

К ВОПРОСУ ПРИМЕНЕНИЯ НОВОГО СТАБИЛИЗАТОРА ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ПОРОХОВ IFO-6ET

© Гатина Роза Фатыховна, Енейкина Татьяна Александровна, Сопин Владимир Федорович,*[†]
Староверов Александр Александрович, Хацринов Алексей Ильич, Романько Надежда Андреевна,
Шутова Ирина Владимировна и Климович Ольга Викторовна
ФГУП ФНИЦ «Государственный НИИ химических продуктов»
Ул. Светлая, 1. г. Казань 420033. Республика Татарстан. Россия.

*Ведущий направление, [†]Поддерживающий переписку

Ключевые слова: порох, нитраты целлюлозы, 6-этокси-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин, стабилизатор химической стойкости, дифениламин, тетрагидрохинолин, ИК и УФ спектроскопия, тонкослойная хроматография.

Резюме

Изучен процесс нитрования нового стабилизатора химической стойкости порохов 6-этокси-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (IFO-6ET) различными нитрующими агентами. Установлено отсутствие образования нитропроизводных IFO-6ET.

Введение

Стабилизаторы химической стойкости (СХС) вводят в состав пороховой массы или нитратов целлюлозы (НЦ) для связывания оксидов азота, выделяющихся при разложении пороха в процессе его хранения. Они замедляют скорость разложения НЦ, исключают ее автокаталитическое разложение и, тем самым, увеличивают срок безопасного хранения и служебной пригодности порохов.

В качестве штатных СХС нитратов целлюлозы на протяжении длительного времени используются производные мочевины (централит I и централит II) и дифениламина (ДФА). Дифениламин связывает оксиды азота, превращаясь в нитродифенилнитрозоамин, динитродифениламин, тринитродифениламин и другие нитро- и нитрозопроизводные, обладающие, в свою очередь, определенной стабилизирующей активностью. В случае централитов оксиды азота также связываются как исходной молекулой, так и промежуточными продуктами нитрования. Для распределения стабилизаторов на молекулярном уровне в объеме пороховой гранулы на стадии формирования порохов применяют растворители, одновременно активные по отношению к нитратам целлюлозы и к СХС.

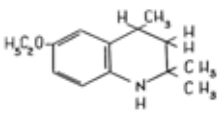
Существенным недостатком вышеназванных стабилизаторов является их высокая токсичность, оказывающая неблагоприятное воздействие на организм человека при работе с ними, которое может привести к отравлению или развитию профессиональных заболеваний. Так, дифениламин (ПДКр.з. = 1 мг/м³, 2 класс опасности) при длительной работе с ним поражает нервную, сердечно-сосудистую системы и кровь, раздражает кожу [1]. Промежуточный продукт нитрования – дифенилнитрозоамин [2] является канцерогеном, способным вызывать развитие опухолей [3].

Кроме того, если боевые пороха находятся в герметичных металлических гильзах и патроны с метательными зарядами из них снаряжаются на автоматических линиях, то охотничьи патроны, в отличие от них, могут снаряжаться вручную (в бумажные условно герметичные гильзы) охотниками, которые непосредственно контактируют с порохом, зачастую, пренебрегая правилами безопасного обращения. Утилизация устаревших порохов, содержащих токсичные продукты нитрования ДФА, также характеризуется определенной степенью опасности. Это обстоятельство ограничивает сферы использования данных видов продукции. В связи с этим, актуальна задача поиска новых, малотоксичных стабилизаторов химической стойкости нитратов целлюлозы.

Результаты и дискуссия

Согласно данным [4] в качестве потенциального СХС порохов предложен 6-этокси-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (IFO-6ET), обладающий более высоким стабилизирующим эффектом по сравнению с ДФА (газовыделение по ОСТ В 84-2085 0.4-2.5 кПа вместо 4.7-5.3 кПа при норме не более 8 кПа при вводе 0.8 масс. %), что позволяет сократить его содержание в порохах гражданского назначения в 2-3 раза.

Табл. 1. Физико-химические характеристики IFO-6ET (ТУ 2492-001-72773908-2004).

Наименование показателя	Норма
1. Структурная формула	
2. Внешний вид	Кристаллическое вещество со специфическим запахом от белого до бежевого цвета, окрашивающееся при хранении до коричневого цвета
3. Массовая доля основного вещества, %, не менее	92
4. Температура плавления, °С	35-41
5. Показатель преломления при 50° С, n _D ⁵⁰	1.5290-1.5310
6. Класс опасности по ГОСТ 12.1.007	3 (не оказывает раздражающего действия на кожный покров, sensibilizing действие не выявлено)

Изучение токсических характеристик IFO-6ET позволило идентифицировать его как соединение 3 класса опасности (протокол ООН №19815-2004 от 2.06.2004) (табл. 1). Однако необходимо установить отсутствие образования нитрозопроизводных при нитровании гидрированных хинолинов по сравнению с ДФА, для которого в качестве первичной реакции рассматривается образование нитрозодифениламина, хотя с позиций электрофильного и радикального замещения можно было бы ожидать преимущественного образования нитропроизводных.

Одним из возможных объяснений этого являются стерические препятствия, мешающие введению нитрогруппы в N-положение. Ранее расчетным методом было показано, что нахождение нитрогруппы в плоскости кольца крайне невыгодно из-за очень сильных стерических напряжений, связанных с отталкиванием кислородов нитрогруппы от водородов и углеродов молекулы ДФА.

Даже при повороте NO₂ группы на 90 °С относительно плоскости фенильного кольца электронная энергия более, чем на 40 кДж выше, чем для других монопроизводных. Наиболее реальным механизмом взаимодействия NO₂ с NH-группой является реакция элиминирования гидроксила, протекающая по схеме:



Так как это энергетически более выгодно, чем прямое нитрование, что было подтверждено модельной реакцией взаимодействия двуоксида азота с аммиаком [5].

Анализ электронной структуры *N*-нитрозодифениламина (рис. 1) показывает увеличение индексов свободной валентности в *орто*-положениях. В эти положения происходит радикальная атака NO₂ с образованием нитрозонитрозамещенных. Другим выгодным положением с позиций радикального замещения является положение 4',4. Поэтому на начальных стадиях разложения НЦ-порохов наблюдается образование 4- и 4'-мононитро- и динитродифениламинов. Так как процессы замещения могут происходить одновременно по нескольким направлениям, то однозначно определить преимущественное положение замещения трудно. В ди- и тринитрозамещенных ДФА *N*-нитрозогруппы нет.

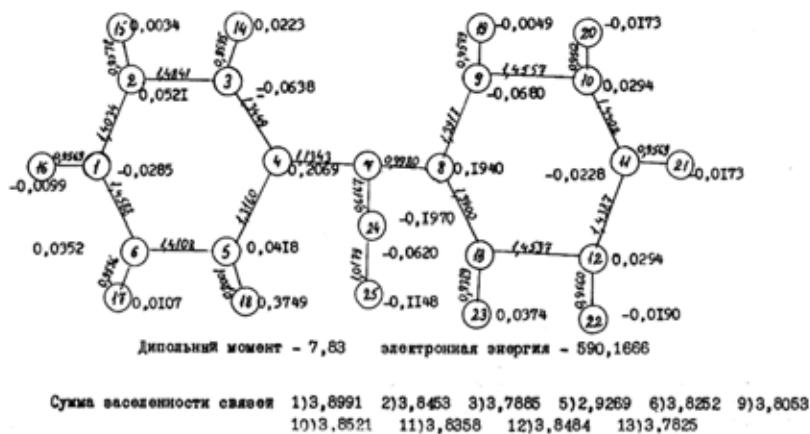
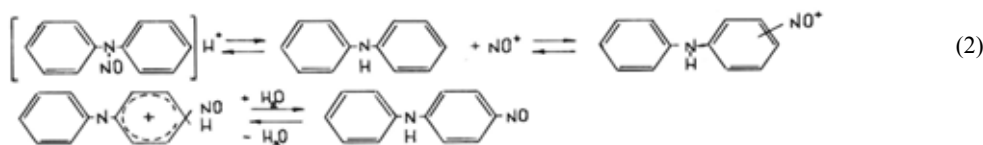


Рис. 1. Электронная структура *N*-нитрозо-ДФА (NO группа в плоскости кольца).

Предложен механизм перегруппировки *N*-нитрозо-ДФА в *para*-нитрозо-ДФА, а затем NO группа по классической схеме окисляется до нитрогруппы.



В отличие от ДФА в молекулах хинолинов, не содержащих объемные заместители, нет положений, стерически затрудненных для ввода NO₂групп. Нитрование гидрированных хинолинов определяется классическими факторами: характером заместителя, его положением в ароматическом кольце, степенью гидрирования гетероцикла. На примере стабилизации реакции окисления углеводов гидрированными хинолинами показано, что наиболее эффективными являются 6- и 8-окситетрагидрохинолины [6], а одним из промежуточных продуктов превращения гидрированных хинолинов с алкильными и алкоксизаместителями в ароматическом кольце в реакциях свободнорадикального окисления являются нитроксильные радикалы (>NO), которые усиливают антиокислительное действие ингибитора в полиненасыщенных соединениях.

Более подробно электрофильное замещение 2,2,4-триметил-4-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина (**I**) и некоторых его *N*-ацилпроизводных было изучено в работе [7] при нитровании нитрующей смесью, состоящей из HNO₃ (плотность 1.45 кг/дм³) и 93%-ной серной кислоты (метод *a*), дымящей азотной кислотой в уксусной кислоте (метод *b*), в уксусном ангидриде (метод *в*) и в хлороформе в присутствии каталитических количеств уксусного ангидрида (метод *г*) при 0 °С. Поскольку sp³-гибридизация атома углерода в положении 4 создает некомпланарность молекулы (**I**), то следует ожидать введения нитрогруппы как в тетрагидрохинолиновое, так и в бензольное кольцо в положение 4. Однако в зависимости от условий нитрования процесс электрофильного замещения реализуется по различным направлениям. Так, при нитровании соединения (**I**) по методам *a* и *b* происходит преимущественная электрофильная атака фенильного кольца в положение 4, что связано с протонизацией группы N-H, дезактивирующей тетрагидрохинолиновое ароматическое кольцо. Нитрование соединения (**I**) по методу *в* приводит к замещению и в тетрагидрохинолиновом кольце с образованием тринитрозамещенных. Однако во всех случаях нитрозо-соединения зафиксированы не были.

В условиях хранения и эксплуатации НЦ-порохов в температурном диапазоне ±50 °С условия воздействия нитрогрупп на СХС иные, чем рассмотренные выше. Поэтому были изучены продукты замещения, образующиеся при нитровании IFO-6ET слабыми (0.5 и 5%), дымящей концентрированной азотными кислотами и оксидами азота при комнатной температуре (≈20 °С). В процессе нитрования периодически отбирались образцы на определение ИК спектров.

Образцы IFO-6ET были сняты в виде пленок на подложках из KBr или NaCl на ИК спектрофотометре мод. *Specord 75 IR* фирмы *Carl Zeiss* в стандартном спектральном диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹ (рис. 2). Следует отметить, что полос поглощения в области 1440-1480 см⁻¹, характерной для образования нитрозосоединений, т.е. R-N=O групп, не наблюдается (табл. 2).

В области валентных колебаний NO₂ групп при 1580 см⁻¹ (ν^{AS}) и 1370 см⁻¹ (ν^S) происходит увеличение интенсивности и изменение формы полос поглощения, что указывает на протекание начальной стадии замещения ароматического кольца нитрогруппами. Степень замещения оценивали сравнением интегральных интенсивностей полос поглощения до и после нитрации IFO-6ET. В соответствии с полученными данными разность не превышает 5-7%.

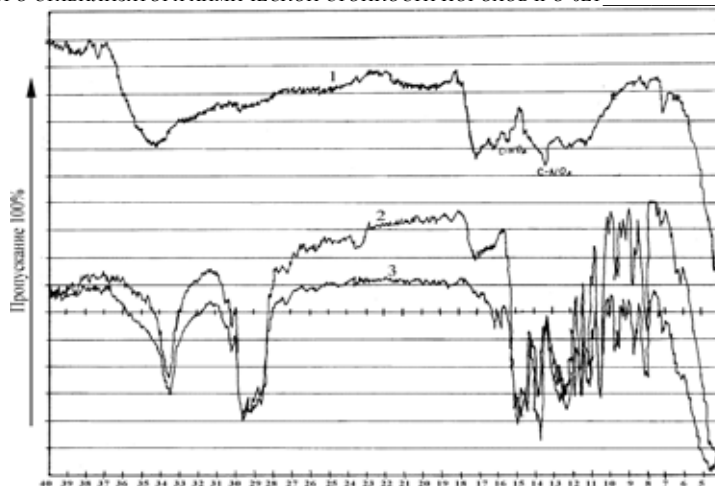


Рис. 2. ИК спектры IFO-6ET: 1 – после обработки концентрированной азотной кислотой в течение 3-х недель; 2 – обработанный 0.5 %-ной азотной кислотой; 3 – исходный.

Таким образом, первоначально, в результате протонизации группы N-H, дезактивирующей тетрагидрохинолиновый гетероцикл, электрофильное замещение происходит по фенильному кольцу IFO-6ET. Аналогичные результаты получены и при исследовании ИК спектров порохов, содержащих IFO-6ET, после термостатирования при температурах 110 и 125 °С, для которых было зафиксировано отсутствие полосы поглощения нитрогрупп, а изменения в ИК спектрах порохов относятся к валентным колебаниям ароматического фенильного кольца (рис. 3, табл. 3). При длительной обработке IFO-6ET оксидами азота в течение длительного времени (3 недели) в ИК спектрах наблюдается значительное увеличение интенсивности поглощения нитрогрупп, сопровождаемое сдвигом полосы на 90 см⁻¹. Одновременно с этим появляется широкая полоса, характерная для ν_{OH}-валентных колебаний при ν=3440 см⁻¹, т.е. при длительном воздействии происходит радикальная атака NO₂, приводящая к замещению в тетрагидрохинолиновом кольце с образованием нитрозамещенных (уравнение 3).

Табл. 2. Отнесение полос поглощения IFO-6ET после длительной обработки оксидами азота.

ν, см ⁻¹	Отнесение частот колебаний	ν, см ⁻¹	Отнесение частот колебаний
720	δ _{сн} – маятниковые деформационные колебания	1630	ν _{он} – валентные колебания С-Н и ОН групп
810	ν _{с-н} – валентные колебания С-Н связи	1720	ν _{с=о} – валентные колебания С=О групп
1140...1235	δ _о – деформационные скелетные колебания	2900-3000	ν _{сн} – валентные колебания СН,СН ₂ групп
1360	ν ^с _{NO2} – симметричные валентные колебания С-NO ₂ групп	3280	ν _{NH} – валентные колебания NH групп
1550	ν ^{ас} _{NO2} – ассиметричные валентные колебания С-NO ₂ групп	3440	ν _{он} – валентные колебания ОН групп

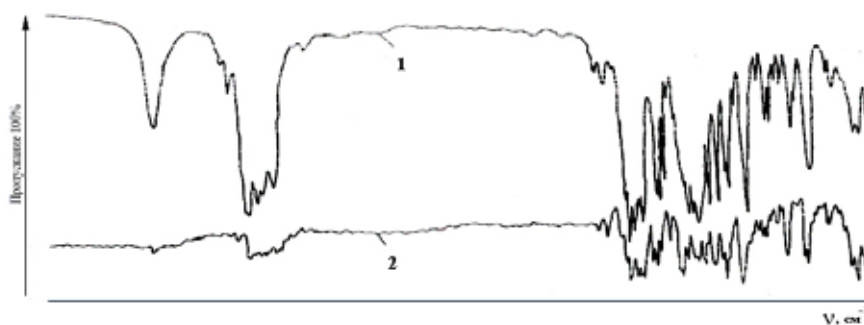


Рис. 3. ИК спектры пороха, содержащего 0.5 масс. % IFO-6ET: 1 – до термостатирования; 2 – после термостатирования.

Табл. 3. Отнесение полос поглощения в ИК спектрах порохов.

ν, см ⁻¹	Отнесение частот колебаний
3362	Валентные колебания NH групп
3050; 3020	Валентные колебания =СН- групп ароматического кольца
2972; 2931; 2884	Валентные колебания СН-, СН ₂ -, СН ₃ групп
1570; 1500; 1490; 1442	Колебания скелета кольца -С=C-
1270; 1263; 1233	Колебания С _{ар} -N
1190; 1150; 1105	Плоскостные деформационные колебания
1044	Валентные колебания -СН- групп ароматического кольца
860; 800	Деформационные колебания NH групп
720; 700; 695	Деформационные колебания -СН- групп кольца

ностью к изменениям во внешних электронных оболочках молекул, т.е. отражающая как процессы меж- и внутримолекулярных взаимодействий и комплексообразования, так и замещения. Во- вторых, в УФ области спектра можно снимать водные растворы соединений без их предварительного выделения из раствора.

УФ спектры кислотных растворов IFO-6ET были сняты на спектрофотометре nV-VIS-NIR мод. 565 фирмы Shimadzu в спектральном интервале 190-800 нм. Образцы снимали в кюветках с толщиной поглощающего слоя 0.10 и 1.00 см. В УФ спектре исходного IFO-6ET присутствуют полосы поглощения при λ₁=180 нм и λ₂=239 нм, λ₃=305 нм (рис. 4).

Эти данные свидетельствуют об образовании сильных меж- и внутримолекулярных связей, в первую очередь, по NH группе. Но наиболее характерным является появление интенсивных полос поглощения при 1360 см⁻¹ и 1550 см⁻¹, которые относятся к валентным колебаниям С-NO₂ групп. Поскольку в процессе нитрования IFO-6ET (схема 1) часть продукта растворяется в азотной кислоте, были дополнительно изучены спектры продуктов замещения, находящихся в жидкой фазе.

В качестве метода исследования использована УФ спектроскопия, обладающая высокой чувствитель-

Схема 1.

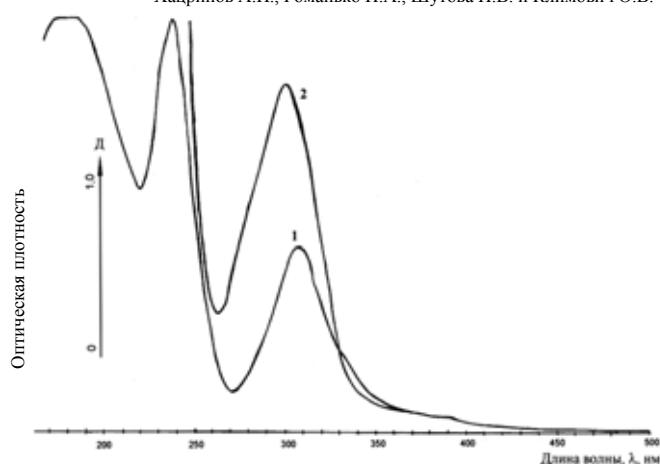
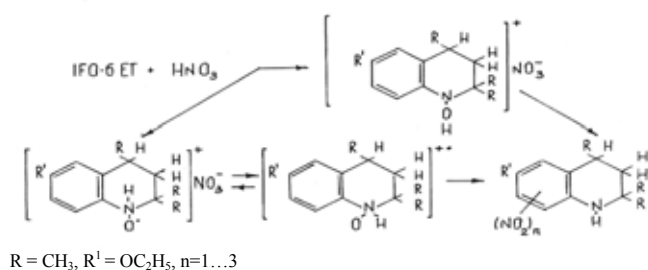


Рис. 4. УФ спектры исходных компонентов:
1 – IFO-6ET в воде; 2-5%-й раствор HNO₃ в воде.

УФ поглощение IFO-6ET, в первую очередь, связано с переходами π -электронов кольца. При возбуждении электроны с невозбужденных π -орбиталей переходят на возбужденные π^* -орбитали. С учетом вырождения в УФ спектре появляются вышеперечисленные три полосы поглощения, обусловленные $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами. Наиболее коротковолновая полоса, принадлежащая разрешенному переходу, с максимумом при 180 нм, имеет высокий коэффициент экстинкции $\epsilon=50000$ (%·нм)⁻¹. Поскольку в данной области обычно поглощают соединения с насыщенными связями и наблюдается взаимное перекрывание полос поглощения примесей и исследуемого компонента, то в дальнейшем эта полоса не рассматривалась.

Полоса поглощения при $\lambda=239$ нм соответствует запрещенному $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу и ее интенсивность ниже ($\epsilon=2000$ см⁻¹, %⁻¹), чем у полосы поглощения $\lambda=180$ нм. Еще меньше интенсивность у полосы поглощения $\lambda=305$ нм ($\epsilon=150$ см⁻¹, %⁻¹). Данная полоса также обусловлена $\pi \rightarrow \pi^*$ переходом, который запрещен по симметрии. Наличие сопряжения насыщенного бензольного кольца с гетероциклом объясняет длинноволновый сдвиг полос поглощения IFO-6ET по сравнению с бензолом. Кроме того, наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения (гиперхромный эффект) за счет сопряжения с NH группой, т.е. изменения в УФ спектре IFO-6ET, обуславленные в основном эффектом сопряжения, определяются силой взаимодействия заместителей с π -электронами кольца.

Этот факт позволяет провести интерпретацию спектров продуктов взаимодействия IFO-6ET с азотной кислотой различной концентрации. Нитрогруппа в 0.5%-ном растворе азотной кислоты проявляется в виде слабой полосы, обусловленной переходом $\pi \rightarrow \pi^*$, при $\lambda=300$ нм. При увеличении концентрации HNO₃ с 0.5 до 5.0% наблюдается bathochromic сдвиг полосы поглощения IFO-6ET с 239 нм до 273 нм (в 0.5%-ой HNO₃) и 285 нм (5%-ой HNO₃) для $\pi \rightarrow \pi^*$ запрещенного перехода с одновременным гиперхромным эффектом. Так, вместо одной полосы поглощения IFO-6ET при $\lambda=305$ нм появляются две полосы поглощения при $\lambda_1=306$ нм и $\lambda_2=343$ нм в слабом растворе (0.5%) азотной кислоты и при $\lambda_1=320$ нм и $\lambda_2=343$ нм в 5%-ном растворе HNO₃ (рис. 5 и 6).

Как показали квантово-механические расчеты, полосы поглощения монозамещенных хинолина можно рассматривать как полосы локального возбуждения бензольного кольца, измененные под влиянием заместителя [8]. Однако, кроме этого существуют переходы, при которых происходит преимущественное уменьшение электронной плотности на одном фрагменте молекулы с соответствующим увеличением на другом. Это так называемые переходы с внутримолекулярным переносом заряда.

В УФ спектре смеси IFO-6ET + HNO₃ (0.5%) полосой поглощения, отвечающей такому переходу, является полоса с $\lambda_{\max}=335$ нм. При увеличении концентрации смеси ($C_{\text{HNO}_3}=5\%$) сдвиг в длинноволновую область спектра возрастает, что объясняется, в первую очередь, усилением меж- и внутримолекулярных связей, в том числе с протонами бензольного кольца, а во-вторых, затруднением взаимодействия за счет замещения протона в NH группе гетероцикла на NO₂ группу.

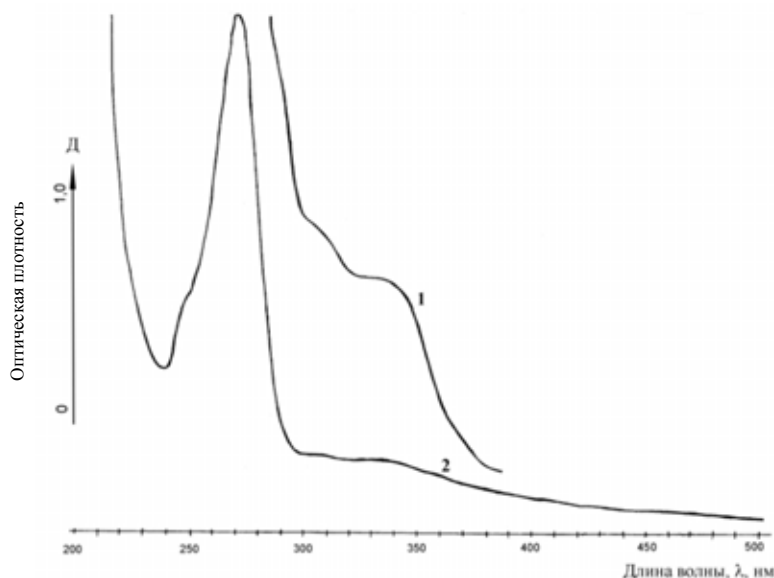


Рис. 5. УФ спектры нитропроизводных IFO-6ET в 0.5%-ом растворе HNO₃:
1 – кювета толщиной 1.0 см; 2 – кювета толщиной 0.1 см.

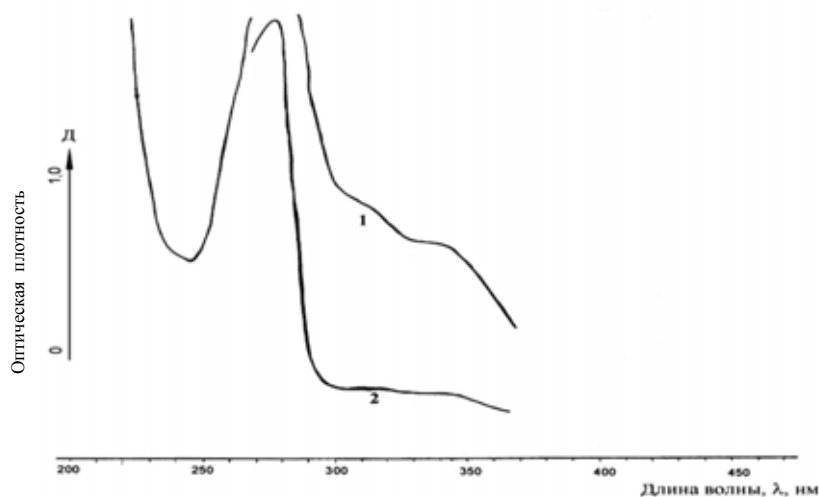


Рис. 6. УФ спектры нитропроизводных IFO-6ET в 5.0%-ом растворе HNO₃:
1 – кювета толщиной 1.0 см; 2 – кювета толщиной 0.1 см.

Таким образом, на первом этапе взаимодействия, когда происходит обработка IFO-6ET разбавленными растворами азотной кислоты, происходит слабое взаимодействие нитрогрупп с протонами бензольного кольца и с NH группой хинолинового кольца с образованием водородных связей, а затем замещение протонов NH группы и бензольного кольца.

В продуктах взаимодействия IFO-6ET с концентрированной азотной кислотой наблюдается изменение спектра, при этом полосы поглощения сдвигаются до $\lambda=256$ нм, 345 нм и 417 нм (рис. 6). Полученные изменения объясняются протеканием реакции нитрования гидрированных хинолинов. В соответствии с литературными данными [7] предполагается введение нитрогрупп как в тетрагидрохинолиновое, так и в бензольное кольцо. На последнем этапе реализуется реакция радикального превращения по уравнению 3.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы:

- на первом этапе IFO-6ET взаимодействует с NO₃ группами через образование слабых межмолекулярных связей типа водородных;
- затем происходит замещение протонов NH групп на нитрогруппы с одновременным образованием комплексов;
- далее процесс протекает через образование комплексов с одновременным замещением протонов бензольного кольца на нитрогруппы;
- на последнем этапе происходит реакция диссоциации с образованием кислоторастворимых комплексов сильно полярных нитратных солей.

Данные ИК и УФ спектроскопии подтверждаются исследованиями продуктов нитрования методом тонкослойной хроматографии (ТСХ), которую проводили на пластинках с закрепленным слоем силикагеля марки *Silufol UV-754* фирмы *Kavaliar*. Наиболее оптимальным вариантом подвижной фазы, обеспечивающим четкое разделение компонентов, является смесь толуол : ацетон : хлористый метилен : гептан в соотношении 1 : 1 : 1 : 1. Для детектирования пятен на пластинках ТСХ использовали «Хроматоскоп» (источник УФ излучения) и йодную камеру. В табл. 4 приведены значения R_f IFO-6ET и продуктов его нитрования. IFO-6ET проявляется в виде пятна большой площади интенсивной коричнево-красной окраски с R_f=0.58, массовая доля которого по оценке площади S, интенсивности пятен и с учетом логарифмической зависимости площади пятна от массы вещества составляет 95...98%. При этом наблюдается практически идентичная картина распределения пятен на ТСХ пластинке как для чистого IFO-6ET, так и для обработанного слабым раствором азотной кислоты (0.5%). Следов нитропроизводных, которым соответствуют пятна с характерной зеленоватой окраской, не обнаружено. Пятна под номером 1, 2, 3, 5, 6 обусловлены примесями, содержащимися в техническом IFO-6ET. Их идентификация не входит в задачу исследований.

Табл. 4. Результаты ТСХ исследований продуктов нитрования IFO-6ET.

Номер пятна, начиная со старта	R _f IFO-6ET технического	R _f IFO-6ET после обработки слабой азотной кислотой	Площадь (S) и интенсивность окраски пятен на пластинке ТСХ	Примечание
1	0.10	0.10	Слабо-розовое пятно малой площади	Примесь
2	0.18	0.17	То же	То же
3	0.30	0.30	Розовое окрашивание средней площади	То же
4	0.58	0.56	Интенсивное кирпично-красное окрашивание максимальной площади	Основное вещество, 95-98%
5	0.68	0.68	Бледно-розовое пятно малой площади	Примесь
6	0.73	0.73	То же	То же

Табл. 5. Значения R_f IFO-6ET до и после обработки оксидами азота длительное время.

Номер пятна, начиная со старта	R _f IFO-6ET технического*	R _f IFO-6ET после обработки оксидами азота**	Примечание
1	0.10	0.00	* Цвет пятен варьируется от
2	0.18	0.05	светло-розового до
3	0.30	-	темно-коричневого
4	0.58	-	** Цвет пятен
5	0.68	-	желтый
6	0.73	-	

Из результатов табл. 4 можно сделать вывод, что в условиях мягкой обработки нитрующими агентами IFO-6ET обладает высокой степенью структурной стабильности. Небольшое уменьшение R_f от 0.58 до 0.56 объясняется слабым взаимодействием с образованием водородных связей и соответственно небольшим «утяжелением» молекулы IFO-6ET. Эти данные хорошо согласуются с результатами исследований методом ИК спектроскопии.

При обработке IFO-6ET в течение 3-х недель оксидами азота в замкнутом объеме на пластинке ТСХ появляются два новых пятна желтого цвета с R_f значительно меньшими, чем у

IFO-6ET (табл. 5). Следует отметить, что аналогичная картина наблюдается на пластинках ТСХ для ДФА и его производных, а

именно, тринитрозамещенные ДФА имели R_f от 0 до 0.1-0.15. На основании вышеизложенного, можно сделать вывод, что в продуктах взаимодействия IFO-6ET с оксидами азота нет нитрозосоединений. Реакция идет по пути замещения протонов в ароматическом кольце на нитрогруппы. Причем, на первом этапе происходит образование слабых водородных связей типа Ag-H...O-NO-R, затем – электрофильное монозамещение в ароматическом кольце и только при длительном воздействии образуются ди- и тринитрозамещенные IFO-6ET. Таким образом, комплекс проведенных исследований подтвердил отсутствие образования нитрозопроизводных при воздействии нитрующих соединений на IFO-6ET и, тем самым, возможность его применения в качестве СХС НЦ, как менее токсичного компонента по сравнению с ДФА.

Вывод

ИК и УФ спектроскопией и методом тонкослойной хроматографии изучен процесс нитрования 6-этокси-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидро-хинолин (IFO-6ET) различными нитрующими агентами, Установлено отсутствие образования нитрозопроизводных IFO-6ET, что подтверждает его большую экологическую безопасность по сравнению с дифениламином и возможность использования в качестве стабилизаторы химической стойкости порохов.

Литература

- [1] Крейги Ф. Стабилизация нитратов целлюлозы. *Chem. Prumys.* **1960**. Vol.10. №3. P.123-126.
- [2] Закощиков А.П. Нитроцеллюлоза. М.: *Оборонгиз.* **1950**. 371с.
- [3] Вредные вещества в химической промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Под ред.засл.деят.науки проф. Лебедева. Л.: *Химия.* **1969**. 532с.
- [4] Иванов Ю.А., Фролов А.Ю., Осин В.В., Перевезенцев В.М., Ляпин Н.М. и др. Патент РФ 2229467, МПК⁷ С06В 25/18, 21/00, 25/28, С06Д 5/00. Стабилизатор химической стойкости нитроцеллюлозных порохов и твердых ракетных топлив и способ их обработки. 2003125795. заявл.25.08.2003; опубл.27.05.2004. *Бюлл.* **2004**. №15.
- [5] Лобанова Т.В., Касаикина О.Т., Иванов Ю.А., Шапиро А.Б. и др. Ингибирующее действие гидрированных оксихинолинов при окислении полиеновых и алкилароматических углеводородов. *Доклады АН СССР.* **1979**. Т.245. №3. С.643-646.
- [6] Шмырева Ж.В., Шихалиев Х.С., Залукаев Л.П., Иванов Ю.А. и др. Нитрование 2,2,4-триметил-4-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина и его N-ацилпроизводных. *ЖОХ.* **1989**. Т.59. Вып.6. С.1391-1397.
- [7] Казина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектропии в органической химии. М.: *Изд-во Москов. ун-та.* **1979**. 240с.