

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЗОТНОКИСЛЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ХЛОРАНГИДРИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

С.М. Романова, Л.А. Фатыхова

Светлана Марсельевна Романова*, Лилия Айдаровна Фатыхова

Кафедра инженерной экологии, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, 68, Казань, Республика Татарстан, Российская Федерация, 420015

E-mail: romsvetlana80@mail.ru*, berlina87@yandex.ru

Исследовано химическое взаимодействие высокоазотного эфира целлюлозы с хлорангидридами уксусной, пропионовой, масляной и изомасляной кислот. Выявлены общие закономерности и особенности реакции электрофильного замещения функциональных групп нитроэфиров целлюлозы. Установлены преимущественные направления протекания химического взаимодействия нитрата целлюлозы с хлорангидридами карбоновых кислот: О-ацилирование нитратных и гидроксильных групп; О-ацилирование глюкопиранозного кольца; О-ацилирование эфирной связи с деполимеризацией цепи молекулы НЦ; гидролиз нитратных групп; деструкция цепи макромолекулы азотнокислого эфира с образованием водорастворимых органических соединений. Изучено строение, свойства и возможности применения синтезированных смешанных эфиров целлюлозы. Разработаны эффективные методики химической модификации нитратов целлюлозы хлорангидридами карбоновых кислот. Спрогнозированы вероятные направления реакции взаимодействия нитратов целлюлозы с реагентами электрофильного характера на основе квантово-химических расчетов точечных зарядов на атомах реагирующих молекул. Установлена реакционная способность высокозамещенных нитратов целлюлозы в реакциях с хлорангидридами карбоновых кислот. Выявлены оптимальные условия взаимодействия нитратов целлюлозы с хлорангидридами карбоновых кислот и построена математическая модель кинетики реакции. Установлена возможность направленного изменения состава химически модифицированных нитратов целлюлозы в зависимости от условий синтеза. В результате совокупного применения физико-химических методов исследования определен химический состав и установлена структура синтезированных соединений: ацетилнитратов целлюлозы, пропионилнитратов целлюлозы, бутирилнитратов целлюлозы, изобутирилнитратов целлюлозы. Методом гельпроникающей хроматографии выяснено, что молекулярно-массовые характеристики синтезированных образцов находятся в прямой зависимости от условий их синтеза. Установлено, что электрофильное замещение функциональных групп нитрата целлюлозы интенсивнее протекает в среде пиридина.

Ключевые слова: нитрат целлюлозы, хлорангидрид, электрофильное замещение, химическая модификация

INVESTIGATION OF REACTIONS OF INTERACTION OF CELLULOSE NITRIC ESTERS WITH CARBOXYLIC ACID CHLORIDES

S.M. Romanova, L.A. Fatykhova

Svetlana M. Romanova*, Liliya A. Fatykhova

Department of Engineering Ecology, Kazan National Research Technological University, K. Marx st., 68, Kazan, Republic of Tatarstan, 420015, Russia

E-mail: romsvetlana80@mail.ru*, berlina87@yandex.ru

The chemical interaction of high-nitrogen cellulose ether with acetic, propionic, butyric and isobutyric acids has been studied. The general laws and features of the electrophilic substitution of functional groups of cellulose nitroesters are revealed. The preferred directions of the chemical interaction of cellulose nitrate with carboxylic acid chlorides are established: O-acylation of

nitrate and hydroxyl groups; O-acylation of the glucopyranose ring; O-acylation of the ether bond with depolymerization of the chain of an SC molecule; hydrolysis of nitrate groups; destruction of the chain of a macromolecule of nitric acid ester with the formation of water-soluble organic compounds. The structure, properties and possibilities of using synthesized mixed cellulose ethers were studied. Effective methods have been developed for the chemical modification of cellulose nitrates with carboxylic acid chlorides. The probable directions of the reaction of the interaction of cellulose nitrates with electrophilic reagents are predicted based on quantum-chemical calculations of point charges on the atoms of the reacting molecules. The reactivity of highly substituted cellulose nitrates in reactions with carboxylic acid chlorides has been established. The optimal conditions for the interaction of cellulose nitrates with carboxylic acid chlorides have been identified and a mathematical model of the reaction kinetics has been constructed. The possibility of a directed change in the composition of chemically modified cellulose nitrates depending on the synthesis conditions has been established. As a result of the combined use of physicochemical research methods, the chemical composition was determined and the structure of the synthesized compounds was determined: cellulose acetyl nitrates, cellulose propionyl nitrates, cellulose butyryl nitrates, and cellulose isobutyryl nitrates. Using gel chromatography, it was found that the molecular weight characteristics of the synthesized samples are directly dependent on the conditions of their synthesis. It was found that electrophilic substitution of the functional groups of cellulose nitrate proceeds more intensively in the pyridine medium.

Key words: cellulose nitrate, acid chloride, electrophilic substitution, chemical modification

Для цитирования:

Романова С.М., Фатыхова Л.А. Исследование реакций взаимодействия азотнокислых эфиров целлюлозы с хлорангидридами карбоновых кислот. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 5. С. 30–34

For citation:

Romanova S.M., Fatykhova L.A. Investigation of reactions of interaction of cellulose nitric esters with carboxylic acid chlorides. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2021. V. 64. N 5. P. 30–34

ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области синтеза высокомолекулярных соединений путем химической модификации нитратов целлюлозы (НЦ) различными реагентами представляют научный и практический интерес, так как образующиеся сложные смешанные эфиры целлюлозы обладают физико-механическими характеристиками, которые позволяют использовать их в составе нитроэмалей, нитроклеев и эластомерных композиций для придания им биологической стойкости в сочетании с пониженной горючестью [1-20].

С целью получения новых соединений было исследовано взаимодействие азотнокислого эфира целлюлозы с рациональной формулой $C_6H_7O_2(OH)_{0,46}(ONO_2)_{2,54}$, содержание азота 12,87% с хлорангидридами уксусной, пропионовой, масляной и изомасляной кислот.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методы физико-химических исследований

ИК спектры записывались на спектрометре Avatar-320 в вазелине и в пленках, отлитых из раствора этилацетата 1% концентрации. Спектры 1H ЯМР записаны на спектрометре Bruker MSL-400,

$\nu = 400$ МГц. Внутренний стандарт $(CH_3)_4Si$, растворитель – $(CD_3)_2SO$. Спектры ^{13}C ЯМР снимались на спектрометре Bruker MSL-400, $\nu = 100,32$ МГц. Химические сдвиги ядер углерода указаны относительно $(CH_3)_4Si$, растворитель $(CD_3)_2SO$. Молекулярно-массовые характеристики были получены на хроматографе Viscotec GPC max VE-2001, растворитель – тетрагидрофуран (ТГФ).

Характеристики полученных продуктов:

а) $C_6H_7O_2(OH)_{0,18}(ONO_2)_{0,18}(OCOCH_3)_{2,6}$: выход 60%. $t_{разл} = 205-212$ °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 845, 1257, 1668 ($-CH_2-ONO_2$); 1140 (C-O-C); 1063-1159 (глюкопир. кольцо); 1375-1380, 1460, 2960 (C-H); 1741 ($-C=O$); 3200-3600 ($-OH$). 1H ЯМР спектр (TMC, $(CD_3)_2SO$), δ , м.д.: 4,10 (1H); 4,44-4,94 (6H); 5,25 (2H); 5,49-5,77 (3H); 1,08 ($-CH_3$); 1,30, 1,38, 2,67 ($-CH_2-O-$); 1,97, 2,29, 2,31 (CH_3-COOR); 3,03, 3,05 (C-OH); 7,88-7,99, 8,00-8,91 (COOH). ^{13}C ЯМР спектр (TMC, $(CD_3)_2SO$), δ , м.д.: 99,77 (C_1); 89,37 (C_2); 81,71 (C_3); 78,14 (C_4); 70,8 (C_5); 68,08 (C_6) – углероды в глюкопир. кольце; 8,47, 13,10 (CH_3); 19,45, 25,89, 26,48, 28,44 ($-CH_2-O-$); 142,04, 143,03, 144,56, 150,28 (COCOR); 159,79, 161,47, 164,49 (COOR); 184,86, 171,84 (COOH); 197,61, 205,34 C=O. Найдено, %: C 48,22; H 5,29; N 0,97.

б) $C_6H_7O_2(OH)_{0,20}(ONO_2)_{0,32}(OCOC_2H_5)_{2,52}$: выход 60%. $t_{разл} = 206-211$ °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 840, 1250, 1660 ($-CH_2-ONO_2$); 1163 (C-O-C); 1060-1160 (глюкопир. кольцо); 1480, 1690, 2958 (C-H); 1736 ($-C=O$); 3200-3600 (-OH). 1H ЯМР спектр (TMC, $(CD_3)_2SO$), δ , м.д.: 4,04 ($^{1,5}H$); 4,64-4,75 (6H); 5,48 ($^{2,4}H$); 5,80 (3H) – водороды в глюкопир. кольце; 0,85, 0,89, 0,91, 0,93 ($-CH_3$); 1,14, 1,23, 1,66, 1,68 ($-CH_2$); 2,50-2,80 (C-OH); 3,44 ($-CH_2-O$). Найдено, %: С 51,25; Н 6,31; N 1,36.

в) $C_6H_7O_2(OH)_{0,19}(ONO_2)_{0,56}(OCOC_3H_7)_{2,28}$: выход 48%. $t_{разл} = 207-212$ °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1345, 1560, 2958 (C-H); 840, 1250, 1660 ($-CH_2-ONO_2$); 1060-1160 (глюкопир. кольцо); 1131 ($-C-O-C$); 1722 (C=O); 3200-3600 (-OH). 1H ЯМР спектр (TMC, $(CD_3)_2SO$), δ , м.д.: 4,07, 4,10 ($^{1,5}H$); 4,63-4,75 (6H); 5,11, 5,15, 5,29 ($^{2,4}H$); 5,46-5,84 (3H); 0,87, 0,89, 1,14 ($-CH_3$); 1,61, 1,63 ($-CH_2$), 3,36 (C-OH); 7,38, 7,81, 8,53, 8,59 (COOH). Найдено, %: С 52,29; Н 6,58; N 2,19.

г) $C_6H_7O_2(OH)_{0,19}(ONO_2)_{0,99}(OCOC_3H_7)_{1,83}$: выход 45%. $t_{разл} = 207-213$ °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1380, 1570, 2891 (C-H); 841, 1280, 1670 ($-CH_2-ONO_2$); 1056-1160 (глюкопир. кольцо); 1168 ($-C-O-C$); 1219 (четвертич. атом С); 1743 (C=O); 3200-3600 (-OH). 1H ЯМР спектр (TMC, $(CD_3)_2SO$), δ , м.д.: 4,03, 4,13 ($^{1,5}H$); 4,61 (6H); 4,71-4,97 ($^{2,4}H$); 5,19 (3H); 1,19 ($-CH_3$); 2,44-2,74 (CH-COOR); 2,90, 3,30, 3,40, 3,41, 3,44 (C-OH); 3,37, 3,38 ($-CH_2-O$); 4,34-4,43 (C-H); Найдено, %: С 46,21; Н 6,09; N 4,22.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления преимущественных направлений реакции НЦ с хлорангидридами проведены квантово-химические расчеты зарядов на атомах трех элементарных звеньев сегмента макромолекулы НЦ в программе Gaussian 09, согласно которым взаимодействие представляет собой совокупность параллельно протекающих процессов: *O*-ацилирование нитратных и гидроксильных групп; *O*-ацилирование глюкопиранозного кольца; *O*-ацилирование эфирной связи с деполимеризацией цепи молекулы НЦ; гидролиз нитратных групп; деструкция цепи молекулы НЦ с образованием водорастворимых соединений. Также с помощью квантово-химической теории функционала плотности (DFT) была оценена реакционная способность хлорангидридов в реакциях электрофильного замещения относительно НЦ. Согласно рассчитанным значениям ЕВЗМО и ЕНСМО можно расположить анализируемые хлорангидриды в ряд в порядке возрастания их электрофильности: iC_3H_7COCl ,

C_2H_5COCl , C_2H_5COCl , CH_3COCl . Аналогичные выводы можно сделать и при анализе величин индекса электрофильности, в ряду iC_3H_7COCl , C_2H_5COCl , CH_3COCl значение его возрастает, что также свидетельствует об увеличении реакционной способности молекул.

Согласно данным расчетов зарядов на атомах хлорангидридов установлено, что использование пиридина в качестве реакционной среды способствует повышению реакционной способности хлорангидридов в реакциях электрофильного замещения, за счет образования ацилпиридиний-катионов (рис. 1).

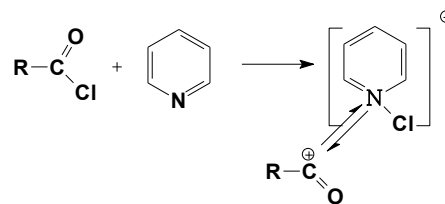


Рис. 1. Образование ацилпиридиний-катиона
Fig. 1. The formation of acylpyridinium cation

В результате взаимодействия НЦ с хлорангидридами карбоновых кислот были получены продукты в виде мелкодисперсного порошка, хорошо растворимые в ДМФА, ДМСО, ТГФ, ацетоне и др. Ацетилнитрат целлюлозы $C_6H_7O_2(OH)_{0,18}(ONO_2)_{0,18}(OCOC_2H_5)_{2,67}$, имеет степень замещения (СЗ) нитратных групп 0,18, что в 14 раз меньше, чем у исходного пироксилина. При взаимодействии НЦ с хлорангидридами пропионовой и масляной кислот, значения СЗ несколько меньше. Наименее реакционноспособен в реакциях с НЦ хлорангидрид изомасляной кислоты – СЗ ацильных групп – 1,83, $C_6H_7O_2(OH)_{0,19}(ONO_2)_{0,99}(OCOC_3H_7)_{1,83}$, что, вероятно, обусловлено стерическими факторами.

Для установления кинетических параметров реакции НЦ с хлорангидридами произведены расчеты констант скоростей, средних скоростей и энергий активации реакций денитрации и ацилирования. На основании данных об изменении концентраций реагирующих веществ, в соответствии с гипотезой о пути протекания реакции была построена математическая модель кинетики реакции взаимодействия НЦ с хлорангидридами в координатах уравнения первого порядка (рис. 2).

На диаграмме (рис. 3) представлены выявленные экспериментально и подтвержденные методом математического моделирования оптимальные условия для ацилирования НЦ хлорангидридом уксусной кислоты. Показано, что с ростом температуры и продолжительности реакции степень

перезэтерификации на ацильные группы возрастает. При температуре 60 °С и времени выдержки 6 ч СЗ ацильных групп достигает значения 2,67. А при дальнейшем повышении температуры функциональные группы азотнокислого эфира целлюлозы могут прореагировать полностью.

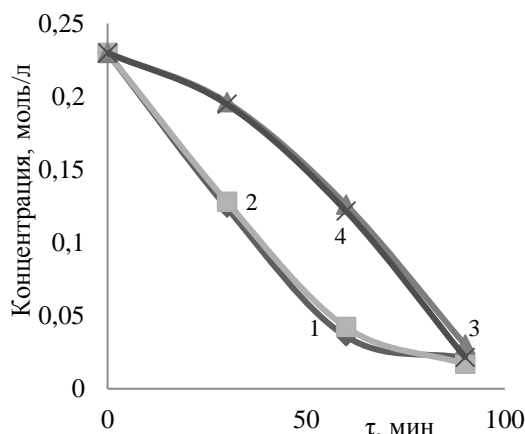


Рис. 2. Математическая модель кинетики реакции нитрата целлюлозы с хлорангидридом уксусной кислоты при температуре 60 °С

Fig. 2. A mathematical model of the kinetics of the reaction of cellulose nitrate with acetic acid chloride at a temperature of 60 °С

Для оценки эксплуатационных характеристик проведено фракционирование синтезированных соединений по молекулярным массам. Значения средневесовых молекулярных масс \overline{M}_w образ-

цов в среднем в 10-12 раз ниже массы НЦ. Следовательно, на фоне протекания деполимеризационных процессов наблюдается повышение однородности молекулярно-массового состава.

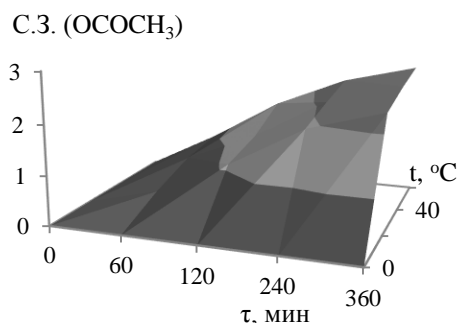


Рис. 3. Оптимальные условия синтеза нитроацетатов
Fig. 3. Optimal conditions for the synthesis of nitroacetates

ВЫВОДЫ

Установлено, что реакции перезэтерификации нитратных и этерификации гидроокисильных групп НЦ являются преимущественными на фоне протекания деполимеризационных и деструкционных процессов. Анализ элементного и структурного состава продуктов, кинетических закономерностей, активационных параметров и математической модели процесса перезэтерификации НЦ позволяет получать продукты заданного состава, путем выбора оптимальных условий синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Романова С.М., Фатыхова Л.А., Мадякина А.М. Алкоксилирование нитратов целлюлозы. *ЖОХ*. 2013. Т. 83. № 1. С. 65-69. DOI: 10.1134/S1070363213010106.
2. Романова С.М., Фатыхова Л.А. Реакционная способность функциональных групп азотнокислых эфиров целлюлозы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 9. С. 33-37.
3. Романова С.М., Фатыхова Л.А. Химия азотнокислых эфиров целлюлозы. *Журн. Сиб. Фед. Ун-та. Сер.: Химия*. 2014. Т. 7. № 1. С. 151-158.
4. Сакович Г.В., Будаева В.В., Корчагина А.А. Перспективы нитратов целлюлозы из нетрадиционного сырья для взрывчатых составов. *Хим. растит. сырья*. 2019. № 1. С. 259-268. DOI: 10.14258/jcprm.2019014336.
5. Романова С.М., Мадякина А.М., Сабирова Д.И., Хузеев М.В. Химическая модификация азотнокислых эфиров целлюлозы (Обзор). *Хим. растит. сырья*. 2017. № 2. С. 19-34. DOI: 10.14258/jcprm.2017021562.
6. Urban P.G. *Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards*. Elsevier Ltd. 2017. 1192 p.
7. Романова С.М., Фатыхова Л.А. Особенности распределения электронных зарядов на углеродных атомах глюкопиранозного кольца нитрата целлюлозы. *Журн. Экология и Пром. безопас.* 2012. № 3-4. С. 107-109.

REFERENCES

1. Romanova S.M., Fatykhova L.A., Madyakina A.M. Alkoxylation of cellulose nitrates. *ZhOKh*. 2013. V. 83. N 1. P. 65-69 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070363213010106.
2. Romanova S.M., Fatykhova L.A. The reactivity of the functional groups of cellulose nitrate esters. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 9. P. 33-37 (in Russian).
3. Romanova S.M., Fatykhova L.A. Chemistry of cellulose nitrate esters. *Zhurn. Sib. Fed. Univ. Ser. Khimiya*. 2014. V. 7. N 1. P. 151-158 (in Russian).
4. Sakovich G.V., Budaeva V.V., Korchagina A.A. Prospects for cellulose nitrates from unconventional raw materials for explosive compositions. *Khim. Rastit. Syr'ya*. 2019. N 1. P. 259-268 (in Russian). DOI: 10.14258/jcprm.2019014336.
5. Romanova S.M., Madyakina A.M., Sabirova D.I., Khuzeev M.V. Chemical modification of cellulose nitrate esters (Review). *Khimiya Rastit. Syr'ya*. 2017. N 2. P. 19-34 (in Russian). DOI: 10.14258/jcprm.2017021562.
6. Urban P.G. *Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards*. Elsevier Ltd. 2017. 1192 p.
7. Romanova S.M., Fatykhova L.A. Features of the distribution of electronic charges on the carbon atoms of the glucopyranose ring of cellulose nitrate. *Zhurn. Ekolog. Prom. Bezopas.* 2012. N 3-4. P. 107-109 (in Russian).

8. **Романова С.М., Фатыхова Л.А.** Установление механизма реакции нитрата целлюлозы на основе квантово-химических расчетов. *Науч. Вестник Моск. Гос. Горного Ун-та*. 2013. № 12. С. 177-179.
9. **Романова С.М., Фатыхова Л.А., Мартышкин К.Н.** Синтез новых соединений на основе эфиров целлюлозы. *Вестн. КТУ*. 2017. Т. 20. № 13. С. 5-11.
10. **Shukla M.K., Hill F.** Computational elucidation of mechanisms of alkaline hydrolysis of nitrocellulose: dimer and trimer models with comparison to the corresponding monomer. *J. Phys. Chem.* 2012. V. 116. P. 7746 – 7755. DOI: 10.1021/jp3042878.
11. **Marzalek P.E., Oberhauser A.F., Pang Y.-P., Fernandes J.M.** Polysaccharide elasticity governed by chair-boat transitions of the glucopyranose ring. *Nature*. 1998. V. 396. N 6712. P. 661-664. DOI: 10.1038/25322.
12. **Романова С.М., Фатыхова Л.А., Сабирова Д.И.** Поиск альтернативных путей утилизации устаревших боеприпасов на основе нитратов целлюлозы. *Вестн. КТУ*. 2012. Т. 15. № 14. С. 74–78.
13. **Павлова Д.И., Мадякина А.М., Ишмаева Г.Ф., Хузеев М.В.** Химическая модификация нитрата целлюлозы бромпроизводным имидазола. *Вестн. КТУ*. 2015. Т. 18. № 23. С. 135-138.
14. **Романова С.М., Павлова Д.И., Мадякина А.М., Хузеев М.В.** Реакции нитратов целлюлозы с гетероциклическими соединениями. *Жур. Сибир. федер. ун-та. Сер.: Химия*. 2015. Т. 8. № 3. С. 336-345. DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-3-336-345.
15. **Shukla M.K., Hill F.** Can an α -anomer of the trinitro form of D-glucopyranose be more easily hydrolyzed in alkaline environment than the β -Anomer. A detailed theoretical analysis. *J. Phys. Chem.* 2012. V. 116. P. 4909 – 4921. DOI: 10.1021/jp300190w.
16. **Романова С.М., Сабирова Д.И., Мадякина А.М., Хузеев М.В.** Химическая модификация регенерированных из устаревших порохов нитратов целлюлозы хлоридом фосфора(III). *Экологич. химия*. 2019. 28(3). С. 132-139.
17. **Романова С.М., Мадякина А.М., Завьялова Н.Б.** Изучение возможности применения модифицированных нитратов целлюлозы в составе эмали марки НЦ-132П. *Вестн. технол. ун-та*. 2019. Т. 22. № 8. С. 95-98.
18. **Романова С.М., Мадякина А.М., Мустафина Г.Н., Хузеев М.В.** Изучение реакции взаимодействия нитрата целлюлозы с пропиловым спиртом и его изомером. *Вестн. технол. ун-та*. 2016. Т. 19. № 15. С. 47-51.
19. **Романова С.М., Сабирова Д.И., Мадякина А.М.** Метод утилизации нитратцеллюлозных порохов, с истекшим сроком хранения. *Журн. Экологии и Пром. безопас.* 2016. № 1. С. 62-65.
20. **Романова С.М., Мадякина А.М., Минкабиров Р.Г.** Изучение реакции нитрата целлюлозы с хлоридом фосфора(III). *Вестн. технол. ун-та*. 2017. Т. 20. № 7. С. 9-12.
8. **Romanova S.M., Fatykhova L.A.** Establishment of the reaction mechanism of cellulose nitrate based on quantum chemical calculations. *Nauchn. Vestn. Mosk. Gos. Gornogo Univ.* 2013. N 12. P. 177-179 (in Russian).
9. **Romanova S.M., Fatykhova L.A., Martyshkin K.N.** The synthesis of new compounds based on cellulose ethers. *Vestn. KTU*. 2017. V. 20. N 13. P. 5-11 (in Russian).
10. **Shukla M.K., Hill F.** Computational elucidation of mechanisms of alkaline hydrolysis of nitrocellulose: dimer and trimer models with comparison to the corresponding monomer. *J. Phys. Chem.* 2012. V. 116. P. 7746 – 7755. DOI: 10.1021/jp3042878.
11. **Marzalek P.E., Oberhauser A.F., Pang Y.-P., Fernandes J.M.** Polysaccharide elasticity governed by chair-boat transitions of the glucopyranose ring. *Nature*. 1998. V. 396. N 6712. P. 661-664. DOI: 10.1038/25322.
12. **Romanova S.M., Fatykhova L.A., Sabirova D.I.** Finding Alternative Ways to Dispose of Outdated Cellulose Nitrate Ammunition. *Vestn. KTU*. 2012. V. 15. N 14. P. 74–78 (in Russian).
13. **Pavlova D.I., Madyakina A.M., Ishmaeva G.F., Khuzeev M.V.** Chemical modification of cellulose nitrate with imidazole bromide derivative. *Vestn. KTU*. 2015. V. 18. N 23. P. 135-138 (in Russian).
14. **Romanova S.M., Pavlova D.I., Madyakina A.M., Khuzeev M.V.** Reactions of cellulose nitrates with heterocyclic compounds. *Zhurn. Sib. Fed. Univ. Ser. Khim.* 2015. V. 8. N 3. P. 336-345 (in Russian). DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-3-336-345.
15. **Shukla M.K., Hill F.** Can an α -anomer of the trinitro form of D-glucopyranose be more easily hydrolyzed in alkaline environment than the β -Anomer. A detailed theoretical analysis. *J. Phys. Chem.* 2012. V. 116. P. 4909 – 4921. DOI: 10.1021/jp300190w.
16. **Romanova S.M., Sabirova D.I., Madyakina A.M., Khuzeev M.V.** Chemical modification of cellulose nitrate regenerated from obsolete gunpowder with phosphorus (III) chloride. *Ekologich. Khim.* 2019. 28(3). P. 132-139 (in Russian).
17. **Romanova S.M., Madyakina A.M., Zavialova N.B.** Studying the possibility of using modified cellulose nitrates in the composition of enamel grade NC-132P. *Vestn. Tekhnol. Un-ta*. 2019. V. 22. N 8. P. 95-98 (in Russian).
18. **Romanova S.M., Madyakina A.M., Mustafina G.N., Khuzeev M.V.** Studying the reaction of cellulose nitrate with propyl alcohol and its isomer. *Vestn. Tekhnol. Un-ta*. 2016. V. 19. N 15. P. 47-51 (in Russian).
19. **Romanova S.M., Sabirova D.I., Madyakina A.M.** Expired cellulose nitrate powder disposal method. *Zhurn. Ekolog. Prom. Bezopas.* 2016. N 1. P. 62-65 (in Russian).
20. **Romanova S.M., Madyakina A.M., Minkabirova R.G.** Study of the reaction of cellulose nitrate with phosphorus (III) chloride. *Vestn. Tekhnol. Un-ta*. 2017. V. 20. N 7. P. 9-12 (in Russian).

Поступила в редакцию 17.09.2020
Принята к опубликованию 19.02.2021

Received 17.09.2020
Accepted 19.02.2021