

УДК 661.728.8

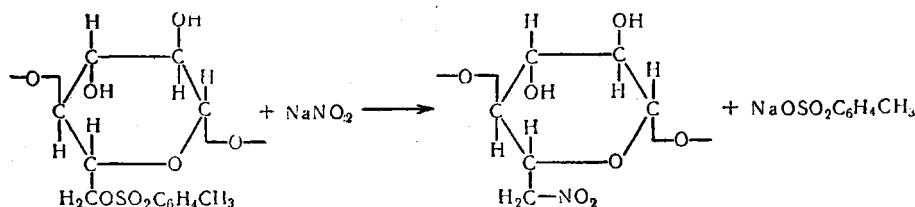
**СИНТЕЗ ТОЗИЛНИТРОДЕЗОКСИЦЕЛЛЮЛОЗЫ\***

**H. Холмурадов, Ю. С. Козлова, А. И. Поляков,  
З. А. Роговин**

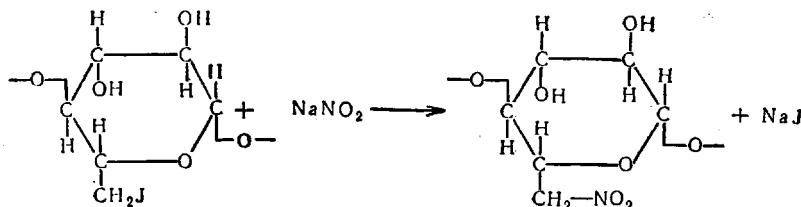
Синтез нитропроизводных целлюлозы, в которых азот нитрогруппы непосредственно связан с одним из углеродных атомов элементарного звена, до настоящего времени не был осуществлен. Получение новых производных целлюлозы, содержащих не нитратные группы, а нитрогруппы, представляет значительный научный интерес. Осуществление синтеза нитропроизводных целлюлозы на данной стадии исследования возможно только путем проведения реакций нуклеофильного замещения, в которых в качестве исходных продуктов используются эфиры или галоиддеоксизамещенные целлюлозы.

В последнее время реакциями нуклеофильного замещения удалось получить новые производные целлюлозы, в которых атом углерода элементарного звена непосредственно связан с атомами серы [1], фосфора [2], галоидов [3] и азота [4].

В качестве исходных продуктов для синтеза нитропроизводных целлюлозы мы использовали тозиловые эфиры целлюлозы. Реакция этих эфиров целлюлозы с нитритом натрия должна протекать по следующей схеме [5]



Для осуществления этого синтеза можно исходить и из йоддезоксизеллюлозы [6]:



Тозиловые эфиры целлюлозы с  $\gamma = 100-180$  получали по обычной методике [6] взаимодействием целлюлозы (активированный хлопковый

\* 167-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

пух) с *n*-толуолсульфохлоридом в среде абсолютного пиридина при комнатной температуре.

Получение нитропроизводных целлюлозы проводили в водной среде и в среде диметилформамида при различных температурах и в течение различного времени. В проведенных ранее исследованиях [8] было показано, что реакции нуклеофильного замещения могут осуществляться не только в органических растворителях, но и в водной среде.

Таблица 1

Влияние температуры реакции на состав тозилнитродезоксцеллюлозы

$\gamma$ тозилового эфира целлюлозы	Температура, °C	Время, часы	Результаты анализа продуктов реакции, %		Степень замещения, $\gamma$		Степень замещения тозильных групп, %	Выход тозилнитродезоксцеллюлозы, % от тозилового эфира	Условия реакции
			N	S	$\gamma_N$	$\gamma_S$			
105	20	200	0,90	8,39	18	73,6	17	81,2	В гетерогенной среде
	40	200	1,20	6,08	20,2	44,4	19	30,7	
153	40	200	1,08	8,55	22,1	76,5	14,4	36,7	Начиналась в гетерогенной среде, но в дальнейшем — в гомогенной
	60	200	2,20	7,32	42,3	61,5	27,8	20,7	
180	20	200	0,9	8,49	18,2	75	10,1	88,3	В гомогенной среде
	50	200	1,19	8,82	25	81,1	14	19,6	
	140	1	0,95	9,20	20,4	86,6	11,3	17,6	

П р и м е ч а н и я: 1) Количество нитрита натрия — 0,8 г/г тозилового эфира целлюлозы; 2) модуль — 1 : 30; 3) растворитель — диметилформамид.

Реакция в водной среде протекала во всех случаях в гетерогенных условиях. При осуществлении реакции в диметилформамиде с использованием монозамещенного тозилового эфира целлюлозы реакция протекала также в гетерогенной среде, а при использовании продуктов с более высокой степенью замещения ( $\gamma = 150$  и  $180$ ) — в гомогенной среде. В полученных продуктах после промывки от реагентов и сушки определяли содержание азота по методу Дюма [9] и содержание серы по методу Шенигера [10]. Исследовали влияние основных факторов (температура, продолжительность реакции и количество нуклеофильного реагента) на состав получаемого производного целлюлозы. Соответствующие экспериментальные данные о влиянии температуры реакции приведены в табл. 1.

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что повышение температуры с  $20$  до  $140^\circ$  не дает возможности в значительной степени увеличить количество вводимых нитрогрупп. Необходимо отметить, что ни в одном из проведенных опытов нам не удалось полностью заместить все тозильные группы нитрогруппами. Поэтому продукты реакции представляли собой смешанные производные целлюлозы, содержащие как тозильные, так и нитрогруппы.

Полученные тозилнитродезоксцеллюлозы имели максимальную степень замещения по нитрогруппам  $0,4$  ( $\gamma = 40$ ). Для уменьшения степени деструкции целлюлозного материала все последующие опыты проводили при температуре не выше  $60^\circ$ .

Данные о влиянии продолжительности реакции приведены в табл. 2.

Как видно из этих данных, увеличение времени реакции при  $40^\circ$  до 100 час. не приводит к значительному повышению степени замещения. Дальнейшее увеличение продолжительности обработки (до 720 час.) при этой же температуре приводит даже к некоторому уменьшению содержания азота в продукте реакции. Попытки повысить степень замещения тозильных групп нитрогруппами увеличением количества нуклеофиль-

ного реагента в 2—2,5 раза не привели к положительным результатам и замещение тозильных групп не превышало 22—26 % от общего их количества. В большинстве проведенных опытов наблюдается отщепление значительного количества тозильных групп без замещения их нитрогруппами. Этот факт можно объяснить побочной реакцией частичного омыления тозилового эфира целлюлозы диметилформамидом, являющимся слабым основанием, и образованием в качестве побочного продукта азоти-

Таблица 2

Влияние продолжительности реакции на состав тозилнитродезоксицеллюлозы

$\gamma$ тозилового эфира целлюлозы	Температура, °C	Время, часы	Результаты анализа продуктов реакции, %		Степень замещения, $\gamma$		Условия реакции
			N	S	$\gamma_N$	$\gamma_S$	
105	20	200	0,90	8,39	18	73,6	В гетерогенной среде
	20	2400	2,05	5,15	33,4	36,7	
	20	200	0,90	8,49	18,2	75	
180	20	2400	1,01	9,40	22,1	90	В гомогенной среде
	40	24	0,83	9,31	17	88,1	
	40	50	0,86	8,64	17,5	77,2	
	40	100	1,60	9,49	36,2	94,1	В гомогенной среде
	40	720	1,49	6,99	27,2	56	

П р и м е ч а н и я. 1) Количество нитрита натрия — 0,8 г/г тозилового эфира целлюлозы; 2) модуль — 1 : 30; 3) растворитель — диметилформамид.

стокислого эфира целлюлозы, который разлагается при повышенных температурах. Это предположение подтверждается выделением бурых паров двуокиси азота при проведении реакции.

Как уже указывалось выше, реакцию нуклеофильного замещения осуществляли и в водной среде. Эту реакцию, протекающую в гетерогенных условиях, проводили при более высокой температуре. Данные о составе продуктов, получающихся при проведении реакции нуклеофильного замещения в водной среде, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние продолжительности реакции и концентрации нитрита натрия на состав тозилнитродезоксицеллюлозы

Концентрация нитрита натрия, %	Время реакции, часы	Результаты анализа продуктов реакции, %		Степень замещения, $\gamma$	
		N	S	$\gamma_N$	$\gamma_S$
10	10	0,72	9,20	15,3	85,9
10	20	0,80	9,00	16,8	82,8
10	30	0,86	8,40	17,2	73,5
10	50	0,98	8,20	19,5	70,9
10	75	1,30	7,70	25	64,7
10	100	1,39	6,40	24,3	48,9
20	16	1,55	8,23	31,4	72,9
20	30	1,65	2,43	22,5	14,4

П р и м е ч а н и я. 1) Тозиловый эфир целлюлозы с  $\gamma=100$ ; 2) температура реакции 100°; 3) модуль 1 : 40.

Как видно из данных табл. 3, максимальное количество вводимых нитрогрупп, достигаемое при обработке монотозилцеллюлозы 10 %-ным водным раствором нитрита натрия при 100°, соответствовало значению  $\gamma = 31$ . При обработке 20 %-ным раствором нитрита натрия наблюдается окислительная деструкция целлюлозного материала, приводящая к заметному снижению выхода продукта (с 75 до 30 % при 30-часовой обработке).

Таким образом, в результате осуществления реакции нуклеофильного замещения действием нитрита натрия на тозилцеллюзу в среде диметилформамида удалось получить тозилнитродезоксицеллюзу следующего состава:  $[C_6H_7O_2(OH)_{1,96}(OSO_2C_6H_4CH_3)_{0,62}(NO_2)_{0,42}]_n$  (содержание азота 2,2%, серы — 7,32%).

При проведении реакции в водной среде полученный продукт при максимальном замещении имел следующий состав:  $[C_6H_7O_2(OH)_{1,96}(OSO_2C_6H_4CH_3)_{0,73}(ON_2)_{0,31}]_n$  (содержание азота 1,55%, серы — 8,23%).

Попытка полностью удалить тозильные группы из продукта реакции и получить нитродезоксицеллюзу пока не привела к положительным результатам. Наличие в полученном продукте нитрогрупп дополнительно подтверждено методом ИК-спектроскопии.

В последнее время нами разработаны условия получения высокозамещенных нитродезоксицеллюзы. Эти результаты будут сообщены дополнительно.

### Выводы

1. Исследовалась возможность использования реакции нуклеофильного замещения для синтеза нитродезоксицеллюзы.

2. Показано, что в результате обработки тозиловых эфиров различной степени замещения ( $\gamma = 100—180$ ) нитритом натрия в различных условиях (в диметилформамиде и в водной среде) имеет место частичное замещение тозильных групп нитрогруппами. Максимальное содержание нитрогрупп в тозилнитродезоксицеллюзах соответствует  $\gamma = 31—42$ .

3. Исследовалось влияние различных факторов на состав тозилнитродезоксицеллюзы.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию  
9 V 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. E. F. Isard, F. W. Morgan, Industr. and Engng. Chem., 41, 617, 1949.
2. А. И. Поляков, Диссертация, Москва, 1963 г.
3. Е. Д. Каверзина, В. И. Иванов, А. С. Салова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1949, 369; E. Pacsu, F. Schwenker, Text. Res. J., 27, 173, 1957.
4. J. F. Haskins, A. H. Weinstein, J. Organ. Chem., 19, 67, 1954.
5. N. Cornblum, H. O. Larson, R. K. Blackwood, D. D. Mooberry, E. P. Oliveto, G. E. Graham, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1497, 1956.
6. J. Sugihara, W. I. Teerink, K. Mac Leod, S. M. Dorrence, C. H. Springer, J. Organ. Chem., 28, 2079, 1963.
7. F. B. Cramer, C. B. Purves, J. Amer. Chem. Soc., 61, 3458, 1939.
8. Л. С. Следкина, А. И. Поляков, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 199, 1965.
9. М. Н. Чумаченко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1963, 1893.
10. К. Ф. Новикова, Н. П. Басаргин, Ж. аналит. химии, 16, 348, 1961.

### SYNTHESIS OF TOSYLNITRODESOXYCELLULOSE

N. Kholmurodov, Yu. S. Kozlova, A. I. Polyakov,  
Z. A. Rogovin

#### Summary

Tosylnitrodesoxycellulose has been synthesized by reaction of cellulose tosylate with sodium nitrate in aqueous medium at 100° and in dimethylformamide at 40°. The tosylnitrodesoxycellulose preparations had a maximum degree of substitution of 0,4 with reference to the nitro group.