиоспектрометра брали исходные реагенты и модифицированный продукт. Для этого брали 0,01г 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 регенерированного 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. Перегону 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 высушивали сначала на воздухе, затем в эксикаторе над хлоридом кальция до постоянной массы. Характеристики полученных полимеров При взаимодействии НЦ с 2-амино-5-бромпиридином: а) $C_6H_7O_2(OH)_{1,47}(C_5H_4NNHBr)_{1,02}(ONO_2)_{0,51}$ ($t_{peak} = 80$ оС, $t_{разл} = 2$ ч): выход 78 %. $t_{разл} = 195-200$ °С. ИК-спектр, см⁻¹: 2968, 2922, 2870 (С-Н); 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 (2,4H), 4,8 (6H), 4,1 (1,5H), 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) $C_6H_7O_2(OH)_{1,48}(C_5H_4NNHBr)_{1,06}(ONO_2)_{0,46}$ ($t_{peak} = 80$ оС, $t_{разл} = 4$ ч): выход 57 %. $t_{разл} = 197-203$ °С. ИК-спектр, см⁻¹: 2968, 2922, 2870 (С-Н); 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 (2,4H), 4,8 (6H), 4,1 (1,5H), 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) $C_6H_7O_2(OH)_{1,50}(C_5H_4NNHBr)_{1,12}(ONO_2)_{0,38}$ ($t_{peak} = 80$ оС, $t_{разл} = 6$ ч): выход 33 %. $t_{разл} = 210-215$ °С. ИК-спектр, см⁻¹: 2968, 2922, 2870 (С-Н); 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 (2,4H), 4,8 (6H), 4,1 (1,5H), 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) $C_6H_7O_2(OH)_{1,48}(C_5H_4NNHBr)_{0,98}(ONO_2)_{0,54}$ ($t_{peak} = 60$ оС, $t_{разл} = 2$ ч): выход 81 %. $t_{разл} = 195-198$ °С. ИК-спектр, см⁻¹: 2968, 2922, 2870 (С-Н); 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 (2,4H), 4,8 (6H), 4,1 (1,5H), 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) $C_6H_7O_2(OH)_{1,49}(C_5H_4NNHBr)_{1,01}(ONO_2)_{0,50}$ ($t_{peak} = 60$ оС, $t_{разл} = 4$ ч): выход 62 %. $t_{разл} = 198-205$ °С. ИК-спектр, см⁻¹: 2968, 2922, 2870 (С-Н); 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 (2,4H), 4,8 (6H), 4,1 (1,5H), 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) $C_6H_7O_2(OH)1,53(C_5H_4NNHBr)1,08(ONO_2)0,39$ ($t_{peak}=60$ оС, $\tau_{peak}=6$ ч): выход 41 %. $t_{разл}=200-208$ °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 (C-NH); 670 (-C-Br). ЯМР ¹H спектр (TMC, (CD₃)₂SO), δ , м.д.: 5,71 (3H), 5,17 (2,4H), 4,8 (6H), 4,1 (1,5H), 2,08; 1,25 (-CH₂-); 6,43 (- NH); 7,95, 8.02 (гетероатомное кольцо пиридина). Найдено, %: С 35,48; Н 3,68; N 8,15; Br 16,45. Вычислено, %: С 39,12; Н 4,31; N 8,26; Br 19,46. Характеристики водорастворимых соединений а)

$C_6H_7O_2(OH)1,42(C_5H_4NNHBr)1,21(ONO_2)0,37$ ($t_{peak}=80$ оС, $\tau_{peak}=6$ ч): выход 29 %. $t_{разл}=190-195$ °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 (C-NH); 670 (-C-Br). ЯМР ¹H спектр (TMC, (CD₃)₂SO), δ , м.д.: 5,71 (3H), 5,17 (2,4H), 4,8 (6H), 4,1 (1,5H), 2,08; 1,25 (-CH₂-); 6,43 (- NH); 7,95, 8.02 (гетероатомное кольцо пиридина). Найдено, %: С 41,53; Н 5,08; N 12,15; Br 20,36. Вычислено, %: С 42,95; Н 5,26; N 13,06; Br 21,68. б)

$C_6H_7O_2(OH)1,39(C_5H_4NNHBr)1,15(ONO_2)0,37$ ($t_{peak}=60$ оС, $\tau_{peak}=6$ ч): выход 25 %. $t_{разл}=190-195$ °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 (C-NH); 670 (-C-Br). ЯМР ¹H спектр (TMC, (CD₃)₂SO), δ , м.д.: 5,71 (3H), 5,17 (2,4H), 4,8 (6H), 4,1 (1,5H), 2,08; 1,25 (-CH₂-); 6,43 (- NH); 7,95, 8.02 (гетероатомное кольцо пиридина). Найдено, %: С 39,75; Н 4,88; N 11,02; Br 19,45. Вычислено, %: С 40,02; Н 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 С3, затем С2 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 $C_6H_7O_2(OH)_{0,48}(ONO_2)_{2,52}$. 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 оС, так как при низких температурах реакция не идет, а при температуре выше 80 оС 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 кванто-химические расчеты, экспериментально определенные значения содержания С, Н, N, О 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 аминобромпиридина, 2 – гидролиз нитратных групп, 3 – раскрытие глюкопиранозного кольца и деполимеризация с присоединением радикала аминобромпиридина; m, x, y