

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК –
ОБОСОБЛЕННОЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО НАУЧНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КРАСНОЯРСКИЙ
НАУЧНЫЙ ЦЕНТР СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК»

На правах рукописи



Лутошкин Максим Александрович

**Состав, строение и свойства новых функциональных материалов и
металлокомплексов, полученных на основе полифенолов растительной
биомассы**

Научная специальность: 1.4.4 - физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., профессор
Кузнецов Борис Николаевич

Красноярск – 2022

СОДЕРЖАНИЕ

Список сокращений и условных обозначений	4
Введение	5
Глава 1. Литературная часть	9
1.1 Строение и свойства лигнинов	9
1.2 Получение и свойства органосольвентных лигнинов	14
1.3 Получение и свойства сульфатированных лигнинов	16
1.4 Получение и свойства гелей на основе лигнина	19
1.5 Модификация растительных полимеров реакциями теломеризации	23
1.6 Выделение, строение и свойства флавоноидов	25
1.7 Заключение по литературному обзору	29
Глава 2. Экспериментальная часть	31
2.1 Реагенты и их приготовление	31
2.2 Методика синтеза сульфатированных лигнинов	32
2.3 Методика синтеза гелей на основе лигнина и флавоноидов	33
2.4 Методика теломеризации лигнинов в водных растворах	35
2.5 Методы синтеза производных флавоноидов	36
2.6 Изучение лигнинов и продуктов их модификации физико-химическими методами	37
2.7 Изучение комплексообразования и кислотно-основных равновесий в растворах	39
2.8 Методы квантово-химического моделирования	40
Глава 3. Результаты и их обсуждение	42
3.1 Состав, строение и термодинамические свойства этаноллигнинов хвойной и лиственной древесины	42
3.1.1 Изучение состава и строения этаноллигнинов сосны, пихты, березы и осины	42
3.1.2 Изучение термодинамических свойств этаноллигнинов сосны, пихты	

березы, осины и крафт-лигнина	45
3.2 Состав и строение сульфатированного этаноллигнина пихты, полученного с использованием сульфаминовой кислоты	57
3.2.1 Синтез сульфатированного этаноллигнина пихты	57
3.2.2 Анализ сульфатированного этаноллигнина пихты физико-химическими методами	62
3.3 Состав и строение этаноллигнинов, модифицированных каталитической теломеризацией 1,3-бутадиеном	67
3.4 Состав и строение гелей, полученных с использованием танинов и этаноллигнина пихты	76
3.4.1 Строение и свойства органических гелей	76
3.4.2 Строение и свойства углеродных гелей	89
3.5 Изучение взаимодействия флавоноидов и редкоземельных металлов в водных растворах	95
Выводы	108
Список литературы	110
Приложение А1	121

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

УФ-спектроскопия – спектрофотометрия

³¹P-ЯМР – ядерный магнитный резонанс на атомах ³¹P

РЗЭ – редкоземельные элементы

УГ – углеродные гели

ЛМД – лигнин молотой древесины (лигнин Бьёркмана)

ЩЛ – щелочной лигнин

КЛ – предварительная обработка разбавленными кислотами

ЭОЛ – этанольный органосольвентный лигнин

ОС-ЛМД – органосольвентный лигнин из измельченной древесины.

ТТPTS – натриевая соль три(3-сульфонатофенил)фосфина

QSA – кверцетин-5'-сульфоновая кислота

MSA – морин-5'-сульфоновая кислота

QBR – 6-бромокверцетин

DFT – теория функционала плотности

ЭЛО – этаноллигнин осины

ЭЛП – этаноллигнин пихты

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы

Растительная биомасса является перспективным возобновляемым сырьем для получения широкого спектра ценных органических веществ[1]. К основным полимерным компонентам лигноцеллюлозной биомассы относятся целлюлоза, лигнин и гемицеллюлозы. Целлюлоза и гемицеллюлозы являются растительными полисахаридами, лигнин – аморфным полимером ароматической природы, структура которого сформирована фенилпропановыми фрагментами[2]. В традиционных процессах химической переработки древесной биомассы, осуществляемых на целлюлозно-бумажных и гидролизных производствах, перерабатывается только целлюлозная составляющая биомассы, а лигнин остается в виде трудноутилизируемого отхода, загрязняющего окружающую среду[3]. В настоящее время отсутствуют эффективные технологии переработки лигнина, образующегося в значительных количествах в качестве отхода целлюлозно-бумажных и гидролизных производств. Этим обусловлена высокая актуальность исследований по созданию новых высокотехнологичных методов переработки лигнина в востребованные материалы и установлению их физико-химических характеристик.

Растительная биомасса, наряду с полимерными компонентами, содержит ценные низкомолекулярные соединения, в частности, флавоноиды, которые играют важную роль в метаболизме растений[4,5]. Характерной особенностью данных соединений является их способность образовывать устойчивые хелаты с ионами редкоземельных металлов. Однако, детально процессы взаимодействия флавоноидов и редкоземельных металлов не изучены. Разработка новых подходов к эффективному использованию лигнинов и флавоноидов позволит расширить ассортимент получаемых

востребованных продуктов и увеличить экономическую эффективность производств по переработке древесного сырья.

Цель работы заключалась в установлении состава, строения и свойств этаноллигнинов хвойной и лиственной древесины, модифицированных путем сульфатирования сульфаминовой кислотой и каталитической теломеризацией 1,3-бутадиеном, органических и углеродных ксерогелей на основе этаноллигнинов и таннинов пихты, а также в изучении процессов взаимодействия флавоноидов с ионами редкоземельных металлов.

Для достижения этой цели решались следующие **задачи**:

- Установить состав, строение и термодинамические свойства этаноллигнинов древесины сосны, пихты, осины и березы с использованием физико-химических методов ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -ЯМР, ТГ/ДТГ, СЭМ, элементного анализа.
- Разработать новый метод синтеза сульфатированных этаноллигнинов пихты, с использованием нетоксичной сульфаминовой кислоты в качестве сульфатирующего агента, и охарактеризовать их методами ИКС, ЯМР, ГПХ и элементного анализа.
- Установить возможность химической модификации этаноллигнинов с использованием метода каталитической теломеризации с 1,3-бутадиеном и охарактеризовать продукты теломеризации методами ^{31}P -ЯМР и СЭМ.
- Разработать новые методы получения пористых органических и углеродных ксерогелей на основе этаноллигнина и таннинов пихты, охарактеризовать их методами ИКС, СЭМ, БЭТ.
- Определить равновесные термодинамические и спектральные характеристики комплексов кверцетина, морина и их производных с редкоземельными металлами.

Научная новизна. Методом ^{31}P -ЯМР впервые установлено содержание и характер распределения гидроксильных групп в этаноллигнинах сосны, пихты, березы и осины. С использованием метода ТГ/ДТГ показано, что гваяцильная структура этаноллигнина хвойной древесины термически более устойчива чем сирингильная структура, преобладающая в этаноллигнине

лиственной древесины. Разработан новый метод синтеза сульфатированного этаноллигнина пихты, основанный на использовании нетоксичной сульфаминовой кислоты в качестве сульфатирующего агента. Методом 2Д ЯМР ^1H и ^{13}C установлено, что при оптимальных условиях синтеза сульфаминовая кислота преимущественно реагирует со спиртовыми группами этаноллигнина. По данным метода ГПХ сульфатированный этаноллигнин имеет более высокую молекулярную массу и пониженную степень полидисперсности по сравнению с исходным этаноллигнином. Впервые показана возможность химической модификации этаноллигнинов путем каталитической теломеризации с 1,3-бутадиеном. Разработан новый метод получения пористых органических и углеродных ксерогелей на основе этаноллигнина и таннинов пихты, охарактеризована их текстура и строение. Установлена возможность регулирования в широких пределах плотности и пористости ксерогелей путем вариации соотношения танин/этаноллигнин в исходной смеси. Определены константы устойчивости комплексов различных флавоноидов и их производных с ионами редкоземельных металлов в водном растворе.

Практическая значимость работы. Полученные результаты могут быть использованы для разработки новых методов получения функциональных биополимеров на основе сульфатированных древесных лигнинов, а также пористых органических и углеродных гелей из древесных полифенолов, применяемых в качестве сорбирующих и изоляционных материалов, средств адресной доставки лекарств и других областях. Полученные термодинамические данные о комплексах флавоноидов и редкоземельных металлах могут быть использованы для селективного разделения и концентрирования последних.

На защиту выносятся:

-Результаты физико-химического исследования состава, строения и термодинамических свойств этаноллигнинов хвойной (сосна, пихта) и лиственной (береза, осина) древесины.

-Результаты изучения нового процесса сульфатирования этаноллигнина пихты нетоксичной сульфаминовой кислотой и физико-химического исследования строения сульфатированных этаноллигнинов.

-Результаты исследования состава, термической устойчивости и морфологии этаноллигнинов, модифицированных путем каталитической теломеризации с 1,3-бутадиеном.

-Результаты изучения состава и строения органических и углеродных ксерогелей, полученными новыми методами из этаноллигнина и таннинов пихты.

-Массив данных констант устойчивости комплексов флавоноидов с ионами редкоземельных металлов в водных растворах.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 статей в журналах рекомендованных перечнем ВАК.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 129 страницах и включает 31 рисунок, 8 схем и 31 таблицу, 1 приложение, библиография насчитывает 105 наименований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНАЯ ЧАСТЬ

1.1 Строение, свойства и получение лигнинов

Полифенольные вещества, играющие роль соединительной ткани в сосудистых растениях, именуемых сегодня лигнинами, возникли в живой природе в ходе эволюции высших растений примерно 360 млн лет назад[6]. Начиная с каменноугольного периода, именно благодаря тому, что естественный отбор шел в направлении развития тех растений, которые регенерировали и использовали лигнин в своем метаболизме[6], лигнины встречается в живой природе повсеместно. Залежи ископаемого угля, обеспечившие промышленную революцию в XVIII-XIX веках и образовавшиеся примерно 300 млн лет назад, также сформировались благодаря разложению сосудистых растений, содержащих лигнины.

История исследования лигнина, начавшаяся в 1838 году [7], насчитывает к 2020 году уже порядка 50000 – 60000 публикаций (рисунок 1).

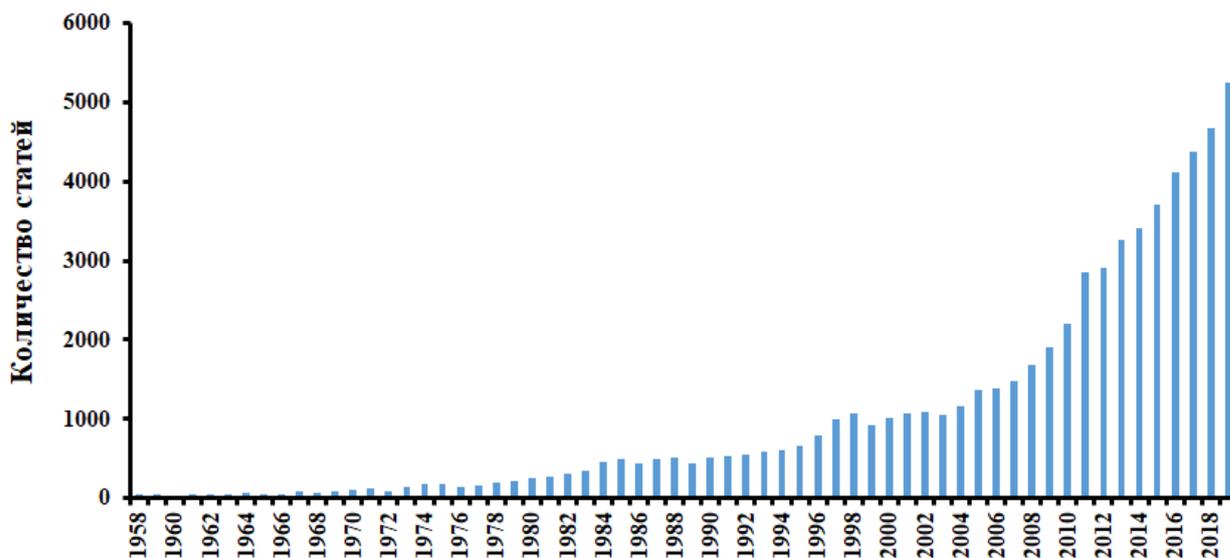


Рисунок 1. Количество статей, изданных на английском языке, связанных с исследованием лигнина в период с 1958 по 2019 год

Структура лигнина неоднородна, состоит из многочисленных структурных единиц, хаотична по степени полимеризации [8] и стерически скорее всего имеет спиральную структуру [9,10]. Основные структурные звенья лигнинов продемонстрированы на рисунке 2.

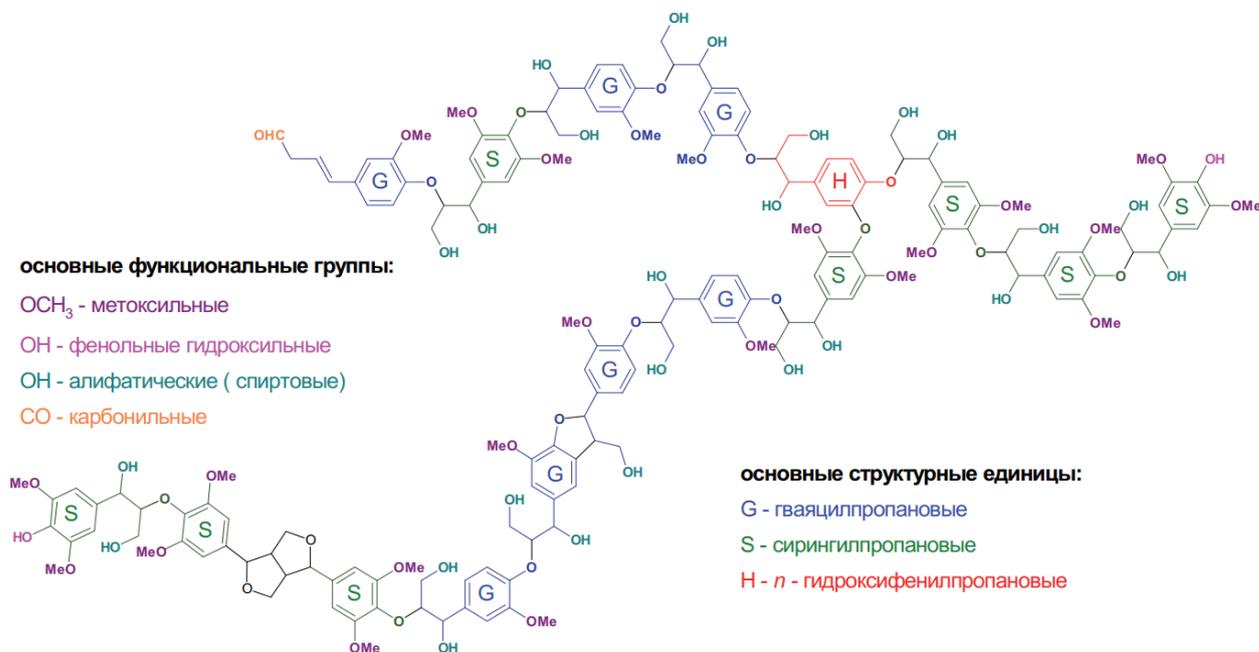


Рисунок 2. Пример структурной модели макромолекулы лигнина [10]

На сегодняшний день твердо установлено, что основными структурными единицами во всех типах лигнина являются фенолпропановые структурные звенья. Гомологи этих структурных единиц – кониферилловый, синаповый и *p*-кумаровый спирты – также содержатся в структуре лигнина.

Стоит отметить, что соотношение вышеуказанных соединений в структуре лигнинов не является постоянной и варьируется в широких пределах в зависимости от многих факторов. Все эти факторы могут быть разделены на две основные группы, принципиально различные по условиям, от которых они зависят. Первая группа факторов, влияющих на состав и строение лигнина связана с формированием и образованием последнего в процессе метаболизма растений. В зависимости от типа древесины, внешних факторов, которым подвергалась в течении жизни биологическая система, количество и разнообразие биогенных элементов, участвующих в развитии

живой системы, состав и строение формирующихся лигнинов в клетках растений будет существенно различаться. Вторая группа факторов связана с тем, как и каким образом лигнин был извлечен из биомассы: условия экстракции, температура и давление процесса, использование растворителей и наличие катализаторов, и т.д.

Первая группа факторов, на практике, не может быть в достаточной степени отслежена и проанализирована из-за огромного числа факторов, влияющих на процесс. Однако, в литературе присутствуют многочисленные данные о структуре лигнина, полученного различными методами из различных типов биомассы. Существует множество различных путей выделения лигнинов из природной биомассы, которые можно разделить на две основные группы. К одной из них относятся процессы деполимеризации лигнина на растворимые фрагменты, которые отделяют от целлюлозного продукта. К другой – процессы гидролиза полисахаридов до растворимых сахаров, которые отделяют от твердого лигнина. Примером первой группы являются все процессы варки целлюлозы, а примером второй – гидролиз лигноцеллюлозного сырья с получением сахаров, фурфурола и левулиновой кислоты [11].

В таблице 1 приведены основные характеристики лигнинов, полученные из разных типов древесины, различными экстракционными методами с помощью метода гель-проникающей хроматографии [11]. Видно, что параметры молекулярно-массового распределения лигнинов колеблется в довольно широких пределах.

Одним из основных методов, которым можно характеризовать и изучить состав и строение различных типов лигнина является ИК-спектроскопия. Поскольку в структуру лигнина входят различные ароматические, кетонные и спиртовые функциональные группы, ИК-спектры различных типов лигнинов содержат многочисленные полосы поглощения, соответствующие различным типам связей.

Таблица 1. Молекулярно-массовое распределение лигнина из измельченной древесины и выделенного из предварительно обработанной биомассы [11]

Биомасса	Тип обработки	M _n (Да)	M _w (Да)	D
Стебель хлопка	ЛМД	700	1520	2,17
	Аммонийный гидротермальный	560-890	1250-1740	1,83-2,23
Береза { <i>Betula alnoides</i> }	ЛМД	5860	10,860	1,85
	Микроволны	3830	7290	1,90
	Нагрев	5000	11,450	2,29
Бук { <i>Fagus sylvatica</i> }	ЛМД	3690	5510	1,49
	Нагрев	2790	4020	1,44
Сосна Лоблолли { <i>Pinustaeda</i> }°	ЛМД	989	7790	7,9
	<i>Ceriporiopsis subvermispora</i>	743-770	5147-6330	6,7-8,5
	ЛМД	7590	13,500	1,77
	ОС-ЛМД	6530	16,800	2,57
	ЭОЛ	3070	5410	1,77
Осина { <i>Populus albaglandulosa</i> }	ЛМД	4176	13,250	3,17
	Сверхкритическая вода	1042-1357	1655-4429	1,59-3,26
	Сверхкритическая вода + катализатор	949-1097	1526-2753	1,55-2,63
Опилки сосны скрученной широкохвойной	Сульфитная (LS-SP165)	810	1440	1,77
Коммерческая хвойная древесина	Сульфитная (LSD-748)	4800	14000	2,92
Ель { <i>Douglas fir</i> }	ЛМД		7760	
	Глубокие эвтектические растворители		1340	

Таблица 2 демонстрирует основные группы полос поглощения в ИК спектрах этаноллигнинов.

Таблица 2. Основные полосы поглощения в ИК-спектрах этаноллигнинов и виды связей, им соответствующие [12]

Основные полосы поглощения, см ⁻¹		Тип связей	Виды колебаний
ЭЛП (G-тип)	ЭЛО (S≥G)		
3423 с.	3444 с.	ν OH	фенольные, спиртовые
2936-2840 ср.	2937–2842 ср.	ν C-H	алифатич. – CH ₃ , –CH ₂ , –C-H
1706 ср.	1712 ср.	ν C=O	несопряженные карбонильные
1600 ср.; 1514 оч. с.; 1427 ср.	1594 с.; 1515 с.; 1423 ср.	скелетные C=C	ароматические G- и S-кольца
1368 ср.	–	ν CO	гваяцильные звенья + CO
1463 ср.	1462 с.	δ C-H	деф. асимм. C-H в –CH ₃ и –CH ₂ –
1270 оч. с.	1328	C=C + ν C=O	G и S-кольца + CO
1214 ср.	1218 с.	C-C + C-O + C=O	ароматич. кольца + CO
1143 ср.	1121 оч. с.	δ C-H+C-(OH), C-O-C	деф. C-H плоскостные в G- и S-кольцах, спирты и эфиры
1033 сл.	1033 ср.	C-H + C-O- +C=O	ароматич. C-H S-кольца + CO
856, 816 оч. сл.	834 оч. сл.	C-H	внеплоскостные ароматические

В зависимости от типа растительной биомассы, из которой был выделен лигнин, характеристические полосы в ИК спектрах и их интенсивность могут быть надежными ориентирами для идентификации строение и состава.

1.2 Получение и свойства органосольвентных лигнинов

Процессы извлечения лигнинов из древесины с помощью различных растворителей включают в себя несколько этапов. На первом этапе чаще всего проводят термическую обработку древесины органическим растворителем в автоклаве (реакторе) при давлении паров растворителя от 1 до 6 атмосфер. Процесс продолжают в течении нескольких часов при повышенной температуре. Далее, отделяют маточный раствор, из которого, в последствии, экстрагируют лигнины. Процессы делигнификации, как правило, проводят при температурах не более 250 °С. При этом, вариация массового соотношения используемой навески древесины к массе растворителя не должна превышать соотношения 1 к 10. Роль катализаторов в этих процессах могут выполнять различные соединения, например, минеральные кислоты (соляная, серная, реже – хлорная). Различные соли металлов и аммония также часто используют в качестве катализаторов. Значительно реже для этих целей используют различные гетероциклические и ароматические соединения.

Степень и полнота извлечения лигнинов из древесины зависят от многочисленных условий. Ключевую роль в этих параметрах играют свойства растворителя, используемого для делигнификации древесины, использование катализаторов, многочисленных технологических особенностей самого процесса делигнификации. Все многообразие процессов органосольвентной делигнификации можно разделить на три основные группы: процессы, протекающие без катализаторов, процессы, в которых используют основные катализаторы, а также с использованием кислотных катализаторов.

Процессы делигнификации, в которых учувствуют основные (щелочные) катализаторы, осуществляются, фактически, благодаря процессам протеканию гидролиза (омыления) β -эфирных связей в лигнине. При использовании сильных минеральных кислот в качестве катализаторов, наблюдается процесс деструкции как β -, так и α -эфирных связей в лигнинах. Выход лигнина в такого рода процессах сильно варьируется в зависимости от комбинации условий. В большинстве случаев, извлекается не более 5-15% от

общей массы лигнинов. Максимальный же выход лигнинов в процессах делигнификации не превышает 25%.

Для процессов делигнификации чаще всего используют низкокипящие органические растворители такие как алифатические спирты, ацетон, этилацетат и другие эфиры. Это связано с тем, что подобные растворители могут быть легко регенерированы в лабораторных условиях довольно простыми и не затратными методами перегонки. Использование же смеси растворителей позволяет задействовать один из компонентов растворителей как катализатор делигнификации. К примеру, при использовании смеси спирта или кетона с органическими кислотами (такими как муравьиная или уксусная кислоты).

Одна из наиболее часто применяемых схем для спиртовой делигнификации древесины предполагает взаимодействия со спиртовым раствором вода:этанол в соотношении 1 к 1. В водно-спиртовой смеси осуществляют нагревания древесины до 190 °С и давлении не более 28 атмосфер[13]. Выделяющееся целлюлоза отделяется фильтрованием, а оставшийся маточный раствор подвергают отгонки (для удаления этанола) и после центрифугирования отделяют конечный этаноллигнин. Этаноллигнин полученный спиртовой делигнификацией обладает хорошей растворимостью в различных органических растворителях (ацетон, тетрагидрофуран, этилацетат и др.) и практически нерастворим в воде.

Многочисленные примеры демонстрируют что автокаталитические и кислотно-каталитические органосольветные процессы демонстрируют хороший выход лигнина для варки твердых пород древесины [11]. Однако, использование этих же методов не приводит к удовлетворительным результатам для мягких пород древесины. Однако, использование щелочно-органосольветных процессов варки древесины позволяет устранить данную проблему. На примере работы [14], где авторы применяли 50-% раствор метанола и гидроксид натрия при температуре 170-190 °С (время процесса 60-90 минут), было показано что структура получающегося лигнина более

неоднородно, по сравнению с лигнином, полученным с использованием автокатализируемых или кислотнo-катализируемых органосольвентных процессов.

Присутствие кислот в органических растворителях значительно облегчает процессы делигнификации древесины. Так, к примеру, было найдено что муравьиная и уксусная кислоты способствуют деструкции α -эфирных связей в молекулах лигнина. Так же, наличие кислоты, улучшает растворимость фрагментов молекул лигнина, образующихся в результате деполимеризации в процессе делигнификации[15]. К тому же, муравьиная кислота значительно более эффективнее ускоряет процесс, чем уксусная. Оптимальные условия делигнификации при использовании концентрированной муравьиной кислоты достигается при температуре 90-120 °С в течении 30-90 минут[16].

При проведении делигнификации древесины при относительно низком температурном значении и атмосферном давлении требуется введения либо пероксида водорода, либо использования катализаторов таких как соляная, серная или молибденовые кислота, или диоксид титана (IV) [11].

Другие органические растворителя также применимы для эффективного извлечения лигнина из различных пород древесины. В ряде работ [17-19] описываются схемы экстрагирования лигнинов с помощью ацетона, используя биомассу, предварительно подвергнутую гидролизу. Было установлено, что оптимальные условия для осуществления подобного процесса это концентрация растворителя 75%, продолжительность нагрева 40 минут с поддержанием температуры смеси на уровне 210 °С.

1.3 Получение и свойства сульфатированных лигнинов

Практически в любом типе полу- и промышленного производств, где переработка биомассы является основным или сопутствующим направлением, происходит накопления лигнинов как крупнотоннажного промышленного

отхода. Ожидается, что количество лигнина значительно увеличится при запуске заводов по производству биоэтанола второго поколения [20].

Одним из перспективных направлений переработки лигнина является получение производных, содержащих сульфатную группу. Наличие сульфатной группы придает растительному полимеру способность растворяться в воде и увеличивает его биоразлагаемость. Общая структура сульфатированных лигнинов приведена на рисунке 3. Предполагаемые структурные конформеры для сульфатированных лигнинов изображены на рисунке 4.

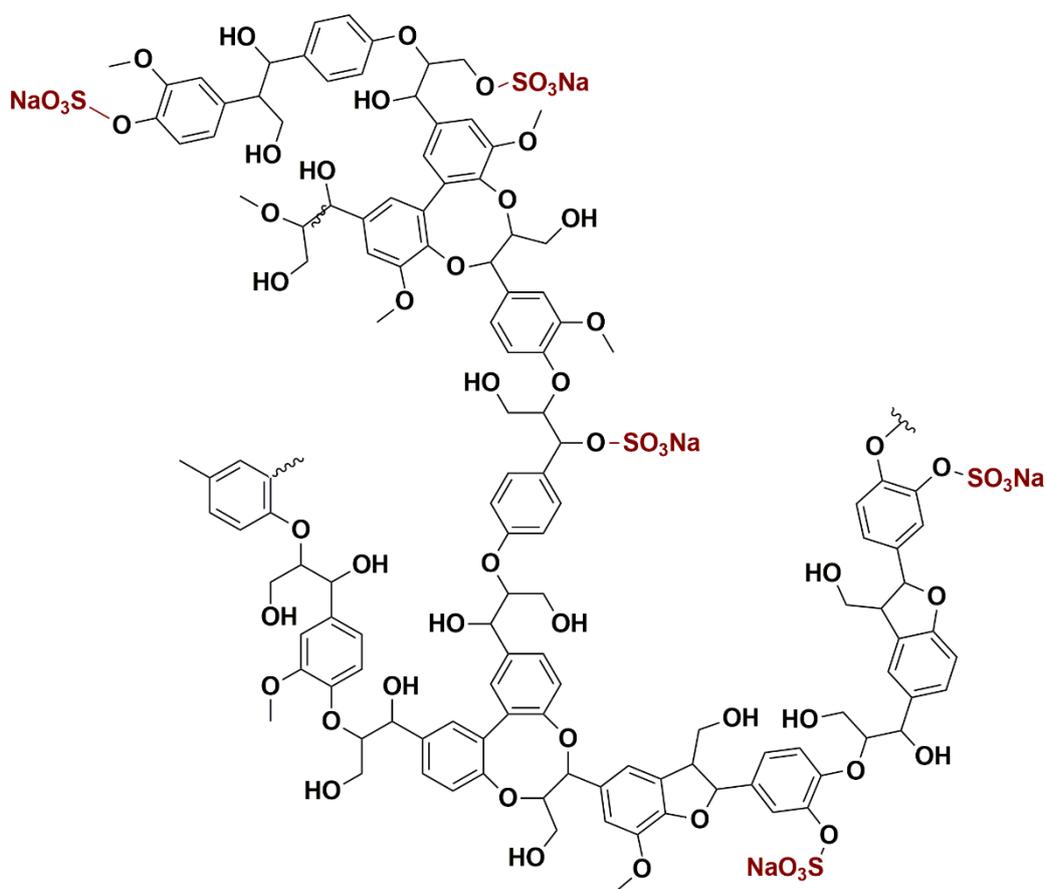


Рисунок 3. Схема сульфатированного лигнина

Сульфатированные производные лигнина (рисунок 4) могут не только заменить широко используемые продукты химической модификации полисахаридов, но и найти применение в фармацевтике как потенциальные противовирусные препараты и антикоагулянты нового класса [21-24].

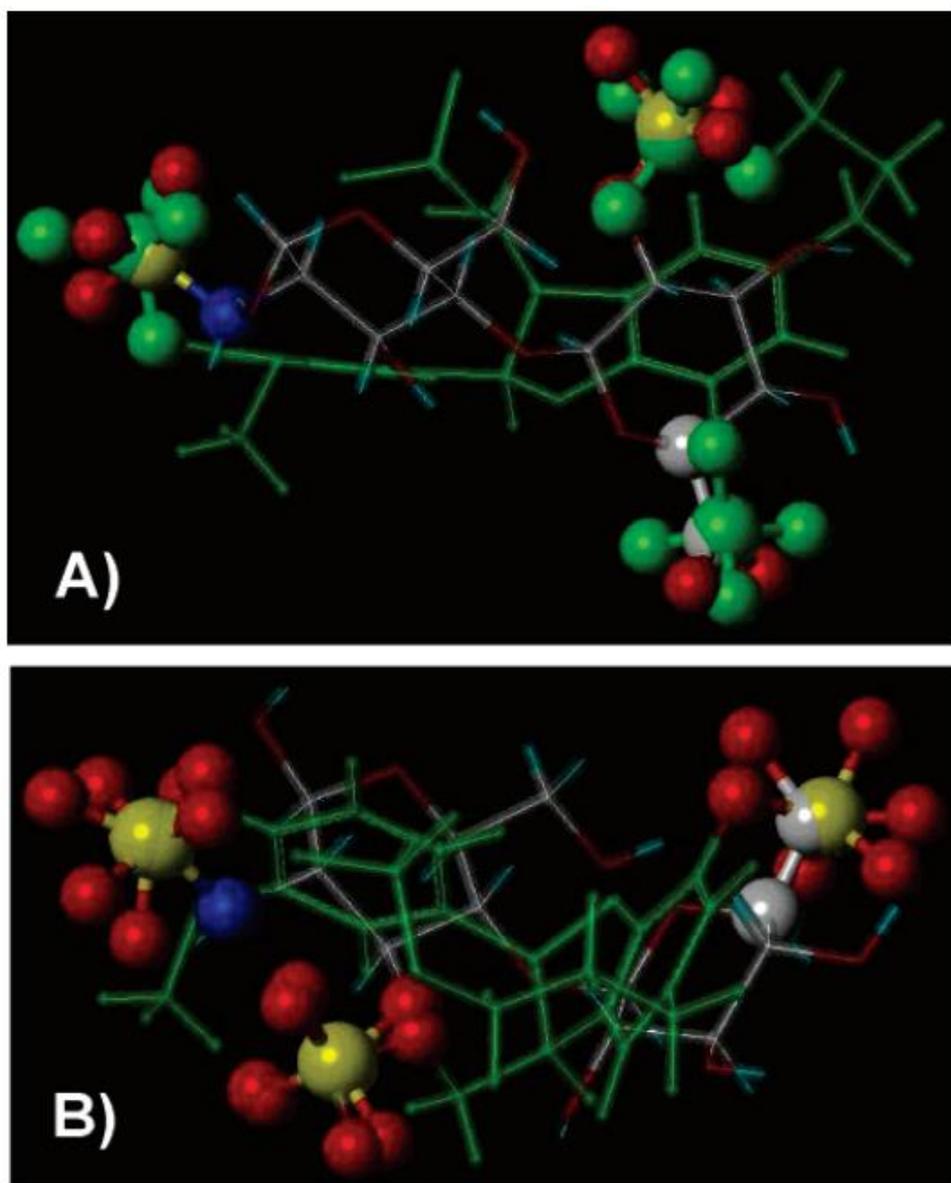
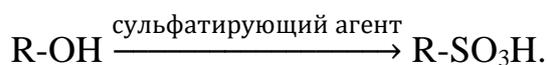


Рисунок 4. Две наиболее вероятные конформации сульфатированных мономеров лигнина [24]

Одно из самых важных свойств сульфатированных природных макромолекул (таких как некоторые сульфатированные углеводы, включая гепарин, декстрансульфат, фукоиданы и сульфатированные галактаны) - возможность ингибирования репродуцирования вирусов HSV (herpes simplex virus) и ВИЧ из-за их структурного сходства с гепарансульфатом [24]. Недавние исследования сульфатированных производных *E. coli* K5 полисахаридов эффективно доказывают, что данные производные являются антагонистами для ВИЧ-1 (HIV-1 Tat protein antagonist activity) [24]. Таким

образом, что сульфатированные неполисахаридные каркасы макромолекул должны также проявлять вирусную антагонистическую активность, подобную той, которая проявляется сульфатированными полисахаридами. Потенциальным преимуществом сульфатированных неполисахаридных молекул может быть их относительно более простое получение.

На сегодняшний день все описанные в литературе методы сульфатирования лигнинов сводятся к прямому введению сульфатирующего агента в органический растворитель (например, 1,4-диоксан), содержащий лигнин:



Процесс проводят при повышенной температуре, чаще всего от 0 до 120 °С, при постоянном и интенсивном перемешивании смеси. В качестве сульфатирующего агента чаще всего используют серную и хлорсульфоновую кислоты, олеум, серный ангидрид и его комплексы с токсичными аминами.

Описанные в литературе методы сульфатирования лигнинов предполагают использование очень токсичных и экологически небезопасных компонентов. Используя данные методики практически невозможно улучшить общую динамику эффективного использования лигнина из отходов гидролизной и целлюлозно-бумажной промышленности. Разработки новых путей и методов сульфатирования этанолигнинов с помощью более дешевых и экологически безопасных сульфатирующих агентов могли бы привести к более эффективному использованию лигнинов.

1.4 Получение и свойства гелей на основе лигнина

Синтез углеродных гелей с использованием предшественников – органических гелей, получаемых на основе биополимеров (лигнинов, таннинов и др.), является активной областью исследований. Углеродные гели востребованы во многих областях, благодаря таким свойствам, как низкая плотность, высокая пористость и развитая удельная поверхность (Рисунок 5) [25-30].

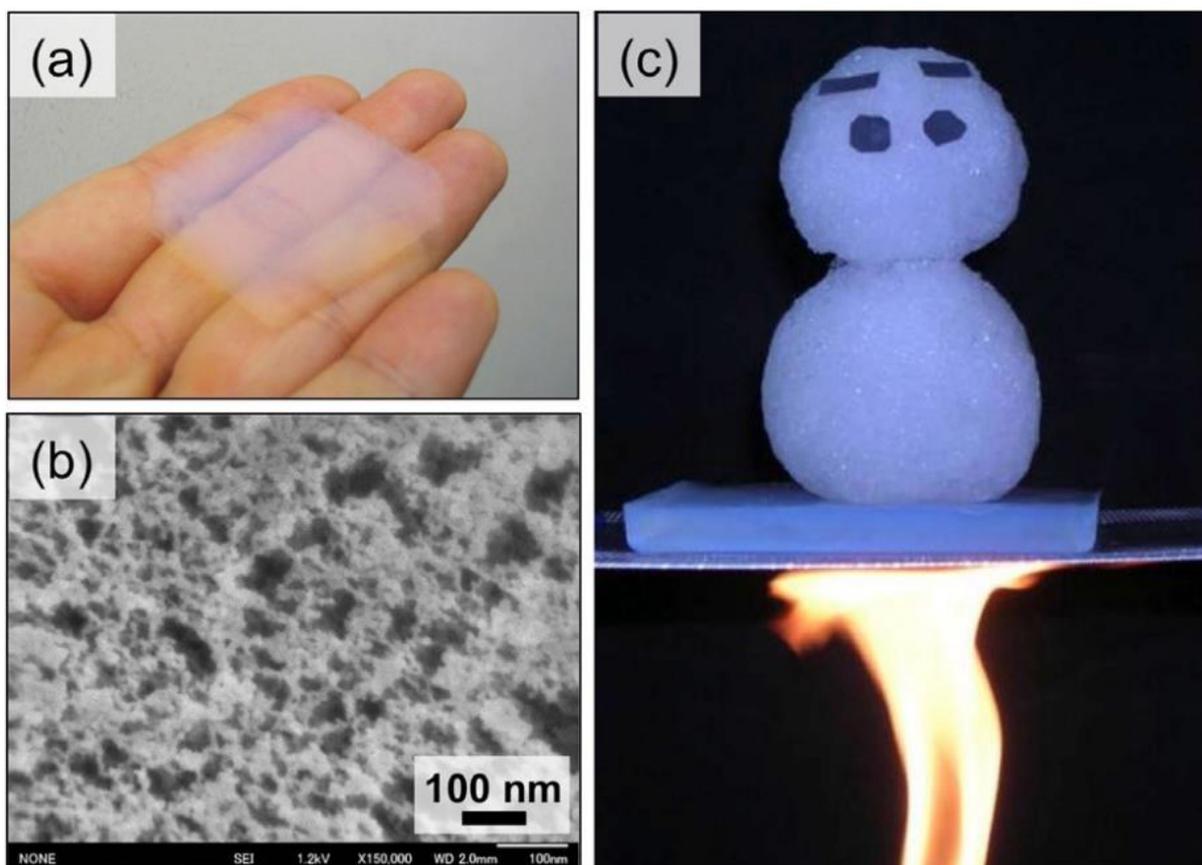


Рисунок 5. Внешний вид органических гелей (а), их пористая структура (b) и высокая термоизоляция (с) [30]

Углеродные гели (УГ) обычно получают путем пиролиза органических аэрогелей, синтезированных золь-гелевой поликонденсацией альдегидов, чаще формальдегида, с синтетическими фенольными соединениями, такими как резорцинол или фенол [31-34]. Однако более дешевые и экологичные углеродные гели могут быть приготовлены из органических гелей, синтезированных с использованием природных полифенольных веществ – конденсированных таннинов и лигнина, альтернативных дорогому резорцинолу и токсичному фенолу [35,36]. В зависимости от применяемого способа сушки на конечной стадии их синтеза, гели могут быть выделены в виде аэрогелей, ксерогелей или криогелей [28,29]. Традиционный способ высушивания, т.е. докритическая сушка при атмосферных условиях приводит к образованию ксерогелей. Высушенный в атмосферном воздухе или в вакууме ксерогель, хотя и сохраняет пористую структуру, однако имеет, как

правило, большую плотность и меньший объем внутренних пор, чем у аэрогеля или криогеля.

Известно, что использование дубильных веществ, выделяемых из коры и древесины тропических растений (таннины квербахо), позволяет получать органические и углеродные ксерогели с контролируемой пористостью [11,12]. Лигнин также является распространенным, дешевым, возобновляемым и нетоксичным природным полимером фенольного типа. Из-за структурного сходства с фенолом, лигнин, также как и таннины, может стать альтернативой резорцинолу и фенолу при синтезе органических и углеродных гелей [36-41].

Использование лигнина древесины и полифенолов древесной коры позволяет снизить себестоимость получаемых гелей и повысить экологическую безопасность их производства. Биомасса хвойных деревьев имеет хорошие перспективы для использования в качестве дешевого и возобновляемого сырья для получения полифенольных веществ, представленных конденсированными пирокатехиновыми таннинами и лигнином [42,43].

Карбонизация органических аэрогелей в инертной среде при температурах 600-1000°C является традиционным путем получения углеродных гелей, отличающихся от своих органических предшественников большей термической и химической устойчивостью и более развитой удельной поверхностью [44,45]. В процессе контролируемой термообработки за счет эволюции лабильных функциональных групп и фрагментов формируется более стабильная и совершенная структура углеродного геля. В настоящей работе в качестве предшественников углеродных гелей, использовали таннин-лигнин-формальдегидные органические ксерогели, приготовленные на основе нового источника полифенольных соединений – конденсированных таннинов и этаноллигнина, выделяемых, соответственно, из коры и древесины пихты.

Актуальной задачей является совершенствование методов синтеза органических гелей путем подбора нетоксичных реагентов и оптимальных

условий процесса. В литературе имеются примеры использования природных полифенольных веществ, в частности, конденсированных таннинов и лигнинов, для приготовления гелей методом золь-гель конденсации с формальдегидом [26,27,38,39]. Реакционная способность макромолекул таннинов в реакциях сшивки с альдегидами обусловлена наличием в них большого количества гидроксильных групп [38]. Таннины, выделенные преимущественно из древесины и коры тропических разновидностей мимозы и акации (квебрахо), широко используются в качестве исходных хорошо охарактеризованных и коммерчески доступных исходных веществ для приготовления органических и углеродных гелей [39,40]. Конденсированные таннины, также известные как проантоцианидины, являются, главным образом, олигомерами или полимерами двух или более единиц 3,4-флавандиола или 3-флаванола (обычно, катехинов или эпикатехинов) [41].

Структуры конденсированных таннинов, имеющих происхождение из различного вида сырья, различаются по содержанию гидроксильных групп в мономерных звеньях, по соотношению цис- и транс-мономеров катехина и эпикатехина, а также по степени полимеризации [42].

Несмотря на специфические различия в структуре и составе флавоноидных единиц, конденсированные таннины квербахо, пихты, ели являются типичными представителями фенольных веществ пирокатехиновой группы [43]. Структурно они могут рассматриваться как продукты конденсации флаван-3-олов, и в частности, (+)-катехина, (-)-эпикатехина, (+)-галлокатехина и (-)-эпигаллокатехина, имеющие сходное поведение с точки зрения их реакционной способности и склонности к образованию поперечных сшивок с формальдегидом в реакции синтеза органических гелей.

Органосольвентные лигнины, будучи химически и структурно более однородными, чем технические лигнины (например, Крафт-лигнин), также являются привлекательным сырьем полифенольного типа для приготовления полимерных гелей [44,45]. Биомасса хвойных деревьев имеет хорошие перспективы для её использования в качестве дешевого и возобновляемого

сырья для получения полифенольных веществ, представленных конденсированными пирокатехиновыми танинами и лигнином. Пихта (*Abies sibirica* L.) относится к числу основных лесобразующих пород деревьев в России. Её кора содержит до 9–13% мас таннинов катехиновой или флаван-3,4-диолевой природы, мономерные звенья которых представлены, в основном, проантоцианидином и продельфинидином.

1.5 Модификация растительных полимеров реакциями теломеризации

Теломеризация - реакция радикальной полимеризации в которой степень полимеризации ограничивается размером молекулы олигомера. На практике же, реализации теломеризации практически всегда осуществляется по схеме димеризации 1,3-диенов с одновременным присоединением нуклеофила (теломера) в каталитической реакции[46]. Схема 1 демонстрирует реакцию теломеризации 1,3-бутадиена с крахмалом в водной среде [46]:

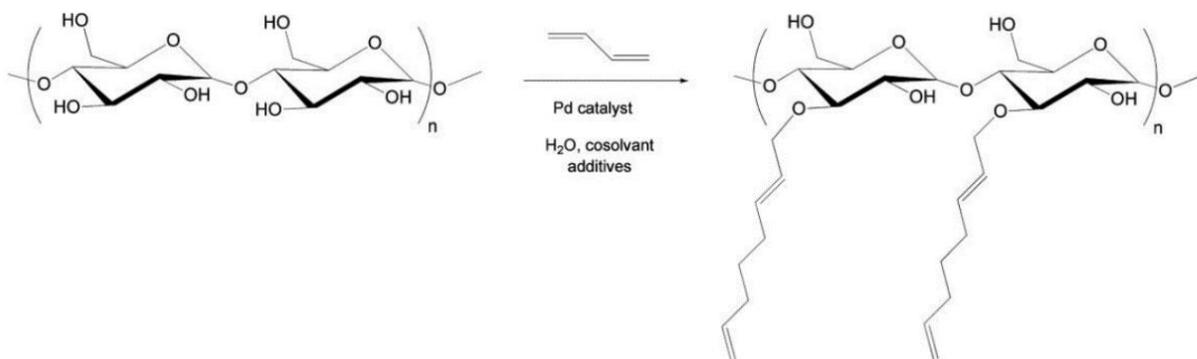


Схема 1. Теломеризация крахмала с 1,3-бутадиеном[46]

В качестве эффективных катализаторов в таких процессах проявили себя комплексы палладия(II) с фосфорорганическими лигандами, изображенными на рисунке 6.

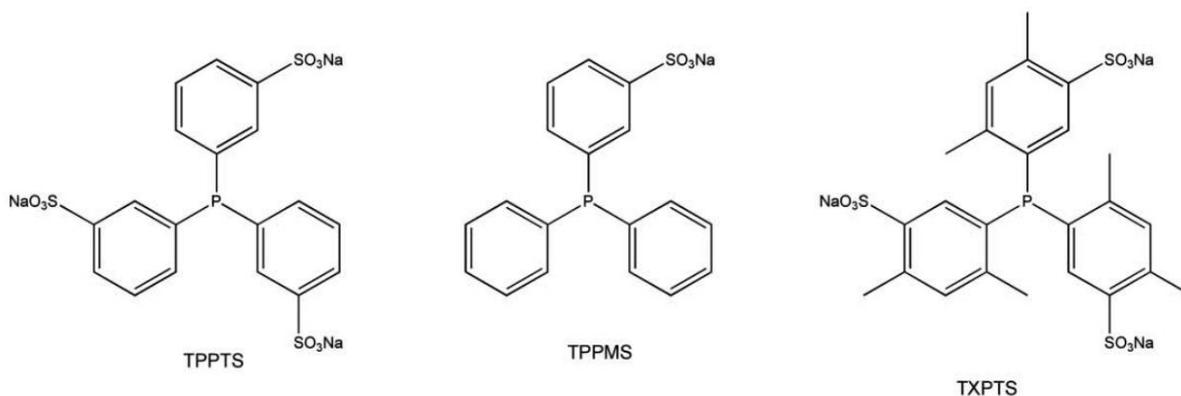


Рисунок 6. Лиганды, для синтеза палладиевых комплексов – катализаторов теломеризации с 1,3-диенами[47]

Сульфатированные производные трифенилфосфина чаще всего используют для проведения подобного рода процессах поскольку они хорошо растворимы в воде, а их растворы достаточно устойчивы в широком диапазоне pH раствора. Данный тип катализаторов эффективен только в растворах, поскольку образования координационных соединений с палладием(II) возможно только в присутствии сольватационной оболочки $[Pd(solv)]^{2+}$, благодаря которой возможно образования внешнесферных комплексов производных трифенилфосфина с атомами металла.

Введение ненасыщенных звеньев с структуру природных полимеров заметно изменяет их свойства[46]. Так, например, теломеризация крахмала ведет к уменьшению его гидрофобности. Теломеризация лигнина должна привести к получению более растворимого продукта, и, как следствие, улучшить его биологическую усваиваемость и увеличить каталитическую активность в растворе. Также, благодаря разнообразию типов OH-групп, теломеризацию лигнина можно проводить в относительно мягких условиях ($T < 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении теломеризирующего агента не более 2-3 атм).

Наиболее удобным 1,3-диеном для синтеза новых производных лигнинов является 1,3-бутадиен, поскольку является широкодоступным реагентом как в лабораторных, так и в промышленных условиях. Использование изопрена, лимитируется его жидким состоянием и более

повышенными требованиями к безопасности, из-за его гораздо более выраженной легковоспламеняемости, чем в случае 1,3-бутадиена.

1.6 Выделение, строение и свойства флавоноидов

Флавоноиды – широкий класс природных полифенольных соединений (который насчитывает более 5000 веществ) встречающееся практически повсеместно в живой природе. Как и лигнин, флавоноиды сыграли решающую роль в эволюции сосудистых растений на земле. Именно благодаря им, судя по всему[48], первые многоклеточные организмы смогли выработать эффективный механизм защиты от жесткого УФ-излучения. Распространение и разнообразие флавоноидов, встречающихся в растительном мире проиллюстрировано на рисунке 7 [48].

Флавоноиды хорошо известны как соединения, обладающие широким спектром биологических и медицинских свойств. Многие работы демонстрируют что они обладают антиоксидантными[49,50], противораковыми[51,52], антисептическими [53], антидиабетическими [54] и многими другими полезными биологическими активностями. В метаболизме растений флавоноиды выполняют роль вторичных метаболитов (вещества, синтезируемые организмом, но не участвующие в росте, развитии и репродукции организма) и участвуют во многих окислительно-восстановительных процессах. С помощью фермента полифенолоксидазы, окисляясь до хинонов, флавоноиды служат переносчиком атомов водорода на конечных этапах процесса дыхания [55].

Благодаря наличию в структуре флавоноидов различных ОН-групп эти соединения проявляют комплексообразующие свойства О-донорных лигандов в реакциях комплексообразования с различными металлами. В твердом состоянии описаны многочисленные комплексы флавоноидов с переходными металлами [56, 57].

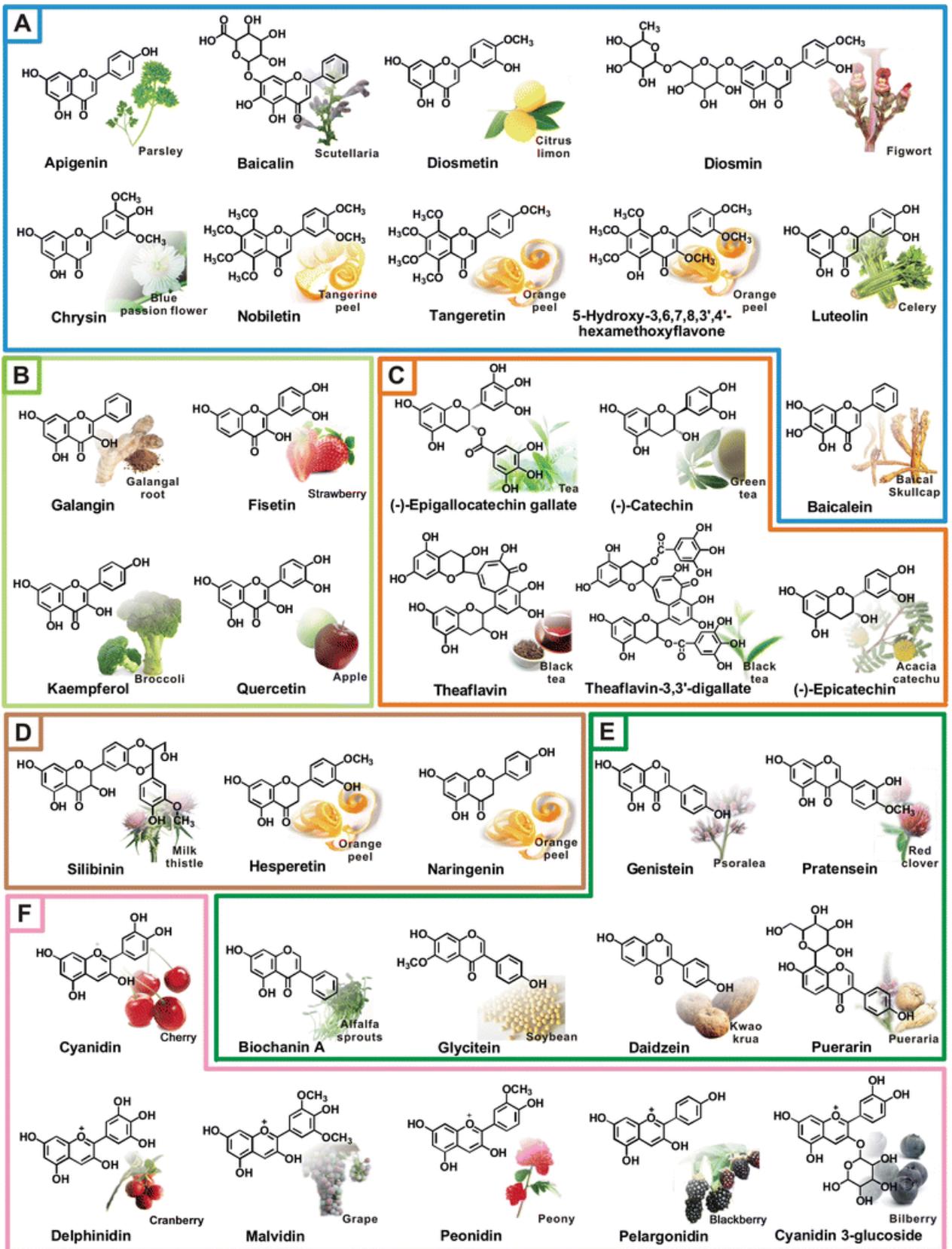


Рисунок 7. Флавоноиды в растительном мире [48]

Комплексы, образуемые флавоноидами в растворе и в твердом состоянии, почти всегда имеют хелатную структуру [56] (рисунок 8).

Комплексообразование между ионами металлов и флавоноидами в растворе изучено довольно слабо, в основном благодаря потенциометрическому методу, который дает мало информативности о структуре и стехиометрии образующихся комплексов.

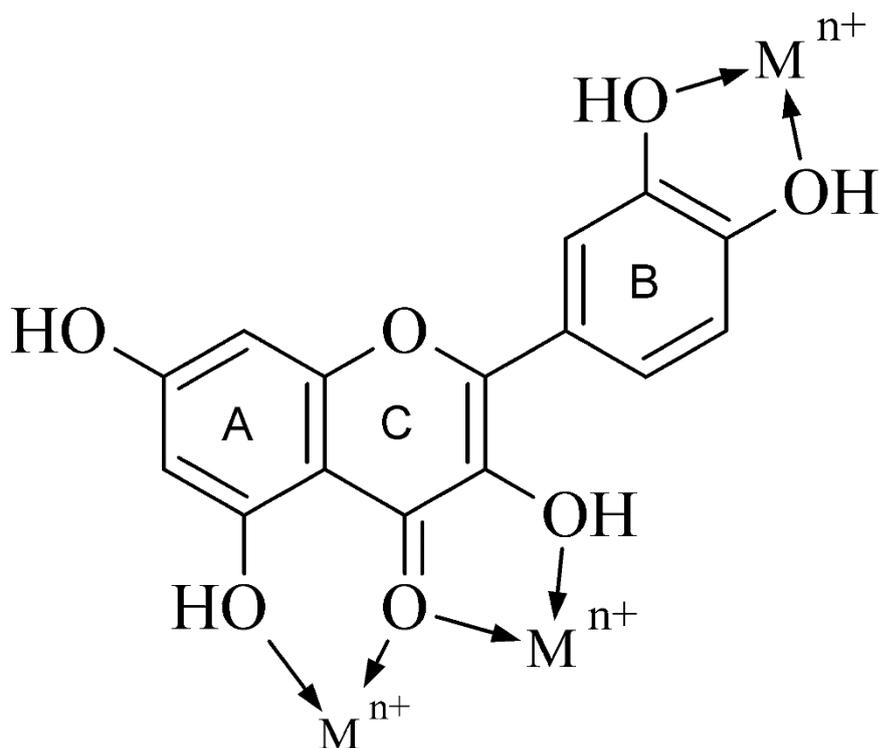


Рисунок 8. Возможные структурные таутомеры хелатных комплексов флавоноидов с ионами металлов

Основной термодинамический параметр, определяющий природу связи в комплексе – константа устойчивости комплексного соединения – определены для водно-органических смесей. Практически во всех работах, где рассматривается проблема определения констант устойчивости комплексов, это задача является второстепенной. Потенциометрический метод применим для концентраций, значительно превышающих биологические пределы (выше 10^{-3} М). Использование водно-органических смесей также ограничивает применимость получаемых результатов, поскольку именно в водной среде (при «биологическом» значении рН 2-4) флавоноиды, их комплексы

представляют наибольший интерес. Определение стехиометрии потенциометрическим методом и вовсе невозможно, поэтому во многих работах используется комбинация со спектрофотометрическим методом. Но это некорректно поскольку для последнего используются несравненно меньшие концентрации. Для всестороннего изучения природы взаимодействия металл-флавоноид необходимо использовать лишь водные растворы с минимальным содержанием этанола (1-2 % максимум), строить координационную модель которая применима при различных условиях (разных рН, ионной силе и температуре) и всесторонне использовать спектрофотометрический метод который применим при небольших концентрациях (10^{-5} - 10^{-4} М) и позволяет наряду со стехиометрией определить весь набор сопутствующих термодинамических параметров.

Одним из важнейших свойств флавоноидов, которому практически не уделено внимания в исследованиях, является их возможность эффективно хелатировать редкоземельных металлы в растворе. Это довольно необычное свойство для растительных биолигандов. Подавляющее большинство лигандов способны образовывать твердотельные комплексы с РЗЭ, но способность формирования комплексов РЗЭ в растворе является относительно редкой, и свойственна в основном β -дикетонам и N-донорным лигандам. В литературе представлены работы, где описывается взаимодействия в водно-органической среде для отдельных лантаноидов. Но систематическое исследования водного комплексообразования. Поэтому в данной работе будет проведен систематический анализ взаимодействия флавоноидов с рядом РЗЭ, поскольку именно сравнения термодинамических параметров для серии металлов может пролить свет на природу связи металл-флавоноид.

Наиболее изученными и важными из всей группы флавоноидов являются два наиболее распространенных в природе флавонола – морин (2-(2,4-дигидроксифенил)-3,5,7-тригидроксирамен-4-он) и кверцетин (3,3',4',5,7 – пентагидроксифлавонол) – изображены на схеме 2. Эти биолиганды

отличаются относительно высокой растворимостью в водных растворах, а также устойчивостью комплексов, образуемых в водной среде.

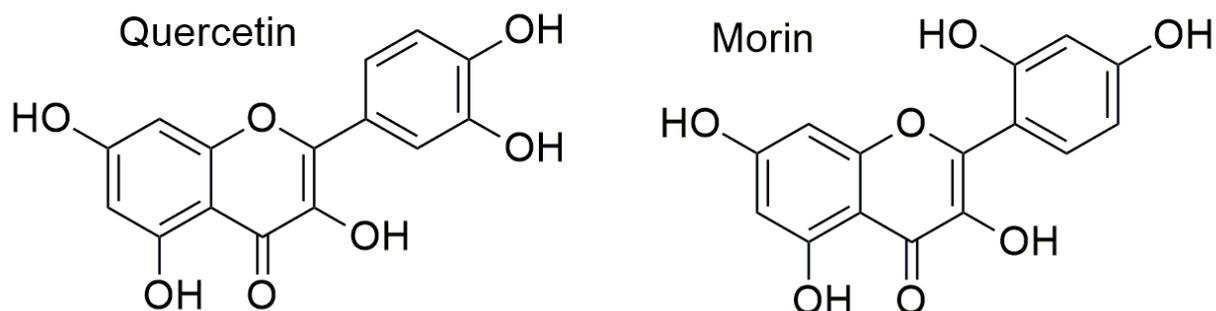


Схема 2. Структуры кверцетина и морина

1.7 Заключение по литературному обзору

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что разработка эффективных методов переработки лигнина в ценные химические продукты является актуальной задачей «зеленой» химии. Существующие методы деполимеризации и модификации лигнинов являются мало эффективными и экологически опасными.

Одним из путей химической модификации лигнинов является получение их сульфатированных производных. Внедрение сульфатной группы в структуру растительных полимеров улучшает их растворимость и способствует появлению новых биологически активных свойств. Однако, в описываемых в литературе методах используются агрессивные и экологически опасные сульфатирующие агенты использование которых приводит к частичной деструкции исходной структуры биополимера. В связи с этим, актуальной задачей является поиск нетоксичных и малоэффективных сульфатирующих агентов.

Органические и углеродные гели с уникальными свойствами, такими как регулируемая в широких пределах пористость и плотность, термическая устойчивость, собирающие и изолирующие свойства, могут найти применение в различных технологических областях. Актуальной задачей при их синтезе является замена дефицитных и токсичных резорцина и фенола на

доступные и экологически безопасные полифенолы, полученные из возобновляемого растительного сырья.

Наличие в лигниноцеллюлозной биомассе различных флавоноидов делает ее перспективным сырьем для получения их ценных производных последних. Комплексообразование флавоноидов с металлами можно использовать в процессе их концентрирования и разделения. В частности, они могут быть использованы для экстракции редкоземельных металлов.

По результатам анализа литературных данных, для решения вышеописанных проблем и задач цель данной работы заключалась в установлении состава, строения и свойств этаноллигнинов хвойной и лиственной древесины, их модифицированных путем сульфатирования сульфаминовой кислотой и каталитической теломеризацией 1,3-бутадиеном, синтез органических и углеродных ксерогелей на основе этаноллигнинов и таннинов пихты, а также в изучении процессов взаимодействия флавоноидов с ионами редкоземельных металлов.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Реагенты и их приготовление

Этаноллигнины хвойной (пихта, сосна) и лиственной (осина и береза) древесины выделяли путем обработки древесины 60% этанолом в автоклаве при температуре 180 °С. Выход этаноллигнина составил 30-32 мас. % от исходного содержания лигнина в древесине.

При выполнении исследований в данной работе использовались реактивы марки ч.д.а.: морин (Sigma Aldrich), кварцетин (Sigma Aldrich), 2-хлоро-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксофосфалан (Merc), глицин, уксусная кислота, 2-амино-2-гидроксиметил-пропан-1,3-диол (TRIS), лимонная кислота, Na_2HPO_4 , CH_3COONa , HCl , H_2SO_4 , ЭДТА, NaOH , NaCl , NaClO_4 , $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$.

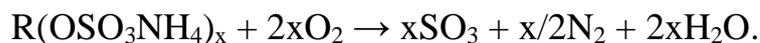
Для поддержания стабильного значения pH растворов в данной работе использовались следующие буферы: от pH 1,80 до 3,60 – глицин + HCl ; от pH 3,60 до 5,60 – CH_3COOH + CH_3COONa ; от pH 5,60 до 7,00 – лимонная кислота + Na_2HPO_4 ; от pH 7,00 до 8,60 – TRIS + HCl . Точность pH приготовленных буферных растворов была протестирована на pH-метре. При использовании глицинового буфера концентрация глицина была постоянной для всех pH и равна 0,05 М, при использовании ТРИС-буфера концентрация основного компонента так же была равна 0,05 М.

Все исходные растворы металлов готовили с концентрацией 0,05 М. Растворы флавоноидов заданной концентрации достигалась разбавлением из исходных спиртовых растворов с концентрацией лиганда 10^{-3} М. Концентрация спирта в конечных растворах не превышала 2% по объему. При использовании растворов NaOH точную концентрацию последнего определяли титрованием фиксальным раствором HCl с использованием фенолфталеина в качестве индикатора.

2.2 Методика синтеза сульфатированных лигнинов

В работе использовали этаноллигнин, выделенный из древесины пихты сибирской (*Abiessibírica*) по методике [58]. Выход этаноллигнина составил 9,5 мас. % от навески древесины (30 мас. % от исходного содержания лигнина в древесине). Сульфатирование этаноллигнина осуществляли сульфаминовой кислотой в 1,4-диоксане в присутствии мочевины при различных соотношениях этаноллигнин/сульфаминовая кислота/мочевина. Для этого в трехгорлой колбе, снабженной термометром, механической мешалкой, к эквимолярной смеси сульфаминовой кислоты и мочевины (сульфатирующий комплекс), нагретой до температуры 55-60 °С, добавляли этаноллигнин при интенсивном перемешивании. Образовавшуюся смесь нагревали до температуры 80-95 °С в течение 1,5-3,5 ч. По окончании процесса сульфатирования реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, растворитель декантировали, а оставшийся твердый продукт растворяли в небольшом количестве воды и нейтрализовывали водным раствором аммиака до рН 8. Для удаления непрореагировавших реагентов продукт диализировали против воды в течение 8-10 ч., сменяя воду каждый час. Диализ проводили в целлофановом диализном мешке марки MF-503-46 MFPI (США) с размером пор 3,5 кДа. После диализа водный раствор сульфатированного лигнина упаривали досуха в вакууме на ротационном испарителе и получали твердый остаток – сульфатированный лигнин в виде аммониевой соли, содержащий 5,0-6,2 мас. % серы. Выход водорастворимого сульфатированного лигнина рассчитывали как отношение массы сульфатированного лигнина к массе исходного лигнина, умноженное на 100 % (МсЛ/МЛ·100 %). Полученный продукт хорошо растворяется в воде, имеет ограниченную растворимость в этаноле и нерастворим в 1,4-диоксане. Элементный анализ сульфатированного лигнина осуществляли на элементном анализаторе FlashEA-1112 (ThermoQuestItalia). Содержание серы в образцах сульфатированного этаноллигнина пихты определяли по модифицированной методике [59] сжиганием их в токе кислорода при температуре 1000 °С с последующим

поглощением продуктов сжигания 6%-ным водным раствором пероксида водорода. Сжигание исследуемого образца идет по реакции:



Образовавшуюся серную кислоту оттитровывали 0,01 н раствором гидроксида натрия, используя в качестве индикатора метиловый красный.

Содержание серы (мас. %) определяли по формуле:

$$S = \frac{a \times 0,163K \times 100\%}{b}.$$

где a – количество 0,01 М раствора NaOH, пошедшее на титрование, мл; 0,1630 – количество S (мг), соответствующее 1 мл 0,01 н раствору NaOH; K – поправка для приведения раствора щелочи к точному 0,01 н раствору; b – навеска сульфатированного лигнина, мг. За основу расчета количества сульфатирующего комплекса была взята приблизительная эмпирическая формула елового лигнина Бьеркмана [60] в пересчете на одну фенилпропановую единицу (ФПЕ) $\text{C}_9\text{H}_{8,83}\text{O}_{2,37}(\text{OCH}_3)_{0,96}$. Одна структурная единица лигнина содержит 0,9 моль свободных алифатических гидроксильных групп, которые могут подвергаться сульфатированию. Степень сульфатирования (X), % рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{184,5S}{(32 - 87 \cdot 0,01S) \cdot 0,9}.$$

Где 184,5 – молярная масса структурной единицы лигнина, г/моль; S – содержание серы (мас. %) в сульфатированном лигнине; 32 – атомная масса серы, г/моль; 0,9 – число алифатических гидроксильных групп в структурной единице исходного лигнина; 87 – разность между молярными массами группы $-\text{OSO}_3\text{NH}_4$ - и $-\text{OH}$ -группы, г/моль.

2.3 Методика синтеза гелей на основе лигнина и флавоноидов

Для получения полимерных гелей использовали полифенольные соединения – конденсированные таннины и этаноллигнин. Таннины были извлечены из коры пихты этанолом после её предварительного обессмоливания диэтиловым эфиром. Этаноллигнин выделяли из древесины

пихты обработкой 60% водным раствором этанола в автоклаве при температуре 170 – 190°C по методике [61].

Приготовление таннин-формальдегидных (ТФ) и таннин-лигнин-формальдегидных (ТЛФ) ксерогелей осуществляли в этаноле, в котором растворяли полифенольные вещества до требуемой концентрации, смешивали их с 37% водным раствором формальдегида при массовом соотношении 1,0/1,5. Концентрацию исходных компонентов варьировали в диапазоне соотношений таннин : лигнин 0,25 – 1,0 : 1,0 – 0,25. С целью регулирования рН реакционной среды в раствор добавляли NaOH или HCl, или HCOOH. Растворы, помещенные в герметично закрытые стеклянные пробирки, выдерживали в вентилируемом шкафу при температуре 75°C в течение 5 суток. Затем образовавшиеся гели извлекали из пробирок и помещали в колбу с этанолом, которую аккуратно встряхивали с помощью орбитального шейкера при температуре 40°C в течение трех суток. С целью удаления побочных продуктов из пор геля, этанол заменяли ежедневно. Процесс гелирования, температуру, продолжительность выдержки, способ очистки пор гелей от побочных продуктов выполняли в одинаковых условиях и в соответствии с описанными ранее методиками. Полученные образцы гелей замораживали при температуре –18–20°C в течении 48 часов. После этого их переносили в камеру аппарата лиофильной сушки «Иней-6», где в процессе сублимационного вакуумного вымораживания происходила сушка при рабочем давлении 3,3 Па и температуре –44°C.

Термогравиметрическое изучение образцов органических гелей выполняли с использованием анализатора "Netzsch STA 449F1". Навеску образца нагревали в атмосфере аргона в алюминиевом тигле от 400 до 800°C при скорости нагрева 10 °C/мин. Удельную поверхность и пористый объем образцов органических гелей определяли по физической адсорбции N₂ при 77 К с применением анализатора удельной поверхности «Сорбтометр-М». Непосредственно перед измерением образцы тренировали в течение 2-х часов при температуре 80°C. Кажущуюся плотность гелей (г/см³) рассчитывали по

трем параллельным измерениям исходя из отношения веса образца к занимаемому им объему. Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии во вторичных (S5500, Hitachi) и в обратно отраженных электронах. Для исследования образцы ксерогелей закрепляли на столике прибора двухсторонним проводящим углеродным скотчем и на их поверхность напыляли платину с использованием магнетрона K575X (Emitech, Англия).

Получение углеродных ксерогелей из органических предшественников осуществляли в продуваемой аргоном трубчатой электрической печи. Температура карбонизации составляла 800 °С, изотермическая выдержка 2 ч. Скорость нагрева печи была 5 °С/мин, скорость газа аргона составляла 500 мл/ч. Выход карбонизатов (%) определяли на сухую массу исходного образца, ошибки определения выхода находились в пределах $\pm 1-3 \%$

2.4 Методика теломеразации лигнинов в водных растворах

Для каталитической теломеризации лигнинов образец массой 0,35 г конкретного вида лигнина растворялся в 70 мл растворе NaOH. Количество щелочи в растворе было равно по массе навеске лигнина. В качестве катализатора использовали комплекс диацетата палладия с ТПРТС, который синтезировали в растворе лигнина. Для этого в раствор добавляли 0,0059 г $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 0,024 г ТПРТС, что приводила к образованию трехлигандного комплекса $[\text{Pd}(\text{ТПРТС})_3]^{2+}$. После приготовления необходимого раствора лигнина с катализатором его помещали в реактор объемом 110 см³. Для достижения необходимого давления 1,3-бутадиена из баллона под давлением 1,1 атм реактор с раствором замораживали до температуры 0-5 °С, далее вакуумировали после чего подавали газ из баллона. Далее, после достижения равновесия давление в реакторе с баллоном, поток газа перекрывали и охлаждали реактор на 20-30 °С жидким азотом. Затем снова подавали газ, который из-за разницы температур и давлений попадал в реактор. Такую операцию проделывали до накопления массы бутадиена в реактор 3-4 грамма,

и до температуры не ниже $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Реакцию теломеризации проводили при температуре 50 или $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении от 2 до 48 часов при интенсивном перемешивании. После завершения реакции лигнин осаждался 10% раствором соляной кислоты, промывали три раза и центрифугировали. Полученные образцы высушивали при температуре не выше $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ в вакууме.

2.5 Методы синтеза производных флавоноидов

В данной работе были синтезированы сульфатные и бром-производные кверцетина и морины. Сульфатирование морины и кверцетина проводили по реакциям, изображенным на схеме 3 [62].

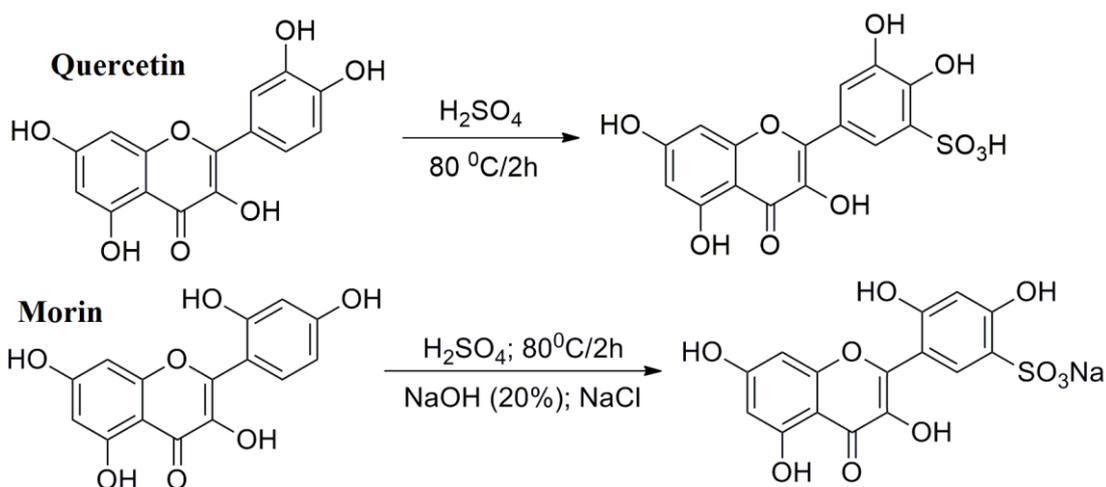


Схема 3. Сульфатирование кверцетина и морины

В круглодонной колбе объемом 50 мл к 5 г кверцетина добавляли 20 мл концентрированной серной кислоты. Реакционную смесь энергично перемешивали в течение 2 ч при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. После реакции полученный продукт высаждали дистиллированной водой. Выпавшие красно-оранжевые кристаллы отделяли центрифугированием и после три раза перекристаллизовывали. Сульфатирование морины проводили по аналогичной схеме с той лишь разницей, что после реакции сульфатирования производили нейтрализацию полученного продукта NaOH , после чего осаждали его высаливанием концентрированным раствором NaCl . Очищали также как и в

случае продукта сульфатированного кверцеина. Полученные продукты - кверцетин-5'-сульфоная (QSA) и морин-5'-сульфоная кислоты - идентифицировали с помощью УФ- и ИК-спектров.

6-Бромокверцетин (QBR) был синтезирован при добавлении 0,3 мл брома к раствору кверцетина в диоксане при комнатной температуре без перемешивания[63]. Выпавшие оранжевые кристаллы перекристаллизовывали из этанола (схема 4).

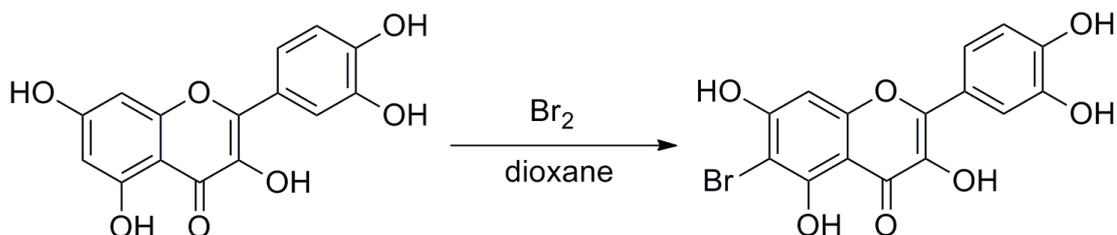


Схема 4. Синтез 6-бромокверцетина

2.6 Изучение лигнинов и продуктов их модификации физико-химическими методами

Для получения ^{31}P -ЯМР спектров образец лигнина (0,01-0,03 г) растворяли в смеси дейтерированных растворителей ДМФ/пиридин (1:1 v/v) с добавлением циклогексанола в качестве стандарта. Для фосфорилирования образцов лигнина использовали 2-хлоро-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксофосфалан который добавляли в количестве 0,1 г (Схема 5). Так же к смеси добавляли дейтерированный хлороформ.

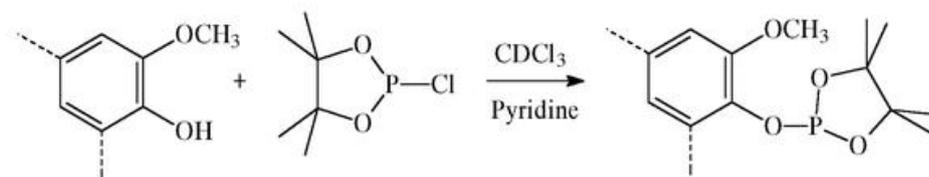


Схема 5. Фосфорилирование лигнинов

Все ЯМР спектры (включая двухмерные) были записаны при 25 °С на спектрометре Bruker AVANCE III (600 MHz (1H) and 155 MHz (13C), 240 MHz (31P)).

Элементный состав исследуемых образцов определяли с помощью

анализатора HCNS-0 EA 1112 (Flash, США). Регистрацию FTIR-спектров поглощения образцов в области $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ осуществляли на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27 (Brucker, Германия) Красноярского центра коллективного пользования в матрице бромистого калия (5 мг/1000 мг матрицы). Обработку спектральной информации проводили с применением пакета программ OPUS, версия 5.0.

Изучение термохимических свойств лигнинов проводили методом ТГ/ДТГ на приборе «Netzsch STA 449F1» (Германия) в воздушной среде и атмосфере аргона в интервале температур $30\text{-}90\text{ °C}$. Термообработку образцов лигнина проводили в корундовом тигле, который помещали в трубчатую электрическую печь. Нагрев осуществляли со скоростью подъема температуры 10 °C/минута с выдержкой при конечной температуре 10 минут. Морфологические исследования поверхности методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и микрорентгеноспектральный анализ (РСА) химического состава образцов проведены на сканирующем электронном микроскопе TM-3000 Hitachi (Япония). Сорбционную способность по отношению к парам бензола, оцененную в значениях количества поглощенного бензола на единицу массы сухого образца (г/г), изучали в условиях стационарного равновесного заполнения пор при комнатной температуре.

Среднюю молекулярную массу (M_w), среднюю молекулярную массу (M_n) и полидисперсность образцов сульфатированного этаноллигнина определяли с помощью гель-проникающей хроматографии с использованием хроматографа Agilent 1260 Infinity II Multi-Detector GPC/SEC System с тройным детектированием: рефрактометром (RI), вискозиметром (VS) и светорассеянием (LS). Разделение производили на двух колонках aquagel-OH MIXED-M, используя раствор $0,2\text{MNaNO}_3 + 0,01\text{MNaH}_2\text{PO}_4$ в воде (pH 7) в качестве подвижной фазы. Колонку калибровали с использованием стандартов полидисперсного этиленгликоля (Agilent, США). Скорость потока элюента составляла 1 мл/мин, а объем использованной пробы составлял 100 мкл. Перед

анализом образцы растворяли в подвижной фазе (1 мг/мл) и фильтровали через мембранный фильтр из ПТФЭ с размером пор 0,45 мкм (Millipore). Сбор и обработка данных выполнялись с использованием программного обеспечения Agilent GPC/SEC MDS.

2.7 Изучение комплексообразования и кислотно-основных равновесий в растворах

Изучение равновесных параметров в растворе выполняли спектрофотометрически. Для вычисления констант диссоциации использовали следующие уравнение [64]:

$$A_i = \frac{C_{HL}(\varepsilon_L \cdot K_a + \varepsilon_{HL}[H^+])}{K_a + [H^+]},$$

в сочетании в уравнение Гендерсона-Гессельбаха [64]:

$$pH = pK_a + \log(IR); \quad IR = \frac{A_i - A_{HL}}{A_L - A_i},$$

где C_{HL} – общая концентрация лиганда, A_i – оптическая плотность раствора, K_a – константа диссоциации, ε_L и ε_{HL} экстинкция диссоциированной и нейтральной форм, соответственно. IR - ионизационное отношение (ionic ratio) равно отношению разностей между полностью диссоциированной и нейтральной форме и конкретным значением оптической плотности раствора.

Определение констант протонирования в сильнокислых растворах HCl использовался нелинейный метод Кокса-Эйтса[65] с использованием функции кислотности χ [66]:

$$A_i = \frac{A_{HL} - A_{H_2L^+}}{1 + \left(\frac{C_{H^+}}{K_H}\right)10^{(m*\chi)}} + A_{H_2L^+},$$

где K_H – константа протонирования, m^* – сольватационный параметр.

Вычисления условных констант устойчивости комплексов производили исходя из следующих уравнений[67]:

$$A_{calc}^{\lambda} = \varepsilon_{HL}^{\lambda} (C_{HL} - [ML]) + \varepsilon_M^{\lambda} (C_M - [ML]) + \varepsilon_{ML}^{\lambda} [ML],$$
$$[ML] = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{1}{K'} + C_{HL} + C_M \right) - \sqrt{\left(\frac{1}{K'} + C_{HL} + C_M \right)^2 - 4C_{HL}C_M} \right],$$

где ε_{ML} , ε_M – экстинкции металла и комплекса, соответственно, $[ML]$ – равновесная концентрация комплекса, C_M – общая (аналитическая) концентрация металла, K' – условная константа устойчивости.

Условные константы устойчивости, константы протонирования и диссоциации получали оптимизируя следующие соотношение:

$$f(C_M, C_L, K', \varepsilon_i) = \sum_{i=1}^n (A_i^{\lambda} - A_i^{calc})^2 \xrightarrow{K, \varepsilon_i} \min .$$

Для поиска глобального минимум получаемых функций использовался алгоритм Ньютона-Рафсона реализованный в программном пакете *Wolfram Mathematica*. Все спектроскопические данные, по которым были рассчитаны равновесные параметры приведены в приложении А1.

2.8 Методы квантовохимического моделирования

Квантовохимическое моделирование было осуществлено с использованием программного пакета GAMESS US [68] на кластерном суперкомпьютере MVS-1000М Института Вычислительного Моделирования СО РАН. Оптимизированная геометрия молекул была получена с помощью теории функционала плотности (DFT) с использованием функционалов из различных семейств (Minnesota Family[69], TPSS-семейство[70] и PBE функционалы [71]). В данной работе использовались два основных базисных набора волновой функций cc-pVDZ и Def2-SVP. Базисный набор Stuttgart RLS

ЕС, включая 4f-in-core псевдопотенциал, был использован для моделирования комплексов, содержащих 4f-металлы. Сольватационные эффекты учитывали с использованием РСМ-модели, включая SMD алгоритм.

Равновесные параметры рассчитывались методом термодинамических циклов, предложенным Брянцевым и другими (схема 6) [72].

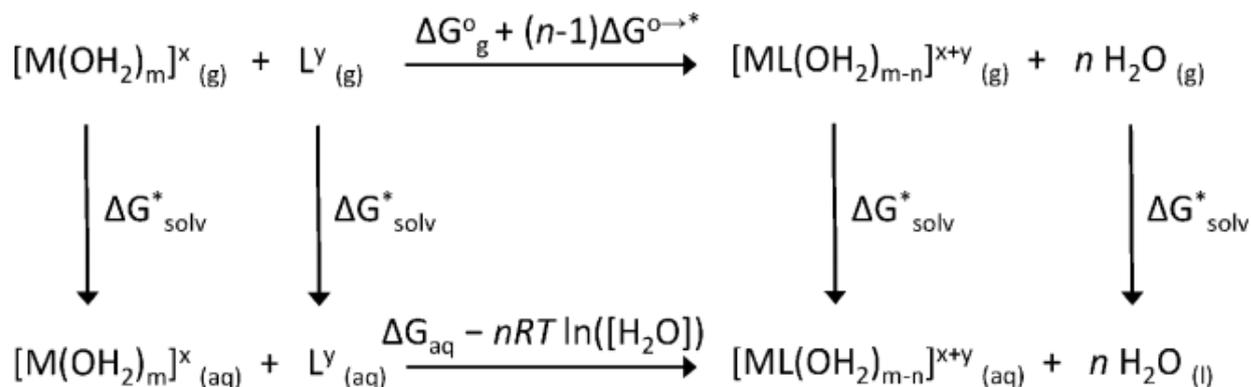


Схема 6. Термодинамический цикл для теоретического расчета равновесных параметров.

В рамках данного цикла свободная энергия Гиббса реакции в растворе ($\Delta\Delta G$) рассчитывается из сумм энергий сольватации ($\Delta G^{solv.}$), изменение энергии Гиббса для газовой фазы реакции ($\Delta G^{gas.}$) а также энергии нулевых колебаний (zero point energy correction, E^{ZPE}):

$$\begin{aligned}
 \Delta\Delta G^{aq.} &= \Delta G^{gas.} + \Delta G^{solv.} + \Delta E^{zpe}, \\
 \log K^{calc.} &= \Delta\Delta G^{solv.}/(2.303RT).
 \end{aligned}$$

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Состав, строение и термохимические свойства этаноллигнинов хвойной и лиственной древесины

3.1.1 Изучение состава и строения лигнинов

В качестве объектов исследования были выбраны четыре типа этаноллигнинов, выделенных из различных типов древесины - осиновый, сосновый, пихтовый и березовый. Крафт-лигнин так же был исследован в данной работе, поскольку является широко исследуемым модельным полимером, сравнение с которым более наглядно демонстрирует свойства изучаемых этаноллигнинов.

Один из основных параметров, изучаемых в данной работе, является количество ОН-групп (ммоль) приходящиеся на 1 грамм полимера. Метод ^{31}P -ЯМР дает исчерпывающую характеристику данного параметра. Интегрирование площадей пиков ЯМР-спектров, полученных таким методом, позволяет дифференцировать различные типы ОН-групп на основные типы, связанные с их положением. Алифатические, фенольные и карбоксильные ОН-группы находятся в различных областях ^{31}P -ЯМР спектров (Рисунок 9).

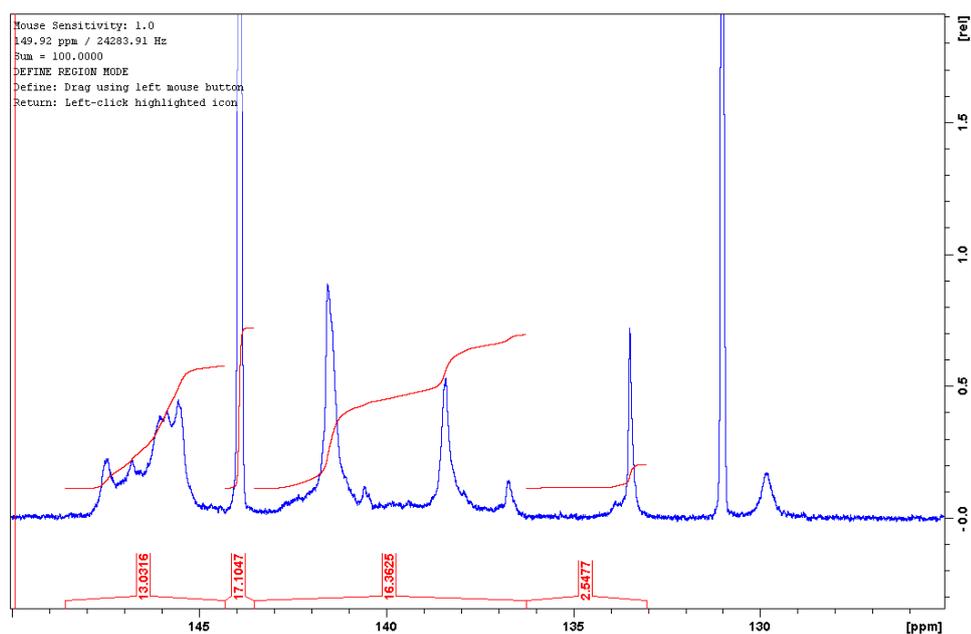


Рисунок 9. Типичный ^{31}P -ЯМР спектр пихтового этаноллигнина

На рисунке приведенном выше можно выделить несколько областей, связанных с различными ОН-группами: область от 150 до 145,5 ppm содержит сигнал от алифатических ОН-групп, пик в области 139 ppm отображает высокий пик от стандарта – циклогексанола, область 144,7-136,6 ppm отображает связи фенольных ОН-групп, интервал 133,6-136,6 соответствует карбоксильным группам. Таблица 3 дает представление о различных областях ^{31}P -ЯМР спектра этаноллигнинов[73].

Таблица 3. Соотнесение областей ^{31}P -ЯМР спектров лигнина с различными видами связей [73].

Тип ОН-групп	Интервал, ppm
Алифатические	150,0-145,5
Phenols-ОН	144,7-136,6
Combined <i>para</i> -ОН- ф and guaiacyl	137,3-140,0
C5 замещенные, включая:	140,0-144,7
-β-5	142,8-144,7
- 4-O-5	141,7-142,8
-5-5.	140,2-141,7
Гваяцильные	139,0-140,0
Катехильные	138,0-139,0
<i>Para</i> -гидрокси- фенольные	138,0-137,3
Карбоксильные	133,6-136,6

Интегрирование этих областей, с учетом содержания стандарта в образце, позволяет вычислить содержание гидроксильных групп. Фенольные группы в свою очередь могут быть дифференцированы на некоторые подтипы (-β-5, -4-O-5, -5-5 эфирные связи). Так же в области ЯМР-спектров могут быть выделены гваяцильные и катехиновые группы. Таблица 4 демонстрирует полученные результаты для изучаемых типов этаноллигнинов.

Таблица 4. Распределение ОН-групп в исследуемых лигнинах (ммоль/г)

Тип ОН-групп	Крафт	Осиновый	Пихтовый	Сосновый	Березовый
Алифатические	2,27±0,03	2,3 ± 0,2	2,27±0,03	2,53±0,17	1,77±0,11
Фенольные-ОН	3,45±0,05	2,8 ± 0,2	3,45±0,05	2,88±0,08	3,29±0,02
<i>para</i> -ОН- фенольные и гваяцильные	2,2±0,1	1,02±0,04	2,53 ± 0,03	2,12±0,05	1,085±0,015
С5 замещенные, включая:	1,3±0,1	1,9±0,1	0,81 ± 0,02	0,74±0,02	2,18±0,02
-β-5	0,22±0,01	0,17±0,02	0,15±0,03	0,11±0,01	0,16±0,02
- 4-О-5	0,43±0,03	0,36±0,02	0,19±0,01	0,164±0,005	0,66±0,10
-5-5.	0,55±0,05	1,3±0,1	0,39±0,01	0,36±0,02	1,3±0,1
Гваяцильные	0,47±0,03	0,18±0,01	0,415±0,002	0,36±0,01	0,22±0,03
Катехильные	1,2±0,1	0,61±0,01	1,5±0,1	1,6±0,1	0,72±0,03
<i>Para</i> -гидрокси- фенольные	0,53±0,03	0,23±0,01	0,44±0,04	0,13±0,01	0,14±0,01
Карбоксильные	0,4±0,02	0,48±0,02	0,33±0,01	0,29±0,01	0,40±0,01
Суммарно	5,75±0,15	5,6±0,3	6,10±0,05	5,70±0,23	5,46 ± 0,12

Как видно из приведенной выше таблице, исследуемые типы этаноллигнинов содержат от 6,1 до 5,5 ммоль ОН-групп на 1 грамм полимера. Максимально это значение для пихтового этаноллигнина и минимально для березового. Количество ОН-групп увеличивается в ряду этаноллигнинов: березовый < осинный < сосновый < пихтовый.

Элементный состав этаноллигнина пихты (ЭЛП) в % мас.: С – 66,34, Н – 5,94, О – 27,54 (содержание кислорода рассчитано по разнице). Элементный состав этаноллигнина осины (ЭЛО) в % мас.: С – 63,90; Н – 6,61; О – 29,40 (содержание кислорода рассчитано по разнице). Этаноллигнин осины имеет несколько меньшее содержание углерода и выше – кислорода, по сравнению с ЭЛП, вследствие повышенного содержания метоксильных групп в сиригильных структурах лигнина. Средняя молекулярная масса ЭЛО и ЭЛП, определенная методом гель-проникающей хроматографии, составила 2724 г/моль для этаноллигнина осины и 1740 г/моль для этаноллигнина пихты.

Содержание азота и зольности было минимальным ($\leq 0,01$ %), поэтому не принималось во внимание при расчете элементного состава лигнинов.

3.1.2 Изучение термохимических свойств лигнинов

Пиролитическое поведение этаноллигнинов пихты и осины в среде аргона исследовали методом неизотермического термогравиметрического (TG/ДТГ) анализа в интервале температур 30-800 °С. Лигнин термически разлагается в широком диапазоне температур, поскольку различные функциональные группы в его структуре имеют разную термическую стабильность. В соответствии с данными термического анализа регистрируемая потеря веса обоими образцами (кривая ТГ) в интервале температур 30–220 °С составила менее 3 % и, в основном, была связана с потерей влаги или адсорбированных газов (рисунок 10).

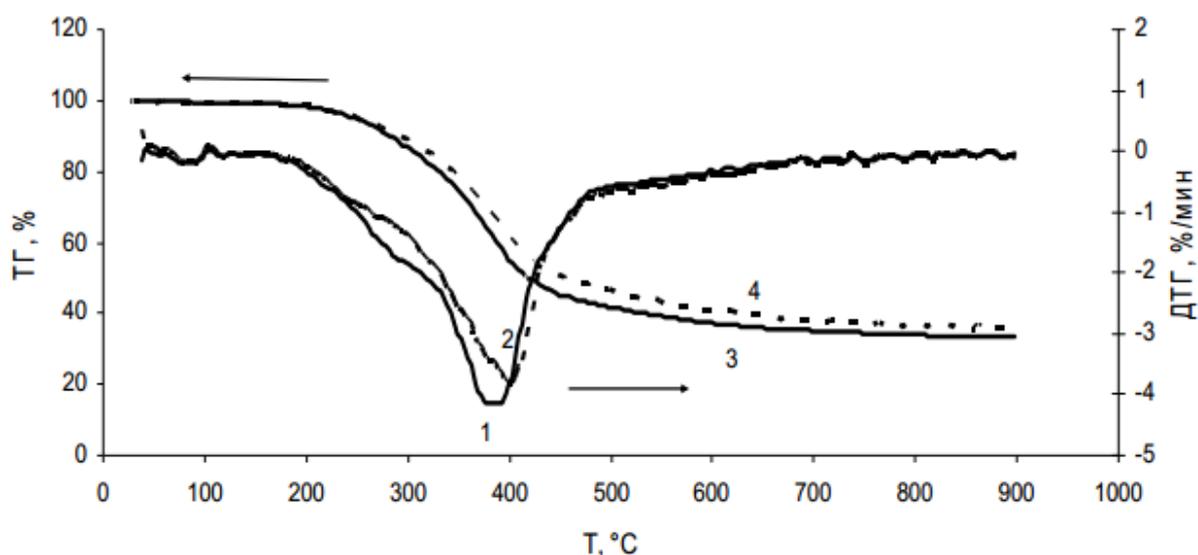


Рисунок 10. Дериватограммы (ТГ/ДТГ) этаноллигнинов осины (1, 3) и пихты (2, 4), полученные при нагревании образцов в аргоне

Температура начальной потери массы, под которой понимается 5%-я убыль исходной массы вещества, составила для этаноллигнина осины 243 °С, а для этаноллигнина пихты – 252 °С. Более активное терморазложение образцов лигнина начиналось при температуре немного выше 240 °С и продолжалось с

примерно одинаковой скоростью до 450 °С. Существование на обеих кривых ДТГ неявного пика в виде плеча в области 250-270 °С, предшествующего основной стадии пиролиза, согласно литературным данным, может соответствовать начальному разложению лигнина с выделением фенольных фракций (гваяколы, сиринголы и/или их производные) [74]. Для этаноллигнина осины присутствие «плеча» выражено более отчетливо, чем для этаноллигнина пихты, что может указывать на образование большого количества фенольных соединений. Более существенные различия скоростей и температурных максимумов разложения наблюдаются на основной (второй) стадии терморазложения этаноллигнинов. Наибольшая скорость убыли массы ($-3,11 \text{ \%} \cdot \text{мин}^{-1}$) для ЭЛО происходила в диапазоне температур 357–437 °С с максимумом при 377,6 °С. Преимущественное разложение этаноллигнина пихты протекало в более протяженном интервале (между 337,5–437,5 °С) со скоростью убыли массы – $2,9 \text{ \%} \cdot \text{мин}^{-1}$, с максимумом при 400 °С. Сдвиг максимума скорости убыли массы на основной стадии термического разложения этаноллигнина осины на 22,4 °С в сторону меньших температур по сравнению с этаноллигнином пихты коррелирует с более высоким содержанием кислорода в составе этаноллигнина осины. Как следует из данных, приведенных в таблице 5, в этом температурном интервале ЭЛО теряет около половины своей массы в виде летучих продуктов.

В диапазоне температур 350–400 °С происходит разрушение основных структурных фрагментов лигнинов (гваяцильных и сирингильных) и вторичный крекинг образовавшихся продуктов с получением соединений фенольного типа с различной молекулярной массой, выход которых возрастает с повышением температуры.

Продукты пиролиза на данной стадии разложения лигнинов представляют собой сложную смесь органических соединений, которые содержат в своем составе ароматические кольца, гидроксильные и алкильные группы и отражают особенности состава и структуры исходного лигнина [75-77].

Таблица 5. Основные характеристики процесса терморазложения этаноллигнинов в аргоне

Образец	Температурный интервал, °С/ скорость убыли массы, % × мин ⁻¹ Потеря массы в интервале температур, % отн.		
	Этаноллигнин осины	$\frac{(30-243)/0,25}{5,01}$	$\frac{(243-450)/2,40}{49,72}$
Этаноллигнин пихты	$\frac{(30-252)/0,24}{5,03}$	$\frac{(252-450)/2,22}{44,50}$	$\frac{(450-600)/0,62}{9,40}$

При термодеструкции лигнина протекают конкурирующие реакции деполимеризации с образованием ароматических продуктов с более низкой молекулярной массы, реакции сшивки ароматических соединений и их карбонизация [78, 75]. В интервале температур 450–600 °С (третья стадия) деструкции этаноллигнинов наблюдается значительное снижение скорости убыли массы, и терморазложение, в основном, завершается к 600 °С с образованием углеродных остатков массой 37,13 % для лигнина осины и 40,93 % для лигнина пихты. Вероятно, при этом происходит распад части ароматических колец в лигнине и их конденсация в графитоподобные структуры [75, 79]. Выход углеродных продуктов постепенно снижается с повышением температуры до 700 °С и далее остается почти постоянным. При температуре 800 °С происходит дополнительное высвобождение летучих фракций с образованием углеродного остатка с выходом 33,9 % из этаноллигнина осины и 36,9 % из лигнина пихты. Более высокий выход продуктов в случае этаноллигнина пихты согласуется с более высокой склонностью гваяцилпропановых единиц к реакциям конденсации [77, 80].

Для более детального изучения структурных изменений этаноллигнинов на основных этапах их терморазложения изучены ИК-спектры образцов лигнинов после их выдержки при определенных температурах. Сопоставление спектров лигнинов до и после их выдержки при температуре 200 °С не

выявило заметных отличий в составе функциональных групп. Сравнение ИК-спектров образца этаноллигнина осины до и после термообработки при 240 °С (ЭЛО-240) указывает на незначительное снижение в термообработанном лигнине интенсивности п.п. в области колебаний алифатических С-Н-групп (2934–2839 см⁻¹). Одновременное уменьшение интенсивности поглощения сложноэфирных связей при 1116 см⁻¹, вероятно, свидетельствует о том, что алкилэфирные мостики в сирингильных фрагментах лигнина первыми начинают подвергаться термическому разложению. Более значительные изменения наблюдаются в ИК-спектре пиролизованного при 380 °С лигнина осины (ЭЛО-380) (рисунок 11, спектр 2).

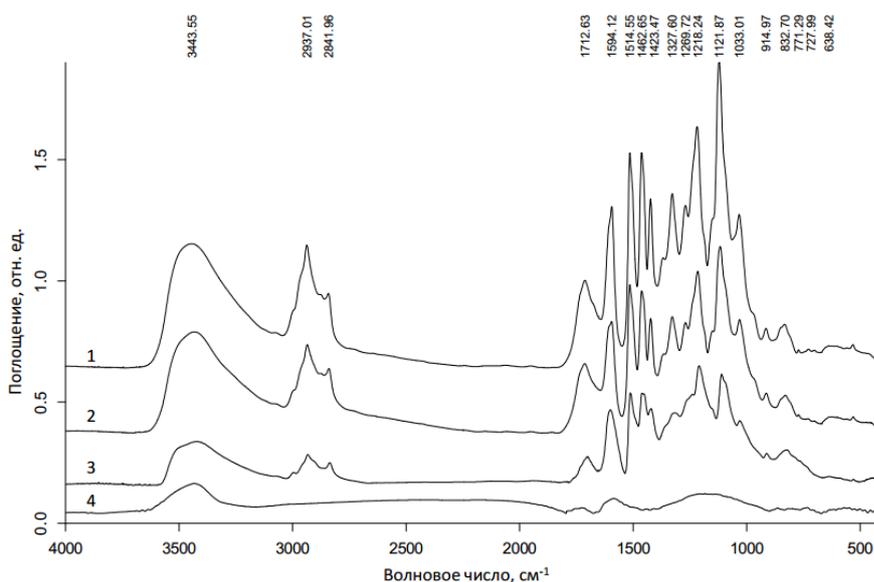


Рисунок 11. ИК-спектры этаноллигнина осины: кривая 1 – исходный; кривая 2 – ЭЛО-240; кривая 3 – ЭЛО-380; кривая 4 – ЭЛО-600

В спектре этого образца наблюдается существенное уменьшение интенсивностей п.п. –С-О-Н–, С-Н–, С-О– групп и С-С– связей, что свидетельствует о снижении содержания органических соединений в пиролизованном лигнине. Наблюдаемый сдвиг основных полос поглощения в область более низких длин волн (на ~7-10 см⁻¹), вероятно, обусловлен появлением ароматических структур, включенных в систему сопряжения с непредельными связями, в том числе с С=О группами. Общий вид спектра

подтверждает, что полученные продукты сохраняют ароматическую структуру, характерную для лигнина S + G-типа [81, 82]. Возможными продуктами превращения сиригильных и гваяцильных фрагментов лигнина являются производные фенольного типа – наиболее характерные продукты пиролиза лигнина [75].

Изучение методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) морфологии образцов этаноллигнинов после термообработки показало, что при температуре, не превышающей 200 °С, в них происходят только физические изменения, обусловленные размягчением и плавлением лигнина. При этом шероховатые поверхности отдельных частиц исходного лигнина превращались в единую пластичную массу с образованием полостей микронного размера, через которые, вероятно, осуществлялось выделение газообразных веществ. Повышение температуры до 240 °С приводит к изменениям в структуре этаноллигнина осины, на что указывает появление на его поверхности обогащенных углеродом частиц (отмечено кружком на Рисунок 12а). Образование углеродных частиц также подтверждено результатами химического анализа. Количество образующегося углерода возрастает с температурой пиролиза. При температурах 350-400 °С углерод покрывает всю поверхность образцов, придавая ей черный цвет и блеск. При этом происходит формирование плотного однородного материала с зародышевой структурой мелких пор в обуглероженной матрице. Изучение методом СЭМ морфологических особенностей поверхности пиролизованных при 600° С образцов этаноллигнинов показало, что в образующихся углеродных остатках присутствуют множественные дефекты, трещины и крупные поры, что сопровождается микрорасслаиванием образцов и некоторым увеличением их поверхности. Проведено сравнение термохимических свойств древесины осины и выделенных из нее основных компонентов – микрокристаллической целлюлозы и этаноллигнина.

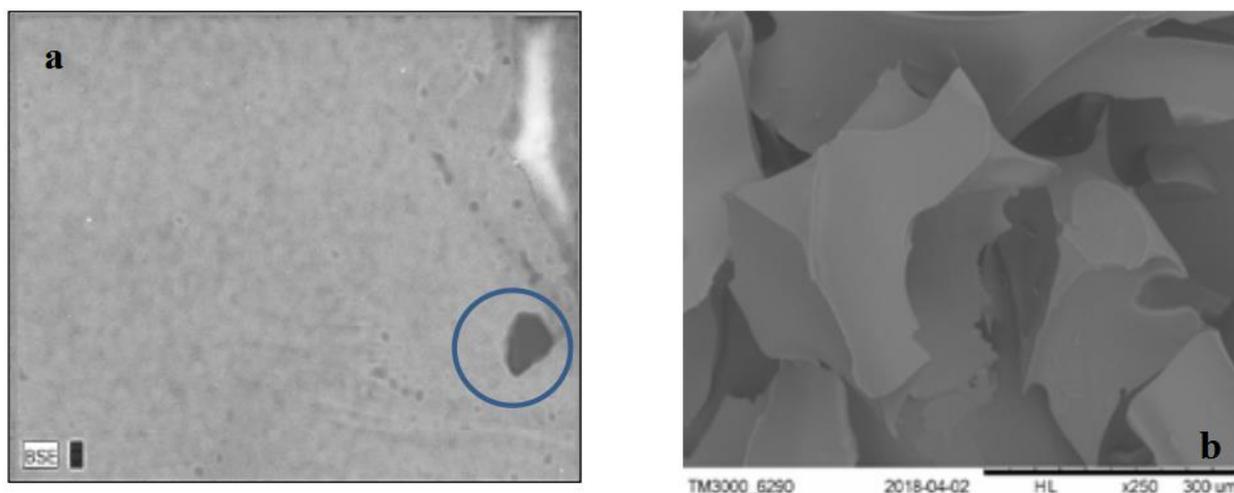


Рисунок 12. СЭМ-изображения образцов этанолигнина осины после термообработки при 240°C (а) и этанолигнина пихты после термообработки при 400 °С (b). Увеличение 250 раз.

Химический состав древесины осины (ДО) включал (% мас): целлюлоза – 49,9; гемицеллюлозы – 24; лигнин – 19,4; экстрактивные – 4,3; зольность – 0,37. Микрокристаллическая целлюлоза, полученная по методике [82], содержала в своем составе менее 2 % масс. лигнина. Кривые потери массы вещества в ходе процесса термической деструкции исследованных образцов исходной древесины осины, этанолигнина и МКЦ в атмосфере аргона приведены на рисунке 13.

Микрокристаллическая целлюлоза разлагается с потерей массы 67,9 % в узком температурном диапазоне – от 262 до 357 °С. Максимальная убыль массы (-7,22 %/мин) соответствует температуре 333,7 °С. Высокая симметричность и резкость пика обусловлена высокой степенью упорядоченности структуры МКЦ. Пиролиз образца МКЦ завершается при температуре 800 °С с образованием углеродного остатка в количестве 13,7 мас. %. Терморазложение древесины осины начинается при температуре 236 °С, при достижении которой образец теряет около 3 % своей массы. В интервале температур 236–320 °С на кривой ДТГ появляется отчетливый пик в виде плеча при 318 °С, который обычно связывают с разложением гемицеллюлоз

[3]. При этом скорость убыли массы вещества составляет около $-2,38\%$ /мин, а общая потеря массы – $21,51\%$.

В температурном интервале $320\text{--}380\text{ }^{\circ}\text{C}$ преимущественно происходит разложение целлюлозы. Максимальная скорость убыли массы ($-7,15\%$ /мин) соответствует температуре $363,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Потеря массы в этом температурном интервале составляет $46,96\%$. Совокупная убыль вещества при нагреве до $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ достигает $71,4\%$. В этом интервале температур также подвергается терморазложению значительная часть лигнина в составе древесины.

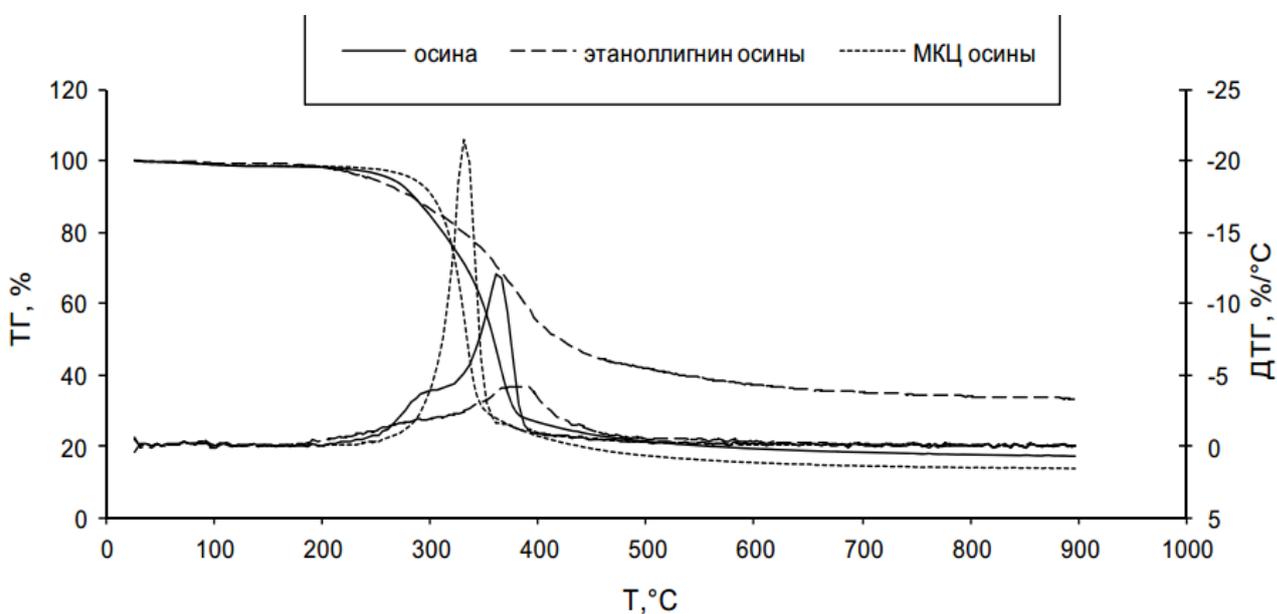


Рисунок 13. Дериватограммы (ТГ/ДТГ) образцов древесины осины, МКЦ из древесины осины и этаноллигнина из древесины осины, полученные при нагревании образцов в аргоне

При дальнейшем нагреве до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ древесина пиролизуется до углеродного остатка массой $18,9\%$. Отметим, что в этих условиях масса углеродного остатка из этаноллигнина составляет около $37,13\%$. Терморазложение этаноллигнина происходит в аналогичном температурном диапазоне, что и древесина осины, из которой он был выделен (таблица 6). Поскольку интервалы термической деструкции компонентов древесины частично перекрываются, то трудно установить их точные границы [83, 77]. При

повышении температуры пиролиза древесины от 600 до 800 °С убыль ее массы составляет всего ~1,6 % отн.

Температуры, обеспечивающие наибольшие скорости разложения древесины осины, целлюлозы и лигнина, составляли 363,4, 333,7 и 377,6 °С соответственно. Поскольку максимальная скорость разложения лигнина ниже, чем для древесины, из которой он был выделен, то и профиль разложения этаноллигнина осины сдвигается в область более высоких температур по сравнению с микрокристаллической целлюлозой (Рисунок 13).

Таблица 6. Результаты термогравиметрического изучения (ТГ/ДТГ) терморазложения образцов древесины осины, целлюлозы и этаноллигнина в аргоне

Древесина осины					
№ стадии	Диапазон Т, °С	Tmax, °С	Убыль массы, %	Скорость убыли массы (ДТГ), %/мин	Остаточная масса, %
I	30-236	60,0	2,90	-0,15	97,10
II	236-320	318,3	21,51	-2,38	75,60
	320-380	363,4	46,96	-7,15	28,64
III	380-600	440,0	9,67	-0,44	18,97
Микрокристаллическая целлюлоза осины					
I	30-262	-	2,95	-0,13	97,05
II	262-357	333,7	68,61	-7,22	28,44
III	357-600	-	13,32	-0,54	15,12
Этаноллигнин осины					
I	30-225	-	~3,0	-0,16	97,0
II	225-437	376,3	49,81	-2,3	47,11
III	437-600	-	9,98	-0,6	37,13

Таким образом, лигнин, вследствие его поперечно-связанной ароматической

структуры, является более устойчивым к термической деградации по сравнению с целлюлозой и древесиной и разлагается в более продолжительном интервале температур. Полученные данные находятся в хорошем соответствии с приведенными в литературе [77]

При нагревании образцов этанолигнинов в среде воздуха в интервале температур 30–158 °С преимущественно устраняется влага. При этом убыль массы равна 1,25–1,36 % (Рисунок 14). Температура начального разложения составила для этанолигнина осины 242 °С, а для этанолигнина пихты – 255 °С (Рисунок 14). Возможно, к этому моменту лигнины теряли не только адсорбированную, но и связанную воду, а также частично и легколетучие компоненты за счет разрушения алкильной боковой цепи [76]. На второй стадии термической деструкции (предшествующей стадии горения) происходит основной процесс деградации этанолигнинов с наиболее важными изменениями в составе продуктов превращения. При этом терморазложение этанолигнина осины наступает немного раньше, чем этанолигнина пихты. На кривой ДТГ этанолигнина осины наблюдаются два отдельных пика между 242 и 417 °С. Первый, небольшой пик находится в интервале 242–327 °С, и максимальная скорость распада соответствует температуре 295 °С.

Второй, более интенсивный пик сдвинут в область более высоких температур, с максимальной скоростью убыли массы ($-2,56 \text{ \%} \cdot \text{мин}^{-1}$) при 396 °С. Суммарная потеря массы вещества на второй стадии термической деструкции составила 34,46 %. С учетом литературных данных можно предположить, что первый пик на кривой ДТГ этанолигнина осины соответствует первичному пиролизу с образованием соединений гваякольного и сирингольного типов [75,74], а второй пик обусловлен крекингом первичных продуктов распада с образованием замещенных фенолов [76, 84].

Для этанолигнина пихты, начиная с температуры 255 °С, характерно более плавное, без экстремумов, уменьшение массы со скоростью около $1 \text{ \%} \cdot \text{мин}^{-1}$ вплоть до температуры 312 °С. При дальнейшем повышении

температуры скорость разложения возрастает до $-2,25 \text{ \%} \cdot \text{мин}^{-1}$. На кривой ДТГ этого образца в температурном диапазоне 312–444 °С наблюдается пик при 402 °С, который соответствует максимальной скорости потери вещества. Общая потеря массы составляет 33,16 %.

Основные характеристики термического разложения этаноллигнинов пихты и осины на воздухе приведены в таблице 7. Дальнейшее нагревание этаноллигнинов (третья стадия) свыше температуры 417 °С (для образца ЭЛО) и свыше 444 °С (для образца ЭЛП) приводит к завершению процесса термодеструкции лигнинов и к увеличению скорости убыли массы за счет сгорания образовавшегося углеродного остатка. Судя по ТГ кривым, образец ЭЛО имеет более низкую температуру начала горения, чем образец ЭЛП, причем сам процесс горения протекает более интенсивно. Наибольшая скорость потери массы на заключительной стадии термической деструкции в среде воздуха соответствует температуре 555 °С для лигнина осины и 585,2 °С для лигнина пихты.

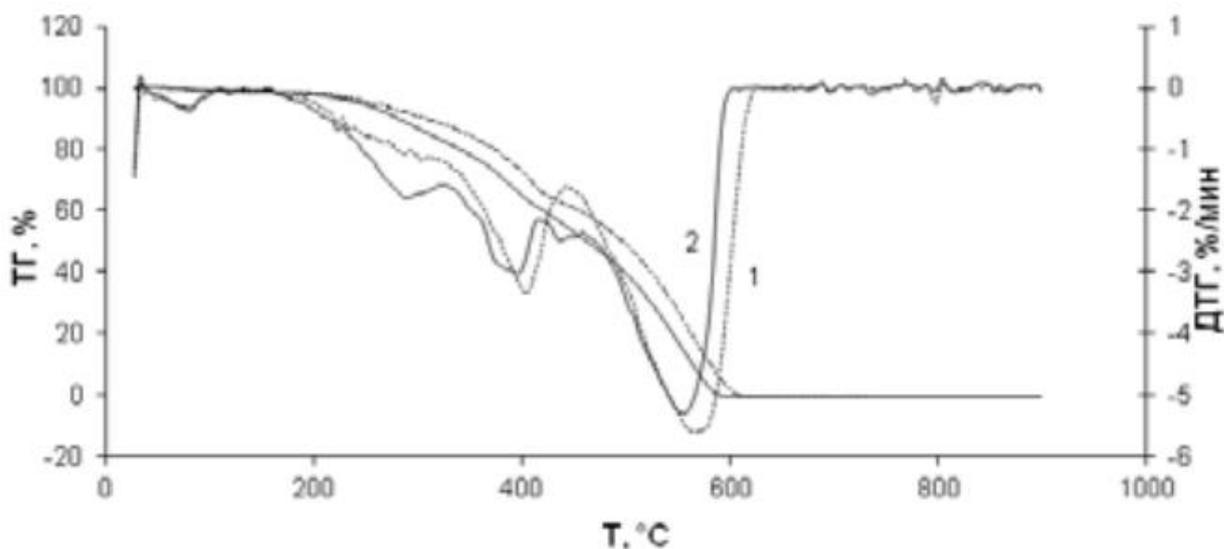


Рисунок 14. Дериватограммы (ТГ/ДТГ) этаноллигнина пихты (1) и этаноллигнина осины, полученные при нагревании образцов на воздухе

На финальных стадиях распада, когда идут процессы возгорания, скорости деструкции для обоих типов лигнинов увеличиваются, достигая

примерно одинаковых значений ($-3,48 \text{ \%} \cdot \text{мин}^{-1}$ для ЭЛО и $-3,44 \text{ \%} \cdot \text{мин}^{-1}$ для лигнина пихты). Для образца ЭЛО окончание термодеструкции наступает раньше, чем для образца ЭЛП ($605 \text{ }^\circ\text{C}$ и $627 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно).

Следует отметить, что во всех температурных интервалах разложение лигнина осины проходило с более высокими скоростями убыли массы, чем лигнина пихты. Из анализа литературных сведений известно, что эфирные связи между сиригильными звеньями расщепляются легче, чем между гваяцильными [76,77].

Таблица 7. Результаты термогравиметрического изучения (ТГ/ДТГ) терморазложения этаноллигнинов осины и пихты в среде воздуха

Образец	Температурный интервал, $^\circ\text{C}$ / скорость убыли массы, $\% \times \text{мин}^{-1}$			
	Потеря массы в интервале температур, $\%$ отн.			
ЭЛО	$(30-243)/0,23$	$(242-323)/1,53$	$323-417)/2,38$	$(417-605)/3,48$
	4,98	12,16	22,30	13,43
ЭПО	$(30-255)/0,23$	$(255-312)/1,00$	$(312-444)/2,25$	$(444-622)/3,44$
	5,01	5,07	27,46	10,60

Таким образом можно заключить, что лигнин пихты (G-лигнин) более термически стабилен, чем лигнин из осины (SG-лигнин), из-за более высокой термической стабильности гваяцильных звеньев.

Проведенные расчеты величин теплоты сгорания образцов показали, что они имеют близкие значения и составили 10799 Дж/г для этанол-лигнина осины и 11050 Дж/г для этаноллигнина пихты. В результате выполненных исследований установлено, что пиролиз этаноллигнинов в среде воздуха протекает в более протяженном температурном диапазоне, чем в инертной среде. Основные характеристики термодеструкции образцов этаноллигнина в этих средах приведены в таблице 8. Начальные температуры разложения, когда образец теряет около 5 \% своей массы, практически совпадают для обоих типов этаноллигнинов в среде воздуха и аргона ($\sim 242 \text{ }^\circ\text{C}$ – для ЭЛО и $\sim 252-255 \text{ }^\circ\text{C}$ – для ЭЛП), а кривые деструкции имеют сходные профили

скоростей потери массы в интервале температур от комнатной до ~250 °С. Это свидетельствует о сходном протекании термической деструкции этаноллигнинов в среде как аргона, так и воздуха в этом интервале температур.

Для этаноллигнина осины интервал температур двух основных стадий разложения вещества, на которых достигается принятая в литературе в качестве тестовой 50 % -ная потеря массы, составляет в среде воздуха 242–462 °С, и средняя скорость убыли массы равна -2,05 %·мин⁻¹.

Таблица 8. Сравнение параметров терморазложения этаноллигнинов осины и пихты в среде воздуха и аргона

Образец	Основной диапазон убыли массы	ДТГ _{макс}	Убыль массы в интервале, %	ДТГ, %×мин ⁻¹	Суммарная убыль вещества, %
ЭЛО, воздух	242-462	396	45,15	-2,05	49,92
ЭЛО, аргон	242-425	377,6	45,33	-2,64	49,98
ЭЛП, воздух	252-495	402	45,25	-1,90	50,01
ЭЛП, аргон	242-455	400	44,6	-2,17	49,96

В среде аргоне 50%-ная убыль массы происходит в более узком интервале – между 242 и ~425 °С с несколько более высокой скоростью убыли массы (-2,64 %·мин⁻¹). В случае этаноллигнина пихты разложение его на воздухе с 50%-ной убылью вещества идет в более протяженном температурном интервале – от 255 до 495 °С со средней скоростью расходования массы -1,88 %·мин⁻¹, чем в инертной атмосфере (интервал 252–455 °С и скорость потери массы -2,17 %·мин⁻¹). Возможной причиной более медленного терморазложения образцов таноллигнина в окислительной среде по сравнению с инертной может являться образование более стабильных промежуточных соединений. Это может происходить за счет окисления концевых групп, типа альдегидных или спиртовых, до более устойчивых

карбокисильных групп либо вследствие декарбонилирования алкильных боковых цепочек, имеющих концевые альдегидные группы. Происходящая в интервале температур 240-250 °С окислительная термостабилизация, очевидно, связана с образованием кислородсодержащих функциональных групп в структуре лигнина.

Процессы дегидратации и окисления, а также образование и элиминирование карбонильных групп во время термостабилизации, вероятно, протекают параллельно с деструкцией алифатических звеньев. Более детальное объяснение наблюдаемых отличий в термохимических свойствах хвойных и лиственных лигнинов в инертной и окислительной среде станет возможным в результате дополнительных исследований, позволяющих оценить весь комплекс выделяющихся газообразных веществ (летучих и конденсируемых), жидких веществ (смолы, масла) и твердых продуктов разложения.

3.2 Состав и строение сульфатированного этаноллигнина пихты, полученного с использованием сульфаминовой кислоты

3.2.1 Получение сульфатированного этаноллигнина пихты

Известно, что сульфаминовая кислота при нагревании со спиртами образует с выходом до 22 % соответствующие аммонийные соли [85]:



Выход сульфата можно повысить до 70 массовых %, добавляя в реакционную смесь пиридин. В процессе сульфатирования высших алифатических спиртов сульфаминовой кислотой в присутствии таких основных катализаторов, как пиридин, мочевины, тиомочевина, ацетамид и пиколин, наиболее эффективным катализатором является мочевины. Особенность сульфаминовой кислоты в том то, что она не реагирует с двойными связями и ароматическими соединениями, селективно сульфатирует только спиртовые группы [86]. Увеличение реакционной способности сульфаминовой кислоты в присутствии основных катализаторов объясняется образованием сульфатирующего

комплекса, который связан с сульфатируемой донорно-акцепторными связями, обладающего повышенной реакционной способностью к сульфатированию (Схема 7). Наличие в элементарных звеньях лигнина гидроксильных групп послужило основанием для использования мочевины при его сульфатировании сульфаминовой кислотой. Впервые реакцию сульфатирования этаноллигнина, выделенного из древесины пихты сибирской, проводили сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины в среде 1,4-диоксана.

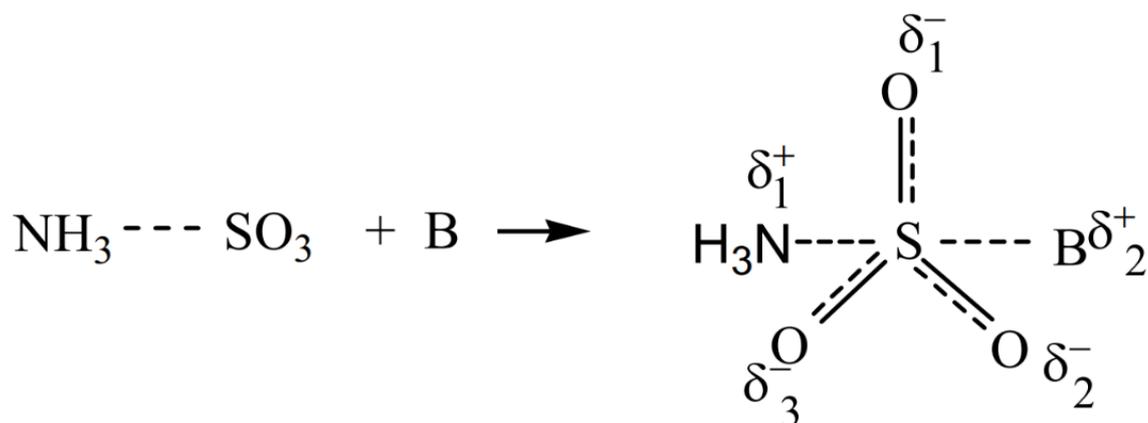


Схема 7. Сульфатирующий комплекс

Сульфат лигнина выделяли в виде аммонийной соли. На схеме 8 представлена схема реакции сульфатирования структурной единицы лигнина.

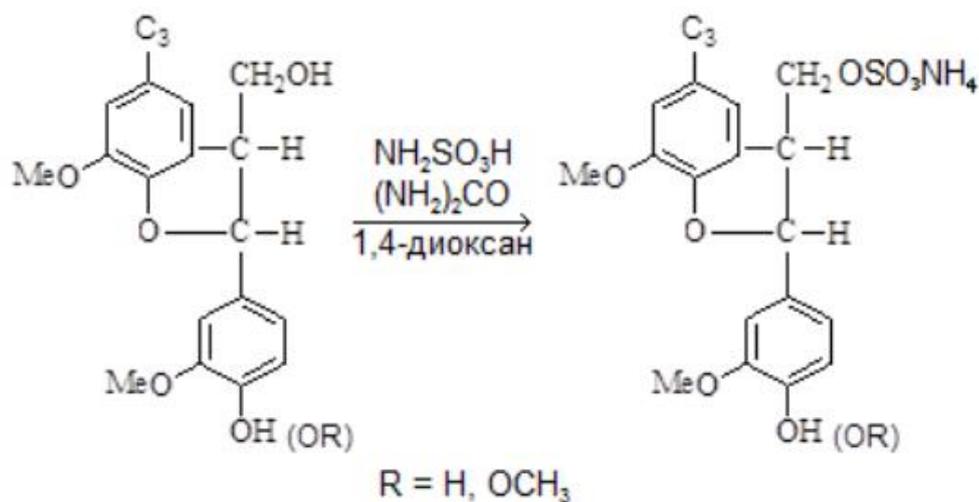


Схема 8. Реакция сульфатирования структурной единицы лигнина (на примере фенилкумарана)

Сульфатирование лигнина осуществляли при температуре 80-95 °С при варьировании соотношения количества лигнина (моль ОН групп) к количеству сульфатирующего комплекса (СК, моль) и времени реакции. Условия реакции и результаты исследования – содержание серы, степень сульфатирования лигнина и выход сульфата лигнина – представлены в таблице 9.

Из полученных данных следует, что высокая степень сульфатирования (45,8-47,8 %) наблюдается при сульфатировании этанолигнина в течение 2,5-3,5 ч и соотношении лигнинсульфатирующий комплекс 1:1,4-1,6.

Таблица 9. Влияние условий сульфатирования этанолигнина пихты сульфаминовой кислотой на выход сульфатированного лигнина и степень его сульфатирования

№ п/п	Т, °С	Время, ч	Лигнин: СК, моль (ОН): моль (СК)	Содержание серы, % (масс.)	Степень сульфатирования, %	Выход **, %
1	80	1,5	1:0,8	0	0	0
2		2,5	1:0,8	0	0	0
3		1,5	1:1,2	5,0	37,1	43,8
4		2,5	1:1,2	5,5	41,4	56,0
5		2,5	1:1,4	6,0	45,8	65,9
6		3,5	1:1,6	6,2	47,8	66,4
7	95	1,5	1:0,8	4,5	28,1	60,0
8	95	3,0	1:1,1	5,2	38,7	70,2
9	95	2,5	1:2,0	6,2	47,8	71,0
10*	80	3,5	1:1,6	4,1	29,8	27,8

Увеличение количества сульфатирующего комплекса до соотношения (лигнин:СК) равного 1:2 приводит к незначительному увеличению выхода сульфатированного этанолигнина и почти не влияет на степень его

сульфатирования.

Этот факт можно объяснить тем, что в начальный период реакция сульфатирования протекает в гомогенной среде, так как исходный лигнин растворим в 1,4-диоксане, но по мере сульфатирования образуется нерастворимый в этой среде сульфатированный этаноллигнин, который осаждается из раствора в виде твердого продукта в смеси с сульфатирующим комплексом. Увеличение температуры с 80 до 95 °С существенно не влияет на степень сульфатирования лигнина.

Установлено, что степень сульфатирования этаноллигнина сульфаминовой кислотой существенно возрастает в присутствии мочевины вследствие образования активного сульфатирующего комплекса.

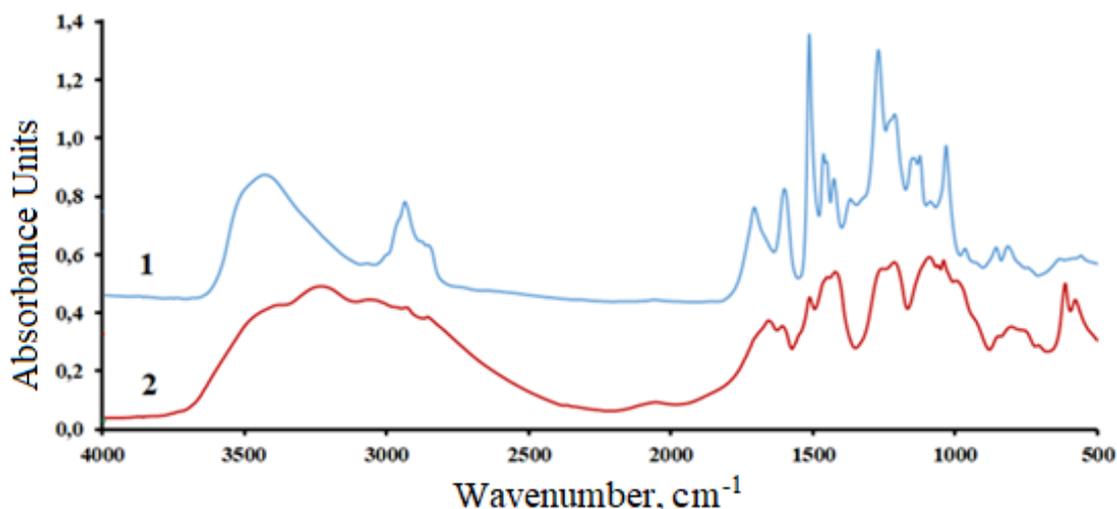


Рисунок 15. ИК-спектры: этаноллигнина, выделенного из древесины пихты – (1), аммониевой соли сульфатированного этаноллигнина – (2).

В аналогичных условиях процесса сульфатирования (80 °С, отношение лигнин:СК=1:1,6) катализатор мочевины увеличивает выход сульфата лигнина с 27,8 до 66,4 % и степень сульфатирования этаноллигнина с 29,6 до 47,8 %. Наибольшее содержание серы (7,9 мас. %) обнаружено в образцах сульфатированного этаноллигнина, полученных при температурах сульфатирования 90-100 °С, соотношениях лигнин:сульфатирующий комплекс 1:2-1:3 и продолжительности реакции 1,5-3 ч (Таблица 10).

Таблица 10. Влияние условий процесса сульфатирования этаноллигнина пихты на выход сульфатированного продукта и содержания в нем серы

N	Соотношение лигнин:сульфатирующий комплекс	T, °C	Время, мин	Выход, % мас.	Содержание серы, % мас.
1	1:1.2	70	90	37.2	4.4
2	1:1.2	80	180	48.1	5.1
3	1:1.2	90	90	62.1	5.6
4	1:1.2	90	180	85.3	6.3
5	1:1.2	100	90	69.8	5.7
6	1:1.2	100	180	96.3	6.5
7	1:1.5	80	90	58.5	5.4
8	1:1.5	80	180	68.1	6.7
9	1:1.5	90	90	82.4	5.9
10	1:1.5	90	180	98.6	7.3
11	1:1.5	100	90	88.7	6.3
12	1:1.5	100	180	104.1	7.6
13	1:2.0	80	90	84.5	6.1
14	1:2.0	80	180	93.1	7.4
15	1:2.0	90	90	95.2	6.4
16	1:2.0	90	180	103.1	7.7
17	1:2.0	100	90	99.1	7.0
18	1:2.0	100	180	103.5	7.9
19	1:3.0	80	90	98.9	7.3
20	1:3.0	80	180	102.4	7.9
21	1:3.0	90	90	100.6	7.5
22	1:3.0	90	180	103.3	7.9
23	1:3.0	100	90	105.9	7.9
24	1:3.0	100	180	107.2	7.9

3.2.2 Анализ сульфатированного этанолигнина пихты физико-химическими методами

В отличие от исходного этанолигнина в ИК-спектрах аммонийных солей сульфатов этанолигнина (Рисунок 15) появляются новые интенсивные полосы поглощения в области $803-861\text{ см}^{-1}$, соответствующие C–O–S-валентным колебаниям SO_3 -группы и широкие полосы поглощения в области $1270-1200\text{ см}^{-1}$, соответствующей асимметричным валентным колебаниям группы O=S=O и скелетным колебаниям гваяцильного кольца [87,88].

Данные элементного анализа этанолигнина и сульфатированного этанолигнина также подтверждают введение сульфатных групп в макромолекулу этанолигнина (состав этанолигнина (мас. %): C – 66,6; H – 6,6; образца сульфатированного этанолигнина: C – 44,6; H – 6,3; S – 7,4).

Более подробная информация о структуре сульфатированного пихтового этанолигнина была получена с помощью двумерной ЯМР-спектроскопии. Этот метод является наиболее многообещающим для структурного анализа лигнинов и широко используется при изучении структуры лигнина и других сложных систем природного происхождения [89]. Спектры 2D ЯМР HSQC исходного и сульфатированного пихтового этанолигнина представлены на рисунке 16. Отнесение пиков $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ в спектрах HSQC приведено в таблице 10 [90].

Наиболее интенсивные сигналы в ароматической области спектров HSQC ($\delta^1\text{H}/\delta^{13}\text{C}$ 6,7-6,5/111-119 м.д.), представленные на рисунке 16, соответствуют ароматическим структурным единицам гваяцилового типа (G). Пики, приписываемые группам СН в положениях 2, 5, 6 гваяцильного кольца в исходном этанолигнине и сульфатированном этанолигнине, практически не изменяются, что подтверждает отсутствие сульфатирования фенольных гидроксильных групп (Рисунок 16, Таблица 11).

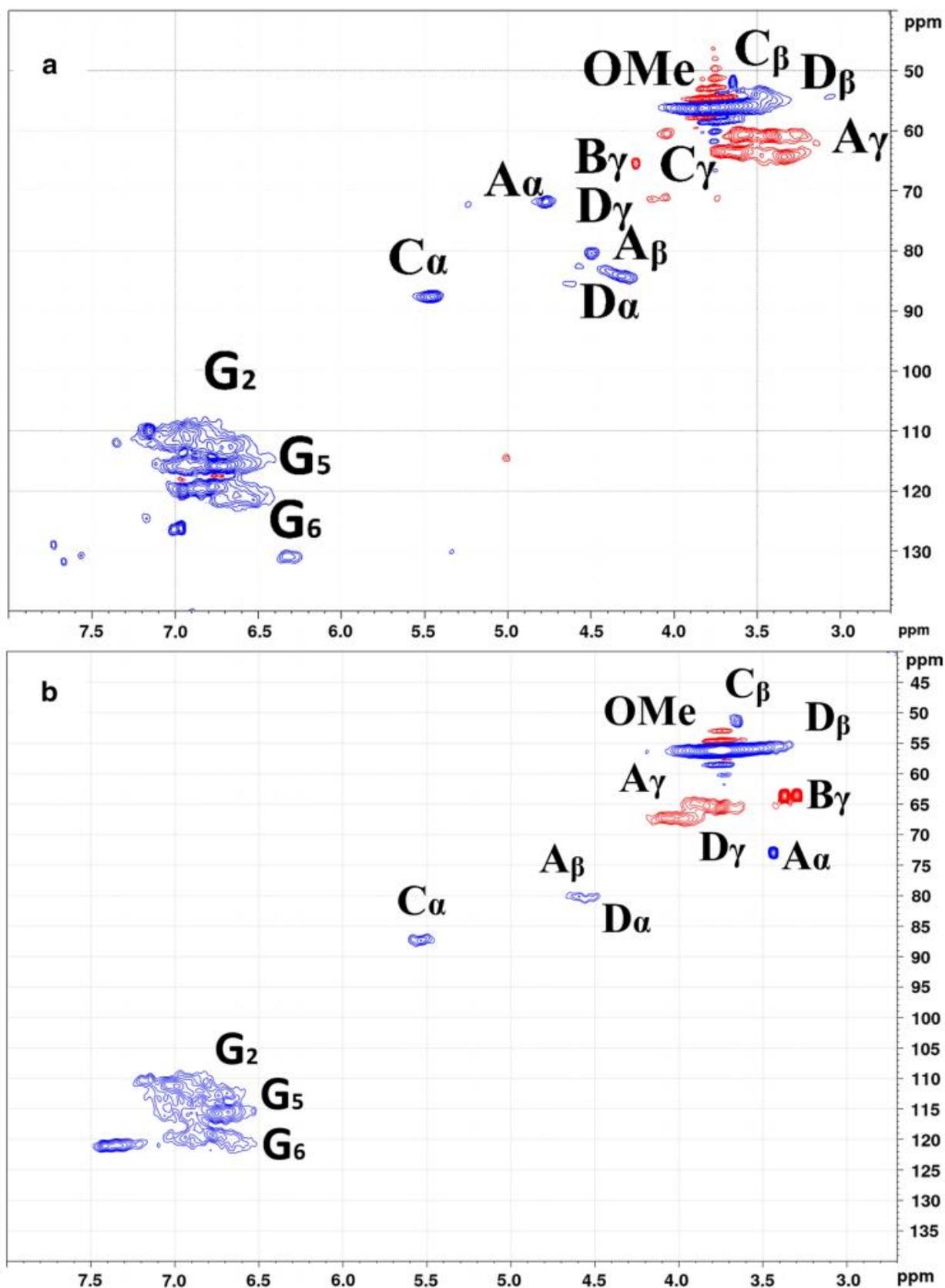


Рисунок 16. Области сигналов ароматических и алифатических атомов в спектрах HSQC: А – пихтовый этаноллигнин; В - сульфатированный пихтовый этаноллигнин

Сигналы фрагментов пинорезинола (D) регистрировались как в спектрах этаноллигнина, так и его сульфатированного производного. Сигналы корреляции пинорезиноловых фрагментов пихтового этаноллигнина и сульфатированного этаноллигнина имеют близкие значения, к ним относятся следующие сигналы $\delta^1\text{H}/\delta^{13}\text{C}$: 4,61/85,3 ppm, 3,06/54,9 ppm, 4,14, 3,89/71,5 ppm и 4,56/83,8 ppm; 3,20/54,8 ppm; 4,12, 3,82/70,1 ppm, относиться к α -, β - и γ -положением этих фрагментов соответственно.

Таблица 11. Соответствие ^1H - ^{13}C сигналов в HSQC-спектрах образцов исходного и сульфатированного этаноллигнина

Фрагменты	$\delta^1\text{H}/\delta^{13}\text{C}$ лигнин, ppm	$\delta^1\text{H}/\delta^{13}\text{C}$ сульфатированный лигнин, ppm
(CH) ₂ в гваяцильных фрагментах (G ₂)	6,90/111,0	7,0/111,1 0
(CH) ₅ в гваяцильных фрагментах G ₅	6,70/115,9	6,70/115,8
(CH) ₆ в гваяцильных фрагментах G ₆	6,76/119,2	6,77/119,1
CH _α в пинорезинольных фрагментах (D _α)	4,61/85,3	4,56/83,8
CH _β в пинорезинольных фрагментах (D _β)	3,06/54,3	3,20/54,8
CH ₂ γ в пинорезинольных фрагментах (D _γ)	4,14, 3,89/71,8	4,12, 3,82/ 70,1
CH _α в фенольных кумариновых фрагментах (C _α)	5,45/87,8	5,54/87,9
CH _β в фенольных кумариновых фрагментах (C _β)	3,61/52,2	3,70/51,6
CH ₂ γ в фенольных кумариновых фрагментах (C _γ)	3,66/63,5	4,04/67,5
CH _α в β-арил-эфирных фрагментах (β-O-4) (A _α)	4,77/71,5	3,44/73,2
CH _β в β-арил-эфирных фрагментах (β-O-4) (A _β)	4,30/84,2	4,59/80,5
CH ₂ γ в β-арил-эфирных фрагментах (β-O-4) (A _γ)	3,50/60,9	4,02/67,3
CH ₂ γ в кониферильных спиртовых фрагментах (B _γ)	4,09/61,9	3,33/64,6

Пихтовый этаноллигнин и сульфатированный этаноллигнин содержат

фрагменты фенилкумарана (С), для которых пики, идентифицированные в спектрах HSQC этаноллигнина и сульфатированного этаноллигнина, относятся к α -, β - и γ -положениям этих фрагментов: $\delta\text{H}/\delta\text{C}$ – 5,45/87,82 ppm, 3,61/52,20 ppm, 3,66/63,51 ppm; $\delta\text{H}/\delta\text{C}$ в спектре исходного этаноллигнина; и $\delta\text{H}/\delta\text{C}$ – 5,54/87,9 ppm, 3,70/51,61 ppm, 4,04/67,51 ppm в спектре сульфатированного этаноллигнина.

На основании этих данных можно ожидать, что ОН-группы СН γ во фрагментах фенилкумарана претерпевают сульфатирование, так как сигналы соответствующих атомов углерода в сульфатированном лигнине в спектрах HSQC смещены в слабое поле для исходного лигнина, кроме того, сигнал соседнего углеродного СН β в этих фрагментах также смещен в сильное поле.

Сравнивая значения корреляционных сигналов, испускаемых α -, β - и γ -атомами β -арилового эфира (β -О-4) этаноллигнина и сульфатированного лигнина, мы заметили, что значения сигналов соответствующих атомов в спектрах HSQC различны во всех указанных положениях этих структур. Кроме того, сигналы атомов углерода СН α и СН $_{2\gamma}$ в сульфатированном лигнине смещены в слабое поле на 1,7 и 6,4 м.д. соответственно по сравнению с сигналами исходного лигнина. Также сигналы атомов углерода СН β смещены в сильное поле на 3,7 м.д. Такой сдвиг сигналов в спектрах свидетельствует о сульфатировании ОН-групп, связанных со структурами СН α и СН $_{2\gamma}$ β -арилового эфира (β -О-4) макромолекулы лигнина. Аналогичный сдвиг сигналов в спектре HSQC сульфатированного лигнина ($\delta\text{H}/\delta\text{C}$ - 3,33/64,6 м.д.) по сравнению с исходным лигнином ($\delta\text{H}/\delta\text{C}$ - 4,09/61,9 м.д.) обнаружен в сигналах принадлежность к концевым группам СН $_{2\gamma}$ кониферилового спирта (В $_{\gamma}$), что дополнительно указывает на сульфатирование ОН-групп, связанных с СН $_{2\gamma}$ этого лигнинового фрагмента.

Молекулярно-массовое распределение исходных и сульфатированных образцов этаноллигнина пихты исследовали методом гельпроникающей хроматографии (Таблица 12, Рисунок 17).

По сравнению с исходным этаноллигнином, средняя молекулярная

масса сульфатированного этаноллигнина значительно увеличивается за счет введения сульфогрупп, а степень полидисперсности падает с 2 до ~ 1,2. Как показано на рисунке 17, образец с низким содержанием серы (SL-1), полученный при температуре 80 °С, практически не имеет области высокой (около 10 кДа) молекулярной массы. Это указывает на низкую степень сульфатирования высокомолекулярных фракций лигнина, которые при пониженной реакционной способности имеют температуру сульфатирования 80 °С. Образец с более высоким содержанием серы (SL-2), полученный при температуре 90 °С, имеет другой профиль молекулярно-массового распределения: фракции лигнина с молекулярной массой около 10 кДа увеличиваются, а полидисперсность возрастает до 1,63. Этот результат можно объяснить увеличением степени сульфатирования фракций лигнина с высокой молекулярной массой при температуре 90 °С.

Таблица 12. Средние молекулярные массы (M_n , M_w) и полидисперсность (D) исходных и сульфатированных образцов этаноллигнина пихты

Образец	M_n (Da)	M_w (Da)	D
Этаноллигнин пихты	950	1830	1,95
Сульфатированный этаноллигнин-1 (80°С, 180 мин; 5.5 % масс. S)	2923	3291	1,13
Сульфатированный этаноллигнин -2 (90°С, 240 мин; 7.1 % масс. S)	3276	5353	1,63
Сульфатированный этаноллигнин -3 (70°С, 30 мин; 4.7% масс. S)	1994	2274	1,14
Сульфатированный этаноллигнин -4 (70°С, 180 мин; 5.5% масс. S)	2237	2592	1,16

Рисунок 17 иллюстрирует влияние времени сульфатирования на кривые молекулярно-массового распределения образцов сульфатированного этаноллигнина.

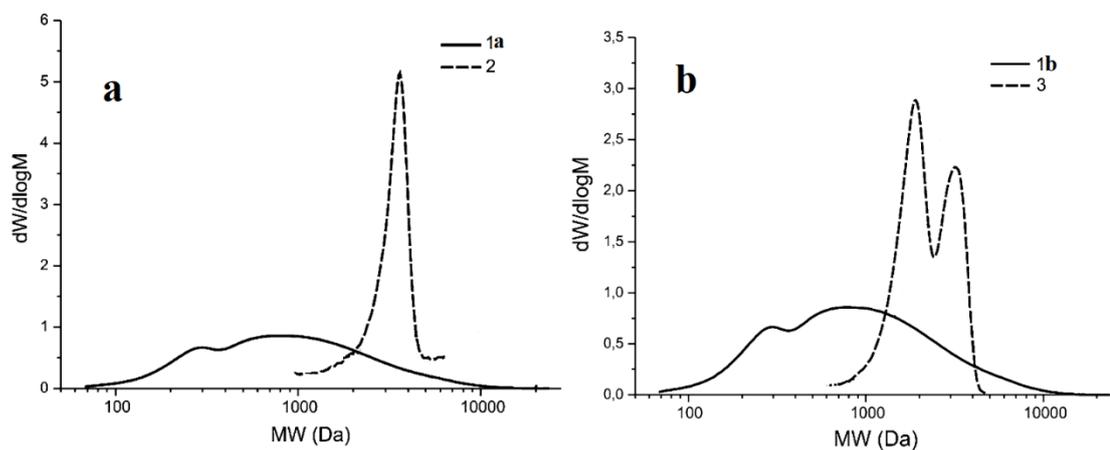


Рисунок 17. Кривые молекулярно-массового распределения исходного и сульфатированного этанолигнина пихты; а: 1а-исходный этанолигнин; 2 – сульфатированный этанолигнин (80°C, 180 мин.; 5.5 % мас. S); б: 1б-исходный этанолигнин, 3 – сульфатированный этанолигнин (90°C, 240 мин; 7.1 % мас. S)

Кривая молекулярно-массового распределения образцов сульфатированного лигнина, полученных при температуре 70 °С в течение 30 минут (SL-3), имеет две основные фракции с массой ~ 1,5 кДа и ~ 3,5 кДа. С увеличением продолжительности процессов сульфатирования от 30 мин до 180 мин наблюдается уменьшение содержания фракции ~ 1,5 кДа. Вероятно, эта фракция состоит из частично сульфатированного низкомолекулярного лигнина и смеси сульфаминовой кислоты и мочевины. Одновременно происходит увеличение содержания серы до 5,5% и содержания фракции сульфатированного лигнина массой ~ 3,5 кДа.

Все образцы сульфатированного этанолигнина не содержат продуктов с молекулярной массой менее 1 кДа. Очевидно, что сульфатированные лигнины с низкой молекулярной массой удаляются через поры 3,5 кДа в процессе диализа.

3.3 Состав и свойства этанолигнинов, модифицированных каталитической теломеризацией 1,3-бутадиеном

Поскольку для изучения теломеризации этанолигнинов в растворе

Таблица 13. Распределение ОН-групп в термообработанных лигнинах

Осиновый этаноллигнин					
Параметры	В отсутствии катализатора		В присутствии катализатора		Исходный этаноллигнин
	90	70	90	70	
Т, °С	90	70	90	70	-
Алифатические	1,68	1,96	1,66	1,94	2,3 ± 0,2
Фенольные	1,90	1,92	2,69	2,21	2,8 ± 0,2
Карбоксильные	0,54	0,74	0,60	0,68	0,48 ± 0,02
Всего	4,1	4,6	4,95	4,8	5,6 ± 0,3
Крафт-лигнин					
Параметры	В отсутствии катализатора		В присутствии катализатора		Исходный этаноллигнин
	90	70	90	70	
Т, °С	90	70	90	70	-
Алифатические	1,58	1,44	1,44	1,41	1,8 ± 0,2
Фенольные	3,22	2,95	3,39	2,92	3,45 ± 0,05
Карбоксильные	0,65	0,50	0,59	0,60	0,41 ± 0,02
Всего	5,45	4,89	5,42	4,93	5,75 ± 0,15
Пихтовый этаноллигнин					
Параметры	В отсутствии катализатора		В присутствии катализатора		Исходный этаноллигнин
	90	70	90	70	
Т, °С	90	70	90	70	-
Алифатические	1,76	1,75	1,62	1,69	2,27 ± 0,03
Фенольные	2,63	3,50	2,36	2,82	3,45 ± 0,05
Карбоксильные	0,55	0,58	0,65	0,54	0,33 ± 0,01
Всего	4,94	5,83	4,63	5,05	6,10 ± 0,05
Сосновый этаноллигнин					
Параметры	В отсутствии катализатора		В присутствии катализатора		Исходный этаноллигнин
	90	70	90	70	
Т, °С	90	70	90	70	-
Алифатические	2,19	1,90	2,36	1,83	2,53±0,17
Фенольные	3,20	2,44	3,31	3,27	2,88±0,08
Карбоксильные	0,68	0,52	0,62	0,43	0,29±0,01
Всего	6,07	4,85	6,28	5,53	5,70±0,23
Березовый этаноллигнин					
Параметры	В отсутствии катализатора		В присутствии катализатора		Исходный этаноллигнин
	90	70	90	70	
Т, °С	90	70	90	70	-
Алифатические	1,55	1,92	2,17	1,88	1,77±0,11
Фенольные	3,42	3,30	3,28	2,93	3,29±0,02
Карбоксильные	0,72	0,76	0,86	0,72	0,40±0,01
Всего	5,69	5,98	6,31	5,54	5,46±0,12

необходимо, кроме самого каталитического процесса, учитывать побочные реакции в растворе (такие как гидролиз или термическая деструкция лигнинов), был проведен ряд экспериментов для учета необходимых факторов. Для этой цели проводилось изучение и сравнение состава лигнинов до и после обработки в условиях, в которой будет изучаться теломеризация с бутадиеном, но без последнего. Таким образом оценивались вклады параллельных процессов – деструкция, изменение состава этанолигнинов и их термическая стабильность, взаимодействие лигнинов с катализаторов и прочее. Навеску образца этанолигнина, растворенного в 0,12 М растворе NaOH, помещали в реактор при давлении инертного газа (аргона) 3 атм.

Далее, нагревали в течении 2 часов при двух параллелях температур (70 и 90 °С), после чего осаждали продукт 10%-раствором соляной кислоты, отделяли центрифугированием и промывали дистиллированной водой. Данные процедуры повторяли в присутствии и без катализатора – комплекса палладия (II) с натриевой солью трисульфата трифенилфосфина. Полученный продукт сушили под вакуумом при температуре не более 40 °С и продолжительности до 24 часов. Распределение OH-групп в составе лигнинов, полученных термической обработкой, по сравнению с распределением в исходных этанолигнинах приведено в Таблице 13.

Как видно из таблицы выше, исследуемые этанолигнины претерпевают незначительные, но тем не менее заметные изменения в распределении OH-групп при термолизе в водных растворах. Для всех типов лигнинов наблюдается снижение содержания фенольных OH-групп, причем это уменьшение отчетливо усиливается в присутствии катализатора для пихтового и березового этанолигнинов. В случае карбоксильных OH-групп, напротив, наблюдается явное увеличение их содержания, причем это в малой степени зависит от наличия или отсутствие катализатора. Для алифатических гидроксильных групп наблюдается монотонное уменьшение их концентрации в продуктах термолиза, и, как и в случае карбоксильных OH-групп, это изменение не зависит от присутствия катализатора. Уменьшение содержания

Таблица 14. Распределение ОН-групп в продуктах теломеризации лигнинов

Осиновый этаноллигнин			
Параметры	Продукт теломеризации		Исходный этаноллигнин
	90	70	
Т, °С	90	70	-
Алифатические	1,69	1,13	2,3 ± 0,2
Фенольные	1,41	0,92	2,8 ± 0,2
Карбоксильные	0,51	0,49	0,48 ± 0,02
Всего	3,6	2,5	5,6 ± 0,3
Крафт-лигнин			
Параметры	Продукт теломеризации		Исходный этаноллигнин
	90	70	
Т, °С	90	70	-
Алифатические	1,45	1,23	1,8 ± 0,2
Фенольные	3,18	1,90	3,45 ± 0,05
Карбоксильные	0,55	0,46	0,41 ± 0,02
Всего	5,18	3,59	5,75 ± 0,15
Пихтовый этаноллигнин			
Параметры	Продукт теломеризации		Исходный этаноллигнин
	90	70	
Т, °С	90	70	-
Алифатические	1,82	1,95	2,27 ± 0,03
Фенольные	3,05	2,17	3,45 ± 0,05
Карбоксильные	0,80	0,59	0,33 ± 0,01
Всего	5,67	4,71	6,10 ± 0,05
Сосновый этаноллигнин			
Параметры	Продукт теломеризации		Исходный этаноллигнин
	90	70	
Т, °С	90	70	-
Алифатические	2,43	2,16	2,53±0,17
Фенольные	2,86	2,61	2,88±0,08
Карбоксильные	0,67	0,53	0,29±0,01
Всего	5,96	5,30	5,70±0,23
Березовый этаноллигнин			
Параметры	Продукт теломеризации		Исходный этаноллигнин
	90	70	
Т, °С	90	70	-
Алифатические	2,48	1,89	1,77±0,11
Фенольные	4,15	2,79	3,29±0,02
Карбоксильные	0,55	0,69	0,40±0,01
Всего	7,18	5,37	5,46±0,12

этих ОН-групп наблюдается для всех температур, причем почти для всех этаноллигнинов при температуре 90 °С уменьшение выражена более сильно.

Общее количества ОН-групп в продуктах термолиза этаноллигнинов изменяется неравномерно: для осинового-, пихтового- и крафт-лигнинов наблюдается явное уменьшение общей концентрации. Для соснового и березового этаноллигнинов, напротив, наблюдается увеличение общей концентрации ОН-групп (за исключением 70 °С для соснового лигнина). Это указывает на сложные процессы деструкции, гидролиза и взаимодействия с катализатором для изучаемых этаноллигнинов в водных растворах.

Однако, имея полученные данные можно однозначно судить о степени протекания каталитической реакции теломеризации с 1,3-бутадиеном. Для исследования процессов теломеризации использовали примерно одинаковое количество 1,3-бутадиена (2,3-2,5 грамм). Разброс в используемой массе связан с тем, что при хранении 1,3-бутадиена в газовом баллоне его максимальное парциальное давление не может превышать 2 атмосфер (из-за его высокой текучести). При таком низком давлении реагента в баллоне, для достижения давления бутадиена в автоклаве хотя бы на уровне 2,5-3 атм. требовалось многократное уменьшение температуры в системе, с последующей циклической подкачкой более горячего бутадиена. Это приводило к тому, что точное одинаковое количество реагента было невозможно создать для всех экспериментов. В таблице 14 и 15 представлен состав продуктов, полученных при теломеризации.

Легко заметить, что в отличии от холостых опытов (таблица 13), результаты исследования продуктов теломеризации показывают, что изменения в концентрации и распределении ОН-групп резко изменяется в присутствии 1,3-бутадиена.

Прежде всего следует отметить, что практически для всех типов изучаемых лигнинов при температуре 90 °С наблюдается увеличение количества фенольных ОН-групп. При 70 °С наблюдается прямо противоположная картина: фенольные группы в наибольшей степени теряют

в концентрации относительно карбоксильных и алифатических. Фактически, из данных приведенных выше, можно заключить, что способными к реакциям теломеризации в лигнинах являются именно фенольные ОН-группы.

Таблица 15. Изучение продуктов реакции теломеризации проводимой при 24 и 48 часах

	Осиновый этаноллигнин		
	Исходный	24 часа	48 часа
Алифатические	2,3±0,2	2,05	1,89
Фенольные	2,8±0,2	2,96	1,45
Карбоксильные	0,48±0,02	0,68	0,73
Всего	5,6±0,3	5,69	4,07
	Крафт-лигнин		
	Исходный	24 часа	48 часа
Алифатические	1,8±0,2	1,71	2,11
Фенольные	3,45±0,05	4,12	3,76
Карбоксильные	0,41±0,02	0,63	0,65
Всего	5,75±0,15	6,46	6,52
	Пихтовый этаноллигнин		
	Исходный	24 часа	48 часа
Алифатические	2,27±0,03	1,23	2,02
Фенольные	3,45±0,05	3,26	2,87
Карбоксильные	0,33±0,01	0,51	0,56
Всего	6,10±0,05	5,00	5,45
	Сосновый этаноллигнин		
	Исходный	24 часа	48 часа
Алифатические	2,53±0,17	2,42	2,14
Фенольные	2,88±0,08	3,12	2,76
Карбоксильные	0,29±0,01	0,55	0,61
Всего	5,70±0,23	6,09	5,51
	Березовый этаноллигнин		
	Исходный	24 часа	48 часа
Алифатические	1,77±0,11	1,94	1,63
Фенольные	3,29±0,02	2,68	2,56
Карбоксильные	0,40±0,01	0,71	0,76
Всего	5,46±0,12	5,33	4,95

Алифатические ОН-группы также претерпевают значительные изменения в процессе теломеризации. В наибольшей степени это наблюдается

для осинового и пихтового этаноллигнинов: при 70 °С для этих лигнинов наблюдается уменьшение концентрации алифатических гидроксильных групп почти в 2-1,5 раза. Однако при 90 °С их концентрация достигает почти первоначального уровня.

Методом СЭМ установлены заметные изменения в морфологии поверхности образцов модифицированных теломеризацией лигнинов. В случае этаноллигнина осины и крафт-лигнина в процессе теломеризации наблюдается переход от аморфной к более упорядоченной и сегментированной структуре. Для этаноллигнина пихты наблюдается переход к зернистой структуре с наличием открытых макропор (Рисунок 18).

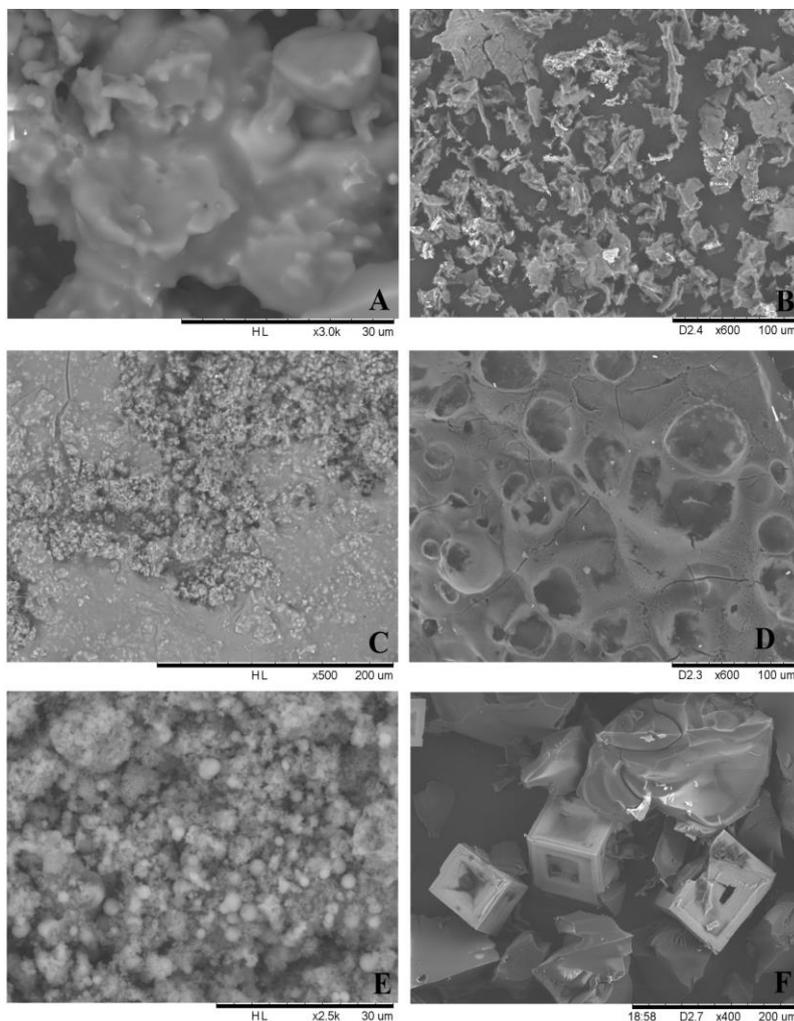


Рисунок 18. СЭМ изображения лигнинов до и после теломеризации: Осиновый (исходный – А, после теломеризации– В), Пихтовый (исходный – С, после теломеризации – D) и Крафт (исходный – Е и после теломеризации) – F) лигнины.

Карбоксильные ОН-группы из всех типов изучаемых гидроксильных групп являются самыми инертными как при термоллизе, так и при реакциях теломеризации. Это можно объяснить тем, что поскольку карбоксильные ОН-группы являются кислотными функциональными группами, их основности недостаточно для присоединения молекулы 1,3-бутадиена. Увеличение времени реакции теломеризации до 24 и 48 часов не приносит ощутимого прогресса в модификации изучаемых лигнинов (Таблица 15).

В спектрах ^1H -ЯМР спектрах продуктов теломеризации лигнинов наблюдаются характерные полосы алифатических (8-6 ppm) и фенольных (4-1 ppm) протонов. На рисунке 19 приведены ^1H -ЯМР спектры изучаемых лигнинов до и после теломеризации.

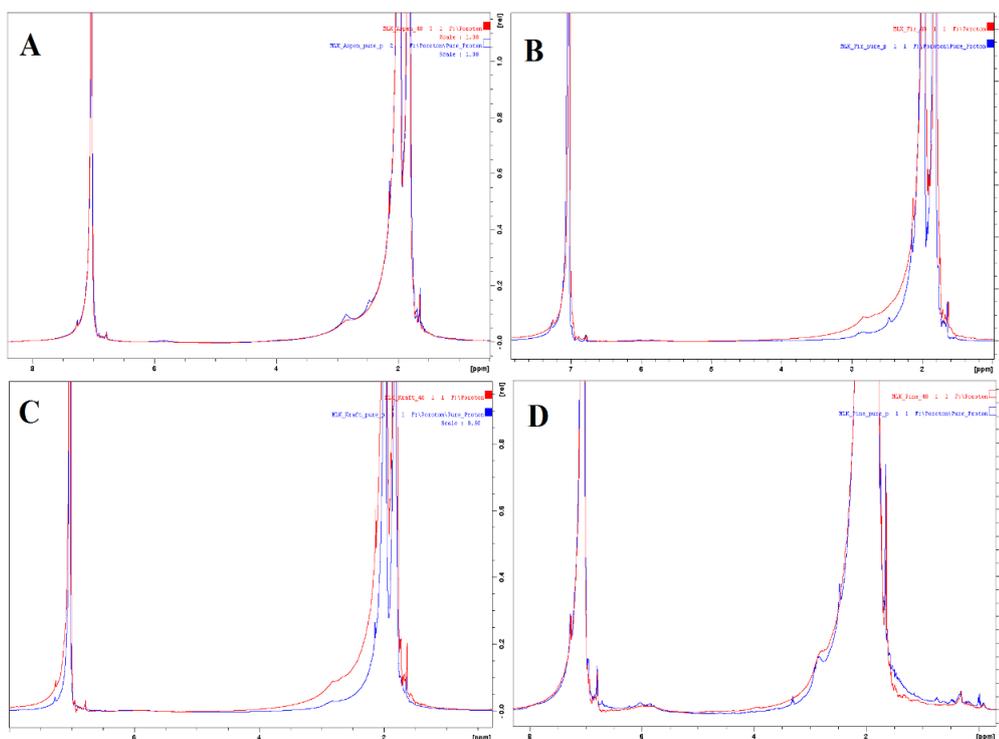


Рисунок 19. ^1H -ЯМР спектры (растворитель - CDCl_3) осинового (А), Крафт- (В), пихтового (С) и соснового (D) лигнинов до и после теломеризации

Из рисунка 19 можно видеть, что теломеризация протекает в заметной степени для всех типов лигнинов, изучаемых в данной работе. Протонные спектр ЯМР, безусловно, намного менее информативны по сравнению с ^{31}P -ЯМР спектрами, однако они на качественном уровне демонстрируют какой тип ОН-

групп претерпевает наиболее значительные изменения в процессе теломеризации. В данном случае, протонные спектры качественно подтверждают вывод из ^{31}P -ЯМР анализа: при каталитической реакции лигнинов с 1,3-бутадиеном наиболее реакционноспособными оказываются алифатические и фенольные ОН-группы.

Используя уравнения для построения термодинамического цикла, показанного на схеме 6, можно провести оценочные (первого порядка) квантово-химические вычисления для энергии Гиббса реакций теломеризации модельных соединений лигнина с различными типами ОН-групп.

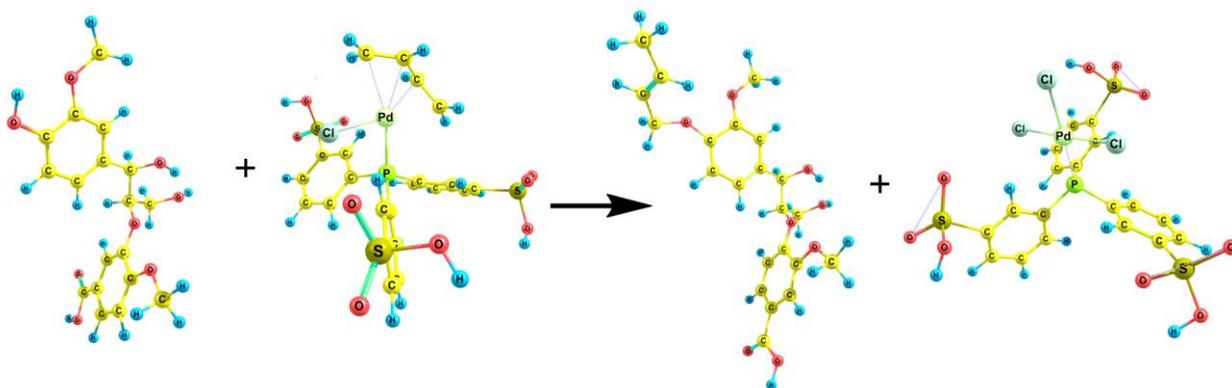


Рисунок 20. Оптимизированные структуры соединений для расчета модельных реакций теломеризации 1,3-бутадиена с лигнином

В качестве модельного соединения было взято фенолкупарановое звено (рисунок 20) и некоторые его аналоги. Расчет суммарной энергии Гиббса реакции проводился усреднением полученных значений для всех трех различных модельных соединений. Результаты теоретических оценок приведены в таблице 16.

Таблица 16. Теоретически рассчитанные вклады в энергию Гиббса реакции теломеризации

Реагирующая группа	ΔG_{gas} , кДж/моль	ΔG_{aq} , кДж/моль	ΔE_{zpe} , кДж/моль	$\Delta \Delta G$, кДж/моль
Алифатическая-ОН	-335,3	328,6	1,14	-5,5
Фенольная-ОН	-362,6	345,8	0,98	-15,8
Карбоксильная-ОН	-316,1	317,3	0,67	1,9

Легко заметить, что при термодинамическом подходе (без учета кинетических факторов) для реакции теломеризации DFT вычисления приводят в качественному согласованию с экспериментом – наиболее энергетически выгодное замещение наблюдается именно для фенольных ОН-групп.

3.4 Состав и строение гелей, полученных с использованием таннинов и этаноллигнина пихты

3.4.1 Строение и свойства органических гелей

Впервые предложено использовать в качестве альтернативы танинам квербахо, применяемым для получения полимерных гелей, новый источник полифенольных соединений пирокатехинового ряда – танины коры пихты. Известно, что широко используемые для синтеза органических аэрогелей таннины квербахо содержат от 80 до 82% фенольных флаваноидов в своем составе [28,35,36]. Проведенными исследованиями установлено, что концентрация фенольных флаваноидов в дубильных экстрактах пихты достигает 92-95%, а содержание сопутствующих органических и минеральных примесей, растворимых этанолом, минимально. Подтверждением высокого содержания полифлаваноидов является их практически полное превращение в антоцианидины в ходе известной реакции при нагревании их спиртовых растворов в кислой среде [61].

Используемые для синтеза органических гелей промышленные лигнины, выделенные из варочных щелоков методом Крафт-процесса, характеризуются относительно высоким содержанием углеводов (от 0,5 до 1,5%), серы (1-3%) и минеральных примесей (до 1-3%). Крафт-лигнины вследствие жестких условий их выделения (из различного типа древесины) являются очень неоднородными по составу и имеют широкий разброс значений молекулярных масс, в частности, для хвойных лигнинов – от 1100 до 39000 г/моль. Присутствие высокомолекулярных фракций в неоднородном по химическому составу Крафт-лигнине снижает его растворимость. Для

усиления растворимости лигнина требуется повышение температуры до 85-90°C и использование концентрированных растворов щелочи (до 20-30%). Даже такие жесткие условия не обеспечивают полного растворения лигнина. В этом случае лигнин высаживается в виде порошка и не участвует в полной мере в процессе конденсации, а может включаться в формирующийся гель в виде наполнителя [91].

Указанных недостатков лишены органосольвентные лигнины, в частности, лигнин, выделенный с использованием водно-этанольного раствора [92]. Полученный в более мягких условиях из древесины пихты этаноллигнин отличается однородностью структуры и состава, не содержит серы, имеет минимальное содержанием сопутствующих органических веществ и имеет относительно небольшую молекулярную массу. Этаноллигнин растворим без остатка в водно-этанольном растворе при комнатной температуре.

Таблица 17. Характеристики исходных полифенолов пихты, используемых для получения органических ксерогелей

Образец	C, % масс.	H, % масс.	Зольность, % масс.	M _w , г/моль	M _n , г/моль	Степень дисперс- ности
Этанол лигнин	66,34	5,94	0,37	1740	790	2,20
Таннины	57,72	5,84	0,40	1884	684	2,75

Органические гели были приготовлены путем конденсации с формальдегидом таннинов и этаноллигнина, выделенных из коры и древесины пихты. Таннин-формальдегидные гели были синтезированы в кислой и щелочной средах, а таннин-лигнин-формальдегидные – в кислой среде. При синтезе ТЛФ гелей использовали различные массовые соотношения таннинов

и этаноллигнина. Во всех случаях отношение суммы масс таннинов и лигнина к формальдегиду были равны 1.0/1.5.

В таблице 17 приведены усредненные данные элементного анализа и значения средневесовой молекулярной массы (M_w), среднечисловой молекулярной массы (M_n) и степени полидисперсности используемых для приготовления гелей полифенольных веществ пихты – таннинов и этаноллигнина в расчёте на абсолютно сухое вещество.

Таннин-формальдегидные гели, приготовленные в кислой среде, представляют собой достаточно твердые, плотные продукты темно-коричневого цвета, которые хорошо сохраняли форму в виде блоков при извлечении и на стадии очистки геля. Однако при окончательном высушивании в вакууме они становятся хрупкими и распадаются на более мелкие фрагменты.

Известно, что возникающие при сушке капиллярные силы в порах приводят к усадке и сжатию материала [93]. Замена широко используемого сверхкритического способа сушки на более дешевый, осуществляемый при обычных условиях приводит к получению органических гелей с невысокой пористостью [94]. Сушка ксерогелей на воздухе или в вакууме создает большие внутренние напряжения в материале, что способствует его разрушению [34,95].

При синтезе гелей из полифенолов пихты установлено, что на общую пористость и плотность получаемых материалов оказывает заметное влияние величина массового соотношения таннинов и этаноллигнина в исходной смеси. В таблице 18 приведены значения кажущейся плотности органических гелей, полученных при различных соотношениях таннинов и этаноллигнина пихты. Плотность гелей ($\rho_{\text{каж}}$, г/см³) определяли как соотношение массы тонко измельченного органического материала к занимаемому им объему. Общая пористость образцов (W , % отн.) рассчитана с учетом имеющихся в литературе сведений о среднем значении истинной плотности органических гелей ($\rho_{\text{ист}}$, г/см³), близком к 1,41 [94,38]. Исходя из этих допущений была применена

формула расчета $W = 1 - (\rho_{\text{каж}}/\rho_{\text{ист}})$. Из полученных данных следует, что диапазон значений кажущейся плотности и общей пористости полученных органических гелей достаточно широк, как и в случае гелей, синтезированных с использованием других фенольных источников. Так, для резорцин-формальдегидных органических гелей кажущаяся плотность варьируется от 0,04 до 1,0 г/см³ [25], а для фенол-формальдегидных – между 0,29 и 1,17 г/см³ [96].

Таблица 18. Значения кажущейся плотности и пористости органических гелей, полученных из полифенолов пихты

Органические гели с различным массовым соотношением таннины/этаноллигнин								
Соотношение компонентов	1:0	1:0,25	1:0,5	1:0,75	1:1,0	1:1,5	1:2,0	0,25:1,0
Содержание этаноллигнина, %	0	20	30	43	50	60	67	80
$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	0,67	0,65	0,63	0,61	0,11	0,16	0,19	0,30
W, % отн.	52,5	53,9	55,3	57,2	92,2	88,6	86,5	78,7

Органические аэрогели на основе фенола и фурфурола, приготовленные двухстадийным гелированием (сначала в присутствии NaOH, а затем HCl), имели $\rho_{\text{каж}}$ 0,16 – 0,43 г/см³ [97]. Значение кажущейся плотности органических гелей, полученных при двукратном увеличении соотношения в смеси формальдегида с полифлаваноидами из луба коры березы, изменялось от 0,44 до 0,51 г/см³ [98]. Таннин-формальдегидные органические гели имеют кажущуюся плотность 0,2 – 0,5 г/см³ [94].

Следует отметить, что увеличение содержания лигнина в исходной смеси менее 50% масс. мало влияет на величину плотности и пористости гелей

по сравнению с ТФ гелем, все образцы остаются плотными и хрупкими. Однако дальнейшее увеличение содержания лигнина до 50-80% приводит к значительному снижению плотности (в 2,2 – 6 раз) и почти двукратному возрастанию общей пористости геля. При 50% содержании лигнина образец имеет минимальную величину $\rho_{\text{каж}}$ (0,11 г/см³). Образцы ТЛФ гелей с высоким содержанием этанолигнина являются рыхлыми, легкими и гибкими. Они сохраняют первоначальную форму при сушке, устойчивы к усадке и сжатию. Однако они обладают недостаточно высокой механической прочностью. При значительном содержании лигнина в исходной смеси (80% мас.), выход геля очень мал. Из смеси этанолигнин-формальдегид гель не образуется, однако добавление даже небольшого количества таннинов (20% мас.) достаточно для формирования геля.

Таблица 19. Элементный состав (%) и удельная поверхность ($S_{\text{БЭТ}}$) органических гелей

Образец геля	С, %	Н, %	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г
ТФ (HCl)	60,94	5,12	8,9
ТФ (NaOH)	60,30	5,74	20,3
ТФ (HCOOH)	60,67	6,10	3,5
ТЛФ, Т/ Л = 1 : 0,25 (HCl)	62,68	5,60	1,5
ТЛФ; Т/ Л = 1 : 0,5 (HCl)	63,48	5,38	0,6
ТЛФ, Т/ Л = 1 : 1 (HCl)	62,78	5,36	1,0
ТЛФ, Т/ Л = 1 : 2 (HCl)	65,29	5,52	1,4

Примечание: в скобках приведены используемые катализаторы

Как следует из приведенных в таблице 19 данных, содержание углерода в ТЛФ гелях увеличивается по мере возрастания количества лигнина, поскольку относительное содержание углерода в составе этанолигнина (66,3%) выше, чем в таннинах (57,7%).

Повышение значения рН среды при добавлении в реакционную смесь NaOH способствует развитию пористости получаемого органического ТФ геля. Однако при этом формируется механически непрочный гель, который после сушки представляет собой порошок кирпично-красного цвета.

На рисунке 21(А) показаны изотермы адсорбции-десорбции азота образцов (1) Т/Л (1:1) и (2) Т/Л (1:0,25), взятых в качестве примеров. Оба образца демонстрируют изотермы IV типа, описывающие мезопористую структуру материалов. Изотермы имеют петли гистерезиса, характерные для капиллярной конденсации в мезопорах [99]. Как видно из этих изотерм, объем мезопор увеличивается с увеличением содержания лигнина в составе геля, и образец ТЛФ (1:1) имеет более развитую пористую структуру, чем ТЛФ (1:0,25). Кривые, демонстрирующие распределение пор по размерам (РПР), рассчитанные методом ВЖН для этих объектов, приведены на рисунки 21(В). Типы РПР подтвердили смешанные мезопористые текстуры исследуемых гелей. Более того, большинство пор на кривых распределения РПР смещены в сторону с более низким средним диаметром пор в близком диапазоне от 2 до 10 нм. Более широкая РПР наблюдалась для ТЛФ геля (1:1), тогда как более узкая РПР была выявлена для ТЛФ с соотношением Т/Л 1:0,25.

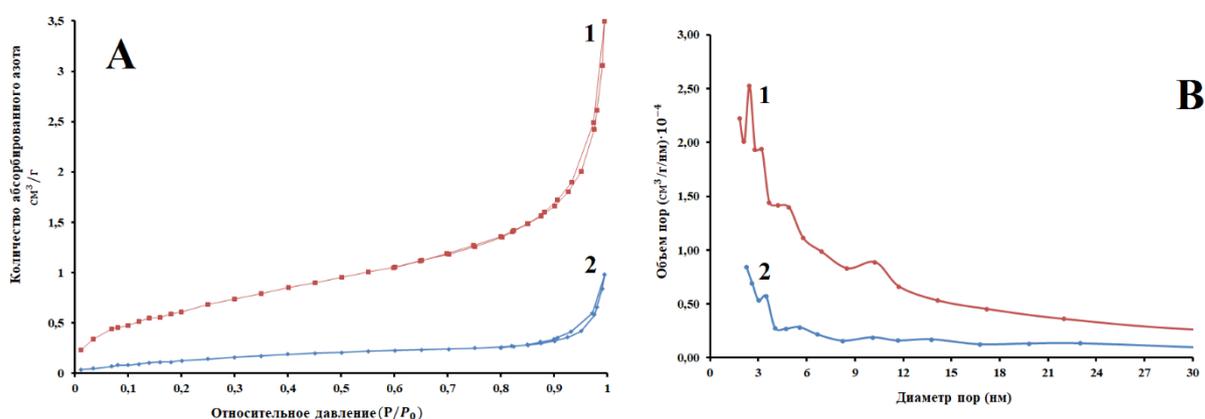
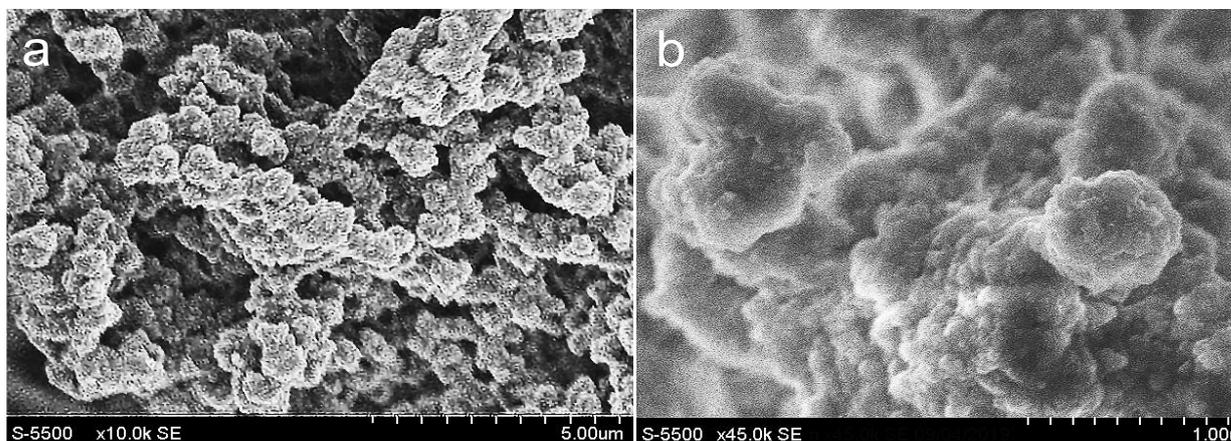


Рисунок 21. Изотермы адсорбции-десорбции азота (А) и объем пор как функция их диаметра (В); кривая 1 – образец ксерогеля с соотношением Т:Л=1:1; кривая 2 – образец с соотношением Т:Л=1:0.25

Увеличение содержания лигнина приводит к увеличению объема мезопор в ТЛФ (1:1). Ксерогели, приготовленные с более высоким содержанием танинов, имеют больший вклад пор с меньшим диаметром (до 5 нм) и меньшей пористостью. Оба образца характеризуются наличием мезо- и макропор в диапазоне от 2 до 100 нм.

Строение образцов таннин-формальдегидных органических гелей было изучено методом сканирующей электронной микроскопии при увеличении 10000 и 45000 раз. Рисунок 22-а демонстрирует типичное дендритное строение образца таннин-формальдегидного ксерогеля (Т/Ф = 1.0/1.5; HCl), который имеет открытую протяженную пористую структуру из однородных частиц. Закрученные цепочки из тесно связанных между собой узелков частиц размером менее 0,5 мкм образуют полости от 0,2 до 0,5 мкм. Увеличение изображения (Рисунок 22-б) позволяет увидеть, что узелковые образования представляют собой скрученные в клубки ансамбли из частиц меньшего размера.



а – увеличение 10000 раз

б – увеличение 45000 раз

Рисунок 22. СЭМ-изображения образца органического таннин-формальдегидного ксерогеля (Т/Ф = 1.0/1.5).

Таким образом, процесс конденсации танинов с формальдегидом, основанный на образовании мостиковых связей, приводит к формированию

трехмерно сшитого каркаса, сформированного узелками (микро- или наночастиц), что характерно для строения других подобных гелей [33, 94].

Морфология образцов ТЛФ органических гелей отличается от образцов таннин-формальдегидных гелей (Рисунок 23). Поскольку макромолекулы лигнина намного больше молекул таннинов, происходит образование полостей размером 5–10 мкм между связанными в ожерелье цепочками из сферических частиц разного размера. Макромолекулы лигнина, диспергированные в матрице геля, участвуют в образовании сшитой структуры, придавая объемные свойства и гибкость получаемому гелю.

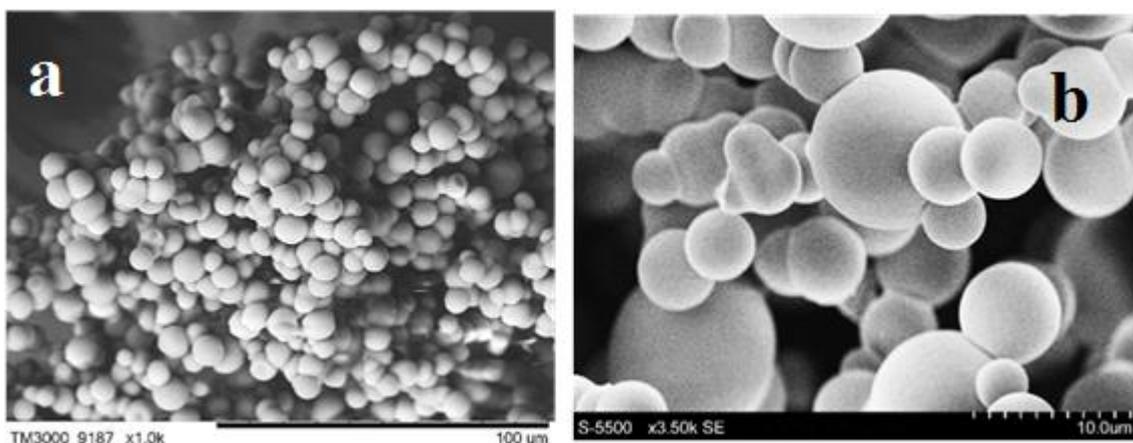


Рисунок 23. СЭМ - изображения образцов органических таннин-лигнин-формальдегидных ксерогелей: а – Т/ Л = 1,0: 0,5, увеличение 1000 раз; б – Т/ Л = 1: 1, увеличение 3500 раз.

Как известно, появление в геле крупных частиц способствует снижению капиллярного давления в порах, что благоприятствует повышению гибкости скелета, упругости геля и его устойчивости к деформации [93]. При большом содержании лигнина в исходной смеси замедляется процесс гелеобразования. Отмеченное ранее увеличение плотности и некоторое снижение пористости полученных ТЛФ гелей при увеличении содержания лигнина в исходной смеси до 67 – 80% масс. можно объяснить тем, что фенольные группы лигнина выступают в качестве одного из вспомогательных сшивающих агентов, участвуя в реакциях конденсации [97].

Отличительной особенностью таннин-лигнин-формальдегидного геля является то, что он образован сферическими частицами с гладкой непористой поверхностью (Рисунок 24).

Информация о качественном составе функциональных групп органических ТФ и ТЛФ гелей была получена методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры образцов таннинов коры пихты и полученного на их основе таннин-формальдегидного органического геля представлены на Рисунке 25.

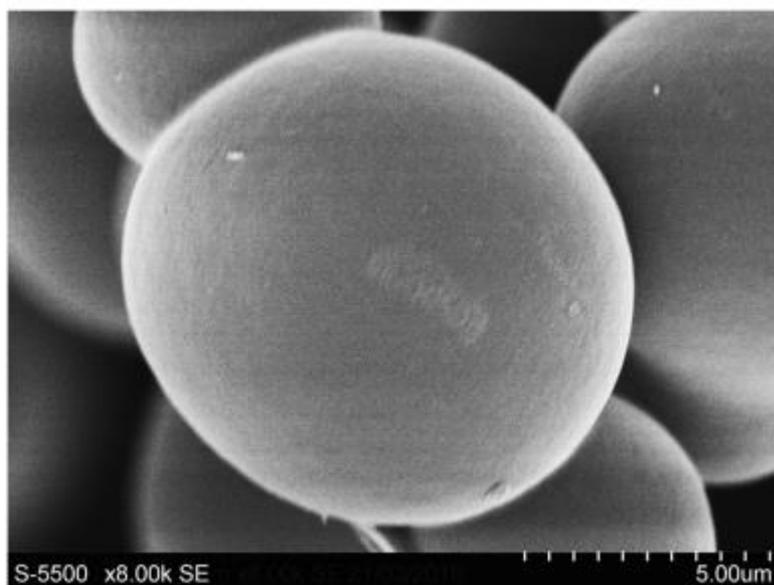


Рисунок 24. СЭМ-изображение глобулярной частицы ТЛФ ксерогеля (1 : 1) при увеличении 8000 раз.

Из сопоставления ИК-спектров этих образцов следует, что для образца ТФ геля интенсивности полос поглощения (п.п.) при 2929 и 2872 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям С-Н в метильных и метиленовых группах, выше, чем для образца таннинов. По-видимому, это обусловлено образованием внутримолекулярных $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ связей при взаимодействии формальдегида с фенольными и спиртовыми ОН-группами таннинов, которые сшивают ароматические звенья в процессе поликонденсации [100].

Отсутствие в спектре ТФ геля полос поглощения в области $876-780\text{ см}^{-1}$, характерных для внеплоскостных деформационных колебаний С–Н-связей в 1,3-замещенных ароматических кольцах таннинов, может указывать на изменение степени и характера их замещения по сравнению с исходными таннинами. По мнению авторов [100], отсутствие полос поглощения в области $700-900\text{ см}^{-1}$ может свидетельствовать об увеличении степени замещения ароматических колец вследствие протекания реакций сшивки с формальдегидом.

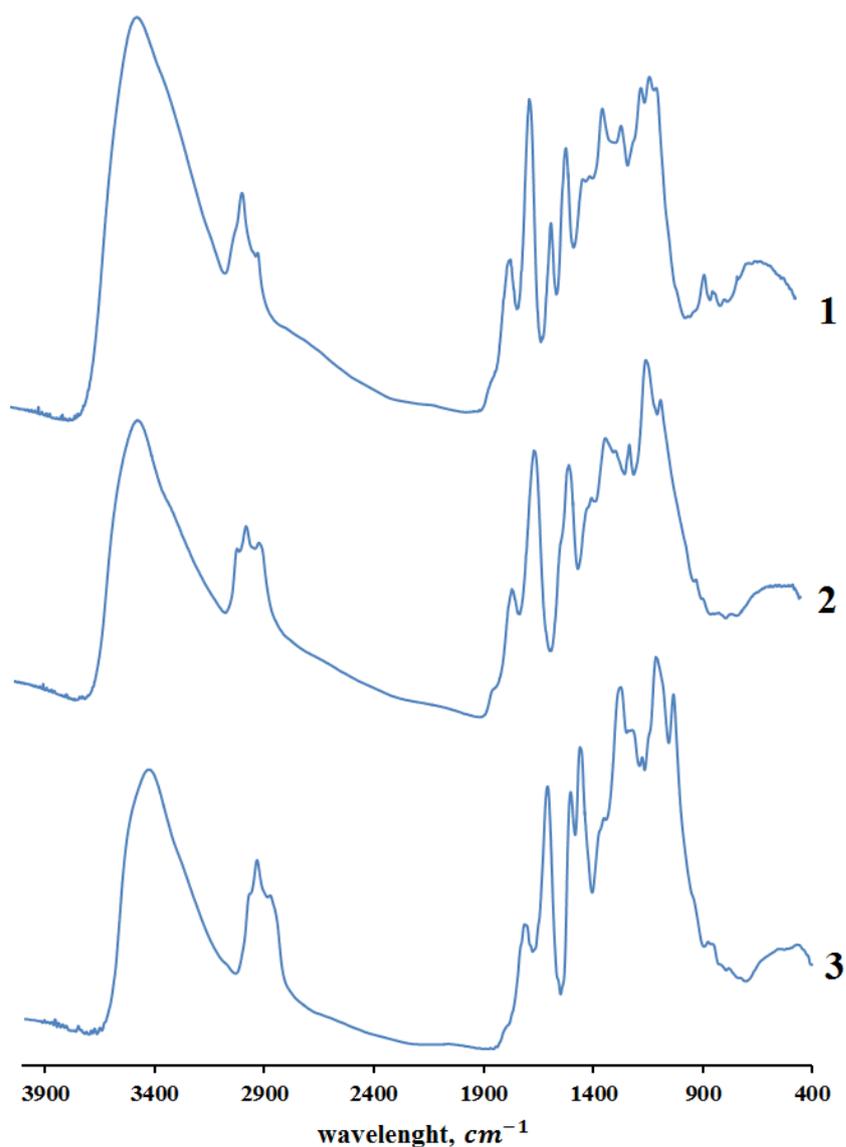


Рисунок 25. ИК-спектры образцов таннинов коры пихты (1) и полученного на их основе таннин-формальдегидного (2) и таннин-лигнин-формальдегидного органических ксерогелей (3).

В ИК-спектре ТЛФ геля (Рисунок 25-3) присутствуют полосы поглощения при 1503, 1275 и 1034 см^{-1} , характерные для лигнинов гваяцильного (G) типа [99]. Очевидно, образующийся ТЛФ гель представляет собой сополимер макромолекул таннинов и лигнина.

Полученные на основе полифлаваноидов коры пихты таннин-формальдегидные гели представляют собой материалы со структурой, типичной для органических гелей, полученных исходя из классических резорцин-формальдегидных систем [34], либо для гелей, полученных при частичной или полной замене резорцина на фенол [33], или на таннины квербахо [94,100]. Изучение морфологии полученных ксерогелей методом СЭМ при значительном увеличении (45000 раз) подтвердило наличие узловой структуры из тесно связанных микро- и наночастиц, обычно наблюдаемую для большинства описанных в литературе аэрогелей.

Присутствие этаноллигнина как со-реагента позволило нам получить ТЛФ ксерогели с низкой объемной плотностью путем вариации массовых соотношений таннина и лигнина. Самая низкая плотность (0,11 $\text{см}^3/\text{г}$) была достигнута при их равном содержании в исходной смеси. Близкие значения объемной плотности имеют аэрогели, полученные в условиях суперкритической сушки лигнин-резорцин-формальдегидных (0,24 $\text{г}/\text{см}^3$) [93] и таннин-лигниновых 0,19 $\text{г}/\text{см}^3$ [38] гелей. Однако, значения плотности полученных в настоящей работе ксерогелей существенно ниже резорцинол-формальдегидных ксерогелей описанных в [91], которые имели минимальную плотность 0,42 $\text{г}/\text{см}^3$.

Как уже сообщалось в ряде работ [38,91,93], лигнин вносит вклад в снижение усадки при высушивании и придает особенные черты морфологии образующих структуру геля нодульных частиц. Они имеют почти совершенную сферическую форму и являются практически гладкими и непористыми. Установленный нами факт, что наличие лигнина снижает усадку гелей при сушке вследствие его жесткой молекулярной структуры, находится в хорошем соответствии с результатами других авторов, которые

также наблюдали сферические плотные частицы в структуре резорцин-лигнин-формальдегидных и таннин-лигнин-формальдегидных гелей [93,94].

Органические гели могут отличаться по термической устойчивости из-за различий в составе и строении [98,101]. Термическая устойчивость полученных ТФ и ТЛФ органических гелей была изучена в атмосфере аргона методом термогравиметрии (Рисунок 26). На кривой ДТГ (кривая 2) образцов ТФ и ТЛФ гелей присутствует лишь один широкий пик при 393,3 – 393,8°C.

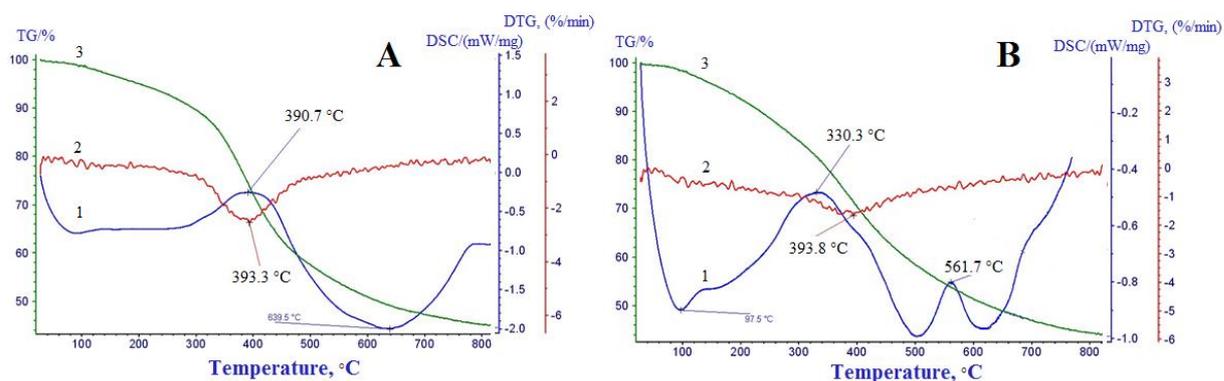


Рисунок 26. Термограммы образцов ТФ (а) и ТЛФ (1:2) ксерогелей (б), полученных из полифенолов пихты

Для образца ТФ геля (рисунок 26-а) наблюдается совпадение температурных максимумов на кривых ДТГ (393,3°C) и ДСК (390,7°C). Это может свидетельствовать о сходном характере термораспада компонентов геля [102]. Интенсивный эндоэффект, которому на ДСК соответствует широкий пик при 640°C, вероятно, указывает на образование карбонизованного продукта, выход которого составляет 45,15% при подъеме температуры до 800°C. В случае образца ТЛФ геля (Рисунок 26-б) отсутствие совпадений температурных максимумов на кривых ДТГ и ДСК (393,8°C и 330,3°C) и наличие нескольких чередующихся эндо- и экзо-эффектов указывает на то, что разложение компонентов геля – таннинов и лигнина происходит в разных температурных диапазонах. Наличие лигнина в составе ТЛФ геля расширяет интервал его термических превращений по сравнению с ТФ гелем. При этом, с ростом

содержания лигнина в составе органического геля понижается температура начала интенсивного термического разложения и убыли массы по сравнению с таннин-формальдегидным гелем, демонстрирующим более высокую термическую устойчивость.

В таблице 20 представлены основные характеристики процесса термодеструкции ТФ и ТЛФ гелей – условные термические интервалы (°С), средние скорости убыли массы в этих интервалах (V, %/мин) и потеря веса (∇m , %).

Таблица 20. Характеристика основных этапов термодеструкции органических ксерогелей, полученных из полифенолов пихты

Образец ТФ органического геля					
Интервал, °С	≤ 148	148-295	295-480	480-800	Остаток
∇m , %	3,0	7,0	30,9	13,95	45,15
V, %/мин	-0,26	-0,47	-1,67	-0,43	
Образец ТЛФ органического геля (50% лигнина)					
интервал, °С	≤ 125	125-272	272-480	480-800	остаток
∇m , %	3,0	7,0	36,0	16,8	38,2
V, %/мин	-0,32	-0,47	-1,72	-0,51	
Образец ТЛФ органического геля (67% лигнина)					
интервал, °С	≤ 125	125-232	232-480	480-800	остаток
∇m , %	3,0	6,96	30,0	15,6	44,4
V, %/мин	-0,32	-0,65	-1,2	-0,47	

Как следует из анализа полученных данных, процесс потери массы ксерогелями включает несколько стадий. Для всех образцов начальная стадия убыли массы (около 3% отн.) в интервале температур до 125-150°C протекает в эндотермической области с низкими скоростями убыли массы ($-0,26 - 0,32\%/мин$) и, вероятно, связана с удалением остаточного растворителя из пористой структуры геля. Значительная потеря массы начинается у ТФ геля при более высокой температуре (295 °С), чем у смешанных ТЛФ гелей, содержащих 50 и 67% лигнина (272 и 232°C, соответственно). Интенсивная потеря массы образцами ТЛФ гелей в основном завершается к температуре 480°C. Образец ТЛФ (1:1) в интервале до 480°C теряет больше всего массы (36% отн.) и к температуре 800° С образует карбонизованный остаток с меньшим выходом (38,2%), чем образец ТЛФ геля (44,4%) с более высоким содержанием лигнина в исходной смеси (1:2).

Экспериментально установлено, что полученные органические ТФ и ТЛФ гели не являются горючими материалами даже при высокой температуре (600°C). В присутствии воздуха они не горят, а постепенно трансформируются в углеродистый материал. Благодаря таким термическим свойствам эти гели имеют перспективы применения в качестве огнезащитных материалов.

3.4.2 Строение и свойства углеродных гелей

Получение углеродных гелей (УГ) осуществляли в несколько этапов: синтез органических гелей, замена растворителя в порах, сушка и карбонизация органических ксерогелей в инертной атмосфере. Каждая из стадий оказывает влияние на конечные свойства получаемого продукта. Общая схема приготовления углеродных гелей представлена в виде таблицы 1, в верхней части которой приведены условия и параметры основных стадий синтеза, а в нижней – исходные компоненты, промежуточные и конечные продукты.

Выходы углеродных гелей, полученных из органических предшественников, и определенные как отношение массы карбонизованных

остатков к массе исходной высушенной навески органического образца, составили от 41,8 до 47,5%.

Карбонизация органических ксерогелей (800 С, 2ч) приводит к значительному развитию пористости. Удельная площадь поверхности углеродных гелей варьируется от 290 м²/г до 536 м²/г, в зависимости от соотношения Т/Л (таблица 21). Для их органических предшественников значения удельной поверхности не превышают 1 – 9 м²/г.

Таблица 21. Общая схема получения углеродного геля

Исходные компоненты геля	Массовое отношение Т/Л	Сшивающий агент	Реакция поликонденсации (85°С, 5 суток)	Замена раствора (40°С, 3 суток)	Сушка воздух/вакуум, - 18–40°С, 7 суток	Карбонизация, 800°С, 2ч, аргон
Таннин/ Лигнин, Т/Л	1:0 – 1:2	Формальдегид	Переход золь/гель	Органический гель	Ксерогель	Углеродный гель

Пористая структура углеродных гелей была изучена методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Значения удельных поверхностей, пористого объема ($S_{БЭТ}$ и $V_{пор}$), насыпной плотности (ρ , г/см³), выходов (%) для углеродных гелей, полученных при вариации соотношения таннин /лигнин, представлены в данных таблице 22. На рисунке 27 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота при -196°С на углеродных образцах, полученных карбонизацией органических ксерогелей с различным содержанием лигнина. Анализ полученных изотерм свидетельствует о разнообразии пористой структуры изученных углеродных гелей – от широкопористых, обладающих широким распределением пор по размерам и значительной мезопористостью (кривые 2 и 3), до преимущественно микропористых (кривые 1, 4 и 5).

Таблица 22. Выход и характеристики пористости углеродных гелей из лигнина и танинов пихты

Углеродные гели, полученные при различном массовым соотношении танин : лигнин					
Танин: лигнин, Т/Л	1 : 0	1 : 0,2	1 : 0,5	1 : 1	1 : 2
$S_{БЭТ}, м^2/г$	483	430,6	290	457	536
$V_{пор}, г/см^3$	0,24	0,22	0,15	0,23	0,26
Выход УГ, %	42,2	43,0	47,5	45,16	41,80
$\rho, г/см^3$	0,52	0,59	0,60	0,20	0,13

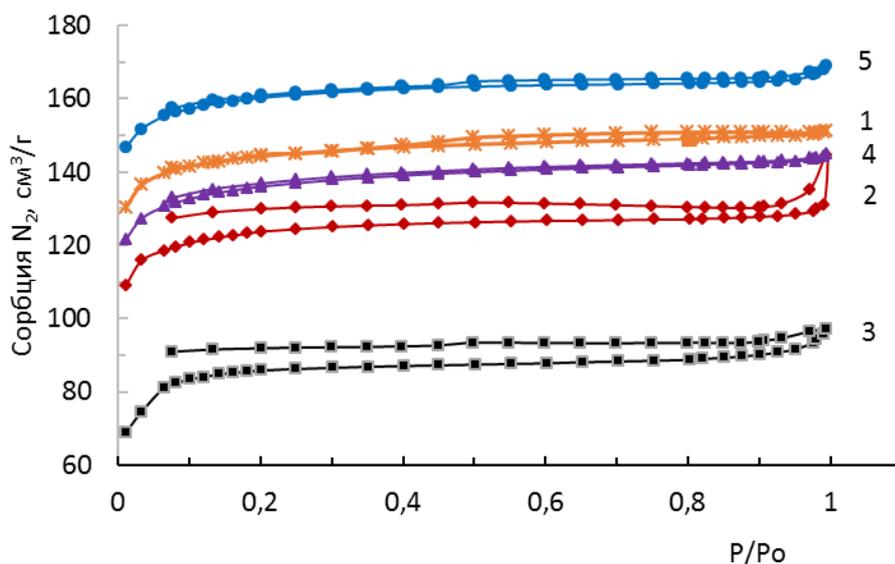


Рисунок 27. Изотермы адсорбции-десорбции N₂ на образцах углеродных ксерогелей, полученных при вариации соотношения Т/Л: 1) – 1:0; 2) – 1:0,2; 3) – 1:0,5; 4) – 1:1; 5) – 1:2.

Изотерма адсорбции N₂ на образце танин-формальдегидном углеродном геле (рисунок 27, кривая 1) по своей форме соответствует микропористому материалу с незначительным вкладом мезопор. Введение лигнина в состав исходного геля в соотношениях Т/Л 1:0,2 и 1:0,5 изменяет вид изотерм соответствующих углеродных гелей: они представляют собой

комбинации I и IV типа (рисунок 27, кривые 2 и 3), характерные для мезо-микропористых материалов [98].

Смешанный характер пор в этих образцах углеродных гелей проявляется широкой открытой десорбционной ветвью, уходящей в низкие значения P/P_0 . Такое «отклонение» от традиционной формы изотерм, возможно, обусловлено неоднородным распределением пор по размерам и энергетической неоднородностью адсорбции азота в порах различной формы [99]. В случае углеродных сорбентов с преимущественными размерами пор между 2 и 3 нм может происходить мультислойная адсорбция и капиллярная конденсация при отношениях давлений P/P_0 , близких к единице.

Таблица 23. Характеристика пористой структуры углеродных гелей, полученных из таннинов и лигнина пихты при вариации их соотношений в интервале 1:0 – 1:2

Образец УГ, Т/Л	Измерения методом ВЕТ			Расчет методом ВЖН, мезопоры			DFT –метод, микропоры ≤ 2 нм	
	$S_{\text{ВЕТ}},$ м ² /г	$V_{\text{tot}},$ см ³ /г	Размер пор, нм	S уд., м ² /г	V пор, см ³ /г	Размер пор, нм	Объем, см ³ /г	Доля, %
1:0	483	0,23	1,94	10,9	0,01	4,2	0,19	83
1:0,2	415	0,22	2,15	8,5	0,03	15,4	0,16	73
1:0,5	290	0,15	2,07	6,3	0,02	11,4	0,11	73
1:1	457	0,22	1,96	13,3	0,01	4,3	0,17	77
1:2	536	0,26	1,95	9,8	0,01	5,6	0,21	81

Вытекающие из одинакового вида изотерм (кривая 2 и 3) предположения подтверждаются результатами БЭТ-изучения пористой структуры углеродных гелей (таблица 23). Исходя из полученных данных, средний размер пор для УГ с отношением Т/Л 1:0,2 и 1:0,5 составил, соответственно, 2,15 и 2,07 нм. В отсутствие лигнина в исходном составе геля средний размер пор ТФ

углеродного ксерогеля составляет 1,94 нм, а общий пористый объем в основном представлен микропорами, доля которых достигает 83%.

Результаты изучения пористой структуры углеродных гелей (таблица 23) показали, что прослеживается определенная зависимость изменения удельной площади поверхности, объема и размера микропор как функции от исходного соотношения таннинов и лигнина в органических гелях. Однако такая зависимость не носит линейный характер. Величина площади поверхности ТЛФ углеродных гелей, приготовленных при отношениях Т/Л, равных 1:0,2 и 1:0,5, последовательно снижается до 290 м²/г по сравнению с таннин-формальдегидным УГ (483 м²/г). Относительный вклад объема мезопор для этих лигнин-содержащих образцов, рассчитанный по методу ВЖ, выше в 2-3 раза, чем в случае таннин-формальдегидных УГ. Средний размер мезопор также существенно больше – 15,4 и 11,4 нм. Изотермы отвечают смешанному типу мезо-микропористых объектов; доля микропор в обоих образцах составляет около 73%.

Различие в структуре углеродных образцов ТФ и ТЛФ (Т/Л = 1:0,5) гелей подтверждается результатами их изучения методом СЭМ (рисунок 28).

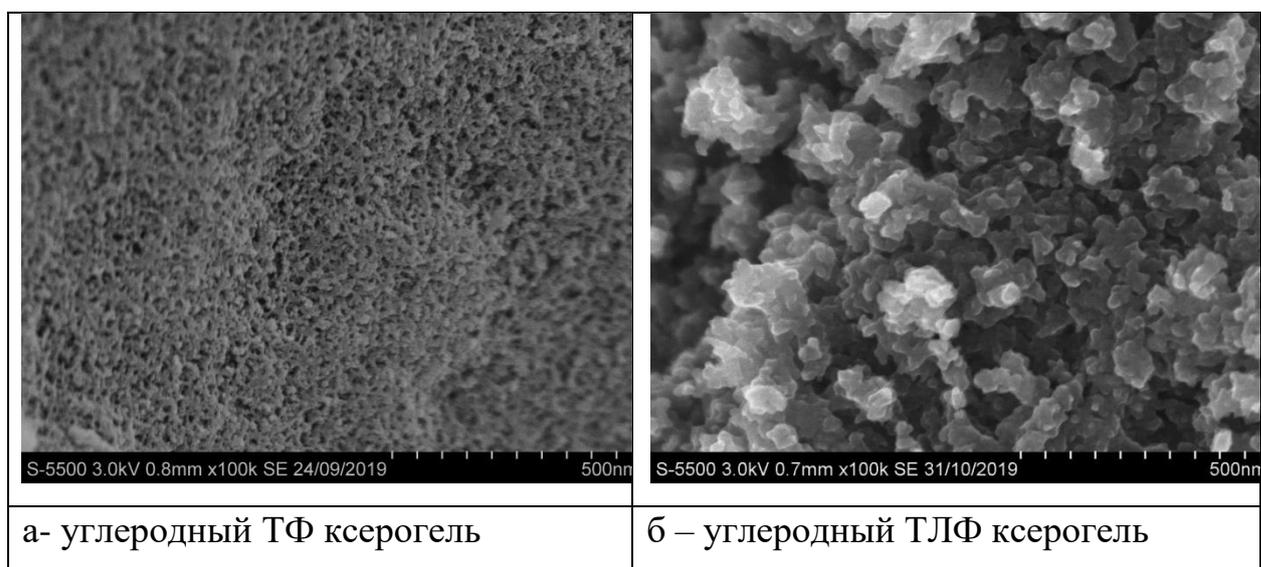


Рисунок 28. СЭМ–изображения образцов таннин-формальдегидного (а) и таннин-лигнин-формальдегидного (Т/Л = 1:0,5) (б) углеродных гелей (увеличение 1×10^5 раз).

Очевидно, введение крупных макромолекул лигнина в исходный раствор органического геля способствует формированию глобулярных частиц большого размера и, следовательно, приводит к увеличению размера мезо- и макропор [27]. Данные БЭТ-изучения подтверждают, что поры углеродных ТЛФ гелей (2,07 и 2,15 нм) шире, чем поры ТФ (1,94 нм).

На СЭМ-снимке образца ТФ геля наблюдается тонкая микронодулярная структура с различной пространственной упаковкой из полимерных цепочек. Пространственная сеть соткана из однородных глобулярных частиц размером менее 10 нм. На СЭМ-снимке ТЛФ углеродного геля, в исходном составе которого отношение Т/Л составляло 1:0,5, видно, что поверхность образца состоит из объемных конгломератов слипшихся частиц, разделенных большими полостями размером 50-150 нм. Отдельные частицы плохо различимы, они имеют несимметричную форму и образуют сросшиеся друзы величиной до 100 нм и более.

Дальнейшее увеличение количества введенного лигнина в исходный органический гель в соотношениях (Т/Л = 1:1 и 1:2) приводит к возрастанию значений удельной поверхности углеродных ТЛФ гелей до 483 и 536 м²/г. При этом объем микропор также возрастает; согласно DFT- расчетам доля микропор размером ≤ 2 нм увеличивается до 77 и 81%, соответственно, для Т/Л = 1:1 и 1:2.

Следует отметить, что результаты изучения пористой структуры углеродных ТЛФ гелей с большим содержанием лигнина (Т/Л = 1:1 и 1:2), не вполне соответствуют литературным данным. Так, в ряде работ [10,28,29] сообщается о снижении площади поверхности органических лигнин-содержащие аэрогелей по мере увеличения количества лигнина, вводимого в исходный раствор.

Увеличение удельной поверхности и возрастание микропористости полученных нами углеродных ТЛФ гелей можно объяснить использованием вместо технических лигнинов более реакционного этанол лигнина, выделенного из хвойной древесины. Этанол лигнин пихты отличается от

используемых другими авторами лигнинов (Крафт-лигнины, сода-лигнины) более однородным составом, меньшей молекулярной массой и практическим отсутствием примесей.

Таким образом, исходя из изучения физико-химических свойств и сравнения микроструктурных различий таннин-формальдегидных и таннин-лигнин-формальдегидных углеродных ксерогелей, можно сделать следующие выводы: ТФ углеродный гель имеет каркас из относительно однородных, гомогенно распределенных в различных направлениях и более жестко связанных частиц, чем ТЛФ гели. Компактная структура ТФ углеродного геля содержит значительно меньше пустых пространств внутри структуры, чем в УГ, содержащих лигнин (Т/Л = 1:0,2 и 1:0,5).

Структура углеродных гелей с высоким содержанием лигнина (Т/Л = 1:1 и 1:2) сформирована длинными полимерными цепочками, скрученными и изогнутыми в различных направлениях. Они образуют внутренние полости размером, значительно превышающим размер самих глобул. Это придает большую устойчивость гелей к деформациям, хотя они и являются механически менее прочными, чем таннин-формальдегидный гель.

Таким образом, регулируя соотношение лигнина и таннина в исходном составе органического геля (при постоянстве остальных условий синтеза), можно получать углеродные гели с регулируемой структурой, пористостью и плотностью.

3.5 Изучение взаимодействия флавоноидов и редкоземельных металлов в водных растворах

Хелатирование ионов РЗЭ(III) флавоноидами и их производным были задетектированы в растворе в диапазоне рН от 2 до 6 [103]. Подобные реакции удобно изучать по изменению их оптических спектров в диапазоне 220-450 нм, поскольку хелатирование ведет к неаддитивности оптической плотности исходных компонентов смеси, из которых лишь исходные флавоноиды имеют поглощение в указанной области.

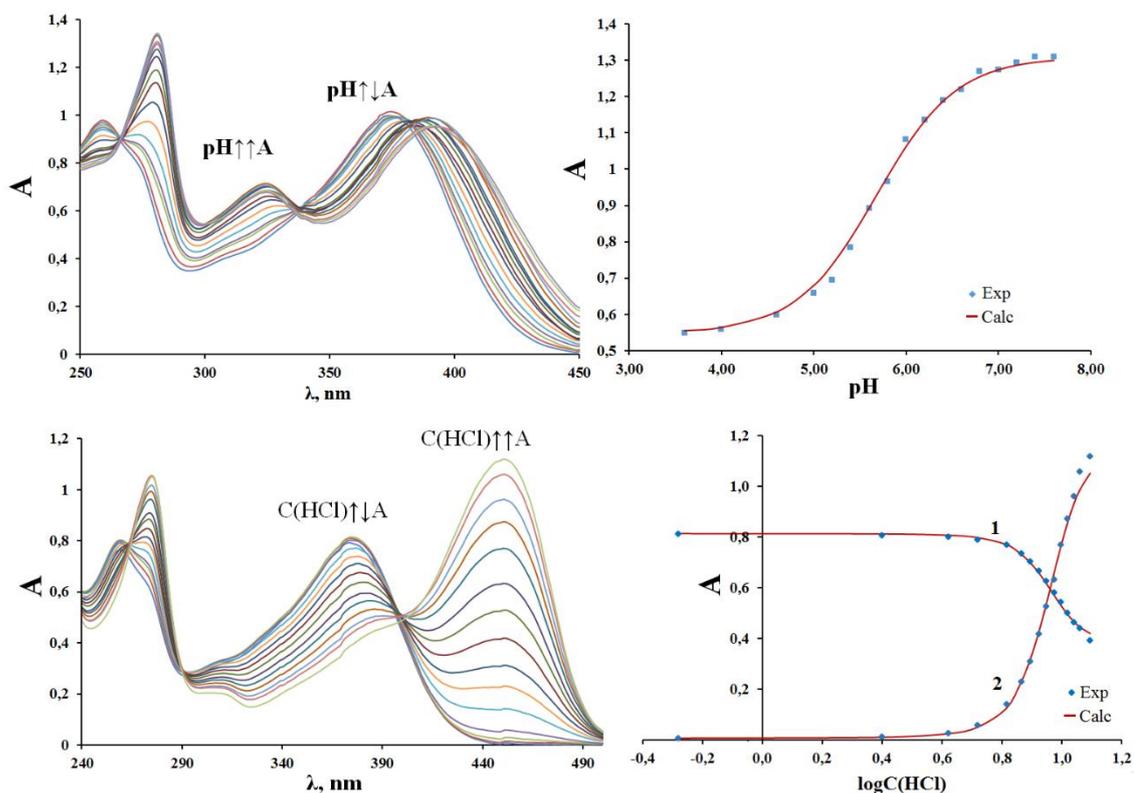


Рисунок 29. Электронные спектры поглощения для 6-бромокверцетина при различных значениях pH (сверху) и различной концентрации соляной кислоты (внизу)

Для изучения таких реакций в случае водорастворимых сульфо- и галогенопроизводных флавоноидов требуется знать кислотно-основные характеристики исходных лигандов. Это необходимо для получения истинных параметров равновесия для таких систем, поскольку практически для каждой из подобных систем наблюдаются различные побочные реакции. В данной работе лишь для одного из изучаемых лигандов (6-бромокверцетин) отсутствуют литературные данные для равновесных кислотно-основных параметров. В данной работе были определены первая константа диссоциации 6-бромокверцетина в фосфатно-цитратном буфере (pH 3,0-8,0) для различных ионных сил (фоновый электролит - NaClO_4). Константа протонирования для данного лиганда была получена в концентрированной соляной кислоте с использованием нелинейного метода Кокса-Эйтса для сильных кислот (раздел 2.7). Спектральные изменения для 6-бромокверцетина при различных

кислотностях приведены на рисунке 29 [103]. В таблице 24 приведены найденные кислотно-основные параметры для 6-бромокверцетина.

Таблица 24. Кислотно-основные и спектральные характеристики 6-бромокверцетина при различных ионных силах

I (NaClO ₄)	0,1		0,5		1,0	
λ , нм	281	408	281	408	281	408
$pK_a \pm 0,02$	5,68	5,70	5,85	5,90	6,04	6,01
$\log(\epsilon_{L-}) \pm 0,01$	4,16	3,96	4,14	3,94	4,14	3,93
$\log(\epsilon_{HL}) \pm 0,01$	3,78	3,60	3,78	3,61	3,79	3,62

Зная основные кислотно-основные параметры изучаемых флавоноидов и их производных, можно определить интервал pH, в которых возможно изучение комплексообразующих процессов с редкоземельными металлами. В таблице приведены кислотно-основные характеристики изучаемых флавоноидов.

Таблица 25. Кислотно-основные характеристики изучаемых флавоноидов и их производных [62, 103]

Лиганд	pK_a	pK_H
Кверцетин	$7,3 \pm 0,1$	$2,30 \pm 0,02$
Кверцетин-5'-сульфоновая кислота	$7,18 \pm 0,15$	$4,07 \pm 0,04$
Морин	$5,1 \pm 0,3$	$2,36 \pm 0,02$
Морин-5'-сульфоновая кислота	$4,39 \pm 0,01$	$3,2 \pm 0,2$
6-Бромокверцетин	$5,85 \pm 0,03$	$3,50 \pm 0,03$

Для того что бы изучать взаимодействия флавоноидов с ионами металла необходимо выполнения ряда условий: при взаимодействии флавоноид должен быть в нейтральной форме, необходим большой избыток концентрации металла и термодинамическая выгодность реакции

хелатирования по сравнению с возможными побочными реакциями (гидролиз, взаимодействие металла с компонентами буфера).

Для выполнения первого условия необходимо, чтобы рН изучаемого раствора был меньше значения константы диссоциации флавоноида примерно на 1 логарифмическую единицу. В этом случае, исключается побочная реакция взаимодействия металла с анионом лиганда.

Таблица 26. Условные (K'), истинные (K) константы устойчивости, значения молярных коэффициентов экстинкции для системы Кверцетин-лантаноиды.

Ln(III)	pH	$\log K' \pm 0,02$	$\log \epsilon^{412} \pm 0,03$	$\log K \pm 0,05$
La	5,60	2,61	3,11	5,77
Ce	5,60	2,67	3,11	5,41
	5,20	2,28	3,11	5,38
	5,00	2,10	3,09	5,39
Pr	5,00	1,99	3,25	5,95
Nd	5,20	2,21	3,23	5,59
Sm	5,00	2,05	3,32	5,81
Eu		2,43	3,28	6,12
Gd	5,20	2,07	3,38	5,49
Tb		2,67	3,26	6,43
Dy	5,60	3,05	3,26	6,40
	5,20	2,62	3,29	6,36
	4,80	2,27	3,25	6,41
Er	5,00	2,67	3,29	6,57
Tm		2,74	3,37	6,65
Yb	5,20	3,11	3,11	7,71

Таблица 27. Условные (K'), истинные (K) константы устойчивости, значения молярных коэффициентов экстинкции для системы Кверцетин-5'-сульфоная кислота-лантаноиды.

Ln(III)	pH	$\log K' \pm 0.02$	$\log \epsilon^{420} \pm 0.03$	$\log K \pm 0.05$
La	5,40	2,74	4,28	5,90
Ce	4,60	2,44	4,27	6,12
	5,00	2,73	4,25	6,02
	5,40	3,27	4,27	6,19
Pr	5,00	2,83	4,24	6,79
Nd		3,09	4,26	6,66
Sm		3,02	4,25	6,78
Eu		3,00	4,26	6,70
Gd		3,56	4,28	7,17
Tb	4,60	2,80	4,22	7,16
	5,00	3,22	4,23	7,15
	5,40	3,58	4,25	7,12
Dy	5,40	3,56	4,27	7,50
Er	5,00	3,50	4,26	7,40
Tm		3,56	4,27	7,47
Yb		3,81	4,24	8,60

Избыток металла обеспечить довольно легко, учитывая тот факт, что флавоноиды довольно плохо растворимы в воде. В данной работе максимальная концентрация лиганда не превышает 10^{-4} моль/л. Концентрация металла превышает концентрацию лиганда не менее чем в три раза.

Таким образом, комплексообразование флавоноидов и их производных изучалось при большом избытке металлов ($C_M \gg C_L$), при постоянной концентрации лиганда и различных концентрациях металла. Образование новых комплексов было обнаружено по появлению нового пика поглощения

Таблица 28. Условные (K'), истинные (K) константы устойчивости, значения молярных коэффициентов экстинкции для системы Морин-лантаноиды.

Ln(III)	pH \pm 0,01	log K' \pm 0,03	log ϵ^{408} \pm 0,04	log K \pm 0,1
La	2,80	2,70	4,13	6,8
Ce	2,20	1,88	4,11	6,7
	2,60	2,41	4,10	6,9
	2,80	2,64	4,15	6,9
	3,00	2,84	4,17	6,9
Pr	2,60	2,42	4,15	6,8
	2,80	2,67	4,16	6,8
	3,00	2,90	4,18	6,9
Nd	2,40	2,31	4,12	6,8
	2,60	2,54	4,13	6,9
	2,80	2,81	4,15	6,9
Sm	2,60	2,62	4,16	7,2
Eu		2,66	4,16	7,2
Gd	2,40	2,64	4,18	7,3
	2,60	2,92	4,19	7,4
	2,80	3,17	4,19	7,4
	3,00	3,43	4,20	7,5
Tb	2,20	2,15	4,16	7,2
Dy	2,20	2,20	4,14	7,3
	2,60	2,75	4,18	7,4
	2,80	3,00	4,20	7,5
	3,00	3,25	4,20	7,5
Er	2,80	3,07	4,21	7,6
Tm		3,15	4,20	7,8
Yb		3,17	4,21	7,9
Lu	2,40	2,70	4,05	7,9

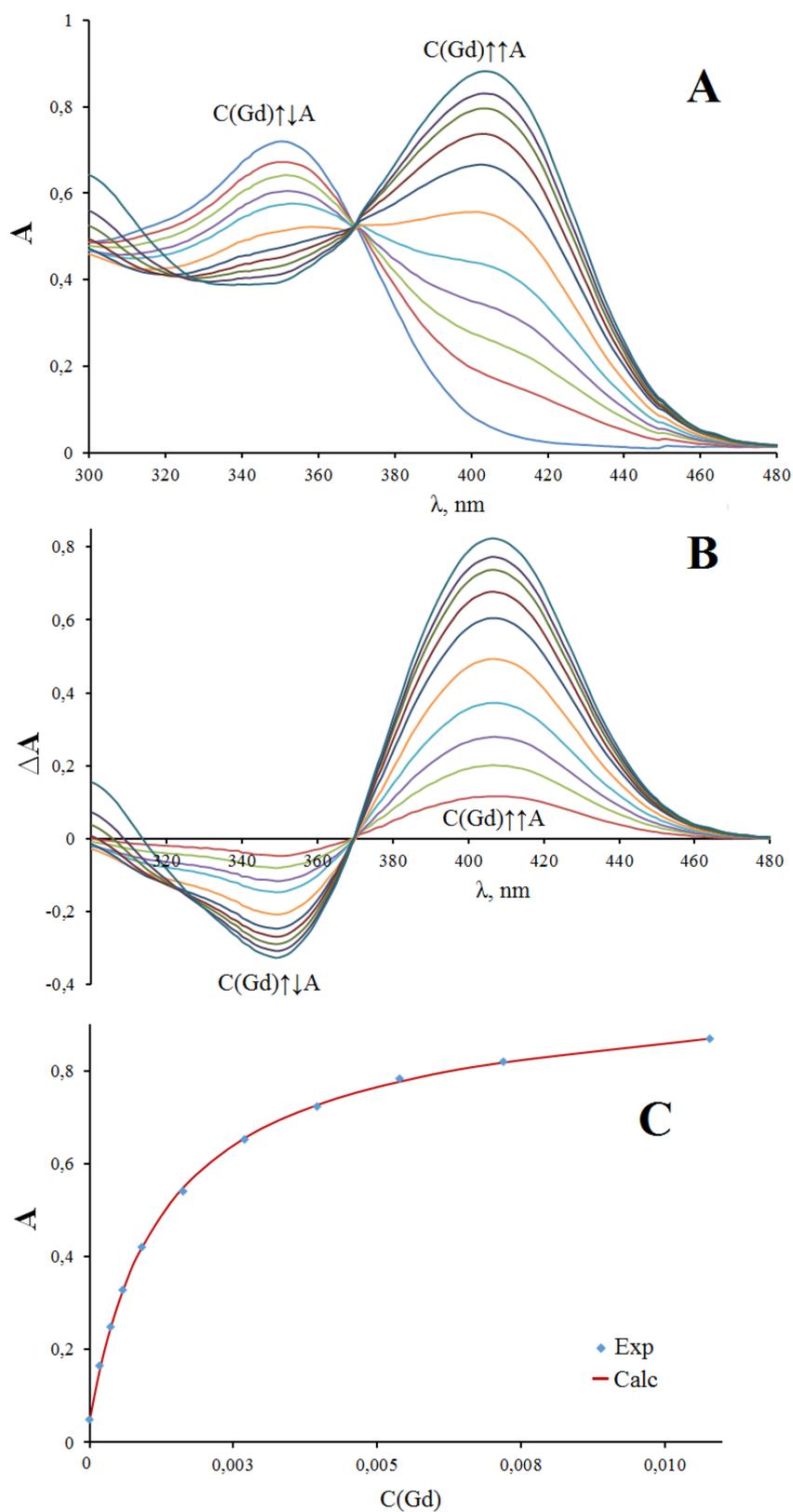


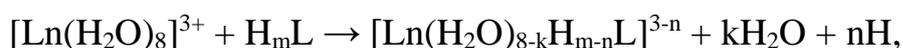
Рисунок 30. Электронные спектры поглощения для системы Морин-Гадолиний(III); А - общий вид спектров, В - кривые $\Delta A-\lambda$, С – оптическая плотность как функция концентрации Gd(III); $C(\text{Морин})= 5,85 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\text{pH}=2.6$; $I=1 \text{ (M, NaCl)}$

Таблица 29. Условные (K'), истинные (K) константы устойчивости, значения молярных коэффициентов экстинкции для системы морин-5'-сульфоновая кислота-лантаноиды.

Ln(III)	pH \pm 0,01	logK' \pm 0,03	log $\epsilon^{408} \pm$ 0,04	logK \pm 0,1
La	3,00	3,62	3,79	7,0
Ce	2,80	3,21	3,88	6,9
Pr	2,40	2,81	3,77	6,8
	2,60	3,11	3,77	6,9
	2,80	3,27	3,81	6,9
	3,00	3,54	3,82	7,0
Nd	2,40	2,90	3,90	6,9
	2,60	3,08	3,88	6,8
	2,80	3,32	3,91	6,9
	3,00	3,56	3,92	6,9
Sm	2,80	3,41	3,90	7,2
Eu		3,41	3,89	7,2
Gd		3,34	3,76	7,0
Tb	2,40	2,84	3,75	7,1
Dy	2,80	3,46	3,76	7,4
Er	2,40	3,04	3,75	7,4
	2,60	3,30	3,76	7,5
	2,80	3,53	3,77	7,5
Tm	2,80	3,59	3,77	7,7
Yb	2,40	3,09	3,76	7,7
	2,60	3,36	3,77	7,8
	2,80	3,59	3,79	7,8
Lu	2,40	3,24	3,73	7,8

который для всех изучаемых лигандов лежит в области 420-440 нм. Рисунок 30 демонстрирует характер спектральных изменений для систем флавоноид-М(III) на примере морины и гадолиния(III) [104]. Для всех изучаемых систем наблюдалось наличие изобестических точек, что свидетельствовало о наличии только двух поглощающих форм, участвующих в реакциях комплексообразования. В таблице 26-30 приведены полученные условные и истинные константы устойчивости для систем лантаноиды-кверцетин и морин [103-105].

Для подтверждения предполагаемой стехиометрии реакции комплексообразования в изучаемых системах, ведущий к образованию монокомплекса по реакции:



некоторые условные константы устойчивости были воспроизведены при нескольких значениях pH.

В случае образования монокомплексов должна наблюдаться линейная зависимость условных констант устойчивости от pH, что свидетельствует о миграции одного протона в процессе комплексообразования в соотношении металл:лиганд 1 к 1. Анализируя данные для значений $\log K'$ из вышеперечисленных таблиц можно видеть, что все они имеют линейную зависимость с pH, и, линейный коэффициент корреляции равный 1, что свидетельствует о корректности выбранной модели комплексообразования.

Поскольку при изучении равновесий использовали буферы, компоненты которых могли взаимодействовать с ионами редкоземельных металлов, следующие уравнения были использованы для учета конкурирующих реакций РЗЭ с ацетат-ионами и глицином:

$$\alpha_M = 1 + \sum \beta_n [L]^n,$$

$$\alpha_L = 1 + \sum K_H [H^+].$$

Таблица 30. Условные (K'), истинные (K) константы устойчивости, значения молярных коэффициентов экстинкции для системы 6-бромокверцетин-лантаноиды.

Ln(III)	pH \pm 0.01	logK' \pm 0.01	log ϵ^{429} \pm 0.03	logK \pm 0.05
Ce	5,20	2,18	4,14	4,04
Pr	5,20	2,31	4,14	4,83
Nd	5,20	2,13	4,17	4,27
Sm	5,20	2,59	4,12	4,91
Eu	5,40	2,72	4,13	4,83
Gd	5,20	2,64	4,14	4,82
Tb	4,60	2,43	4,15	5,50
Dy	4,60	2,24	4,16	5,27
Er	4,40	2,24	4,14	5,43
	4,60	2,40	4,18	5,40
	4,80	2,65	4,12	5,47
Tm	4,60	2,26	4,19	5,27
Yb	4,20	2,12	4,14	6,40
	4,40	2,34	4,15	6,42
	4,60	2,58	4,11	6,48
Lu	4,60	2,70	4,14	5,77

В данных уравнениях K_H есть обратная константа диссоциации, β_n – условные константы сторонних реакций, включая образования гидроксокомплексов РЗЭ.

С помощью вышеописанных уравнений были получены «истинные» константы устойчивости комплексов флавоноидов с РЗЭ(III) как термодинамические инварианты, не зависящие от pH раствора, сторонних реакций, и зависящие только от температуры.

Графики, демонстрирующие зависимость констант устойчивости от атомного номера металла, а также, взаимосвязь между ионным потенциалом (z/r) продемонстрированы на рисунке 31. Из этих графиков можно сделать несколько важных замечаний о природе взаимодействия металл-флавоноид. Во-первых, для всех изучаемых лигандов диапазон полученных значений констант устойчивости лежит в пределах от 4 до 9 логарифмических единиц. Во-вторых, не трудно заметить, что для каждого из пяти лигандов константы устойчивости немонотонно увеличиваются от лантана к иттербию. Это характерно для многих бидентатных лигандов. Для кверцетина и его производных наблюдается заметная вариация в стабильности комплексов: разница $\log K$ составляет более 2 логарифмических единиц между значениями для церия и иттербия. В наибольшей степени это проявляется для кверцетина. Для морина и его сульфо-производного, напротив, разница между константами устойчивости чуть более 1 и 0,8 логарифмических единиц, соответственно.

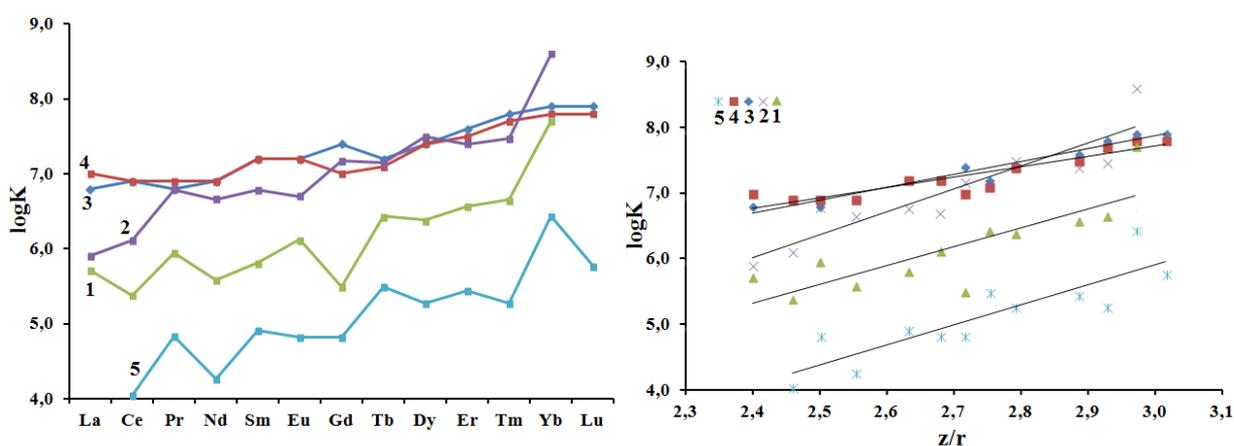


Рисунок 31. График зависимости логарифма констант устойчивости от атомного номера (сверху) и взаимосвязь между ионным потенциалом (z/r). **1** – кверцетин; **2** – кверцетин-5'-сульфоновая кислота; **3** – морин; **4** – морин-5'-сульфоновая кислота; **5** – 6-бромокверцетин.

Взаимосвязь между ионным потенциалом и константами устойчивости, которая для всех лигандов в первом приближении линейна, указывает на электростатический характер взаимодействия между флавоноидами и лантаноидами. Линейная взаимосвязь между ионным потенциалом свидетельствует о том, что при уменьшении ионного радиуса от церий к лутецию увеличивается ионный потенциал. Тот факт, что с этим увеличением происходит увеличение стабильности указывает на то, что кулоновское взаимодействие является доминирующим. Однако, для разных лигандов наблюдается различная степень линейности между $\log K$ и z/r . В наибольшей степени линейная зависимость наблюдается для морина и его производного, в наименьшей – для 6-бромокверцетина. Одновременно с этим можно заметить, что именно для морина и 6-бромокверцетина наблюдаются самые прочные и слабые комплексы с лантаноидами, соответственно. Это может указывать не только на то, что кулоновское взаимодействие является доминирующим для данного типа взаимодействия, но и на то, что остальные эффекты, вносящие свой вклад в связь металл-флавоноид, играют второстепенную роль по сравнению с электростатикой.

Для верификации полученных результатов были выполнены DFT расчеты реакций комплексообразования для некоторых металлов, используя метод термодинамических циклов, проиллюстрированный на схеме 6. В таблице 31 приводятся теоретические значения энергий Гиббса и рассчитанные значения констант устойчивости. Расчеты производились с наиболее термодинамически выгодными тауомерами комплексов, энергии которых оценивались отдельно методом $ss-pVDZ/PBE0/SMD$ (для кверцетина структура показана на рисунке 32). Не трудно заметить, что рассчитанные значения констант устойчивости отличаются от экспериментальных на несколько логарифмических единиц. Тем не менее, общий ряд устойчивости лигандов воспроизводится, хоть и не совпадает по абсолютным значениям.

Таблица 31. Теоретически рассчитанные значения констант устойчивости и энергий Гиббса

Лиганд	$\log_{10}K^{\text{exp}}$	$\log_{10}K^{\text{calc}}$			$-\Delta G^{\text{soln}}, \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		
		Def2-SVP	Def2-TZVPD	Def2-TZVP	Def2-SVP	Def2-TZVPD	Def2-TZVP
морин	6.8	2.09	11.88	10.55	287.5	253.4	262.4
кверцетин	5.77	1.01	8.64	7.37	262.8	253.3	253.4
морин-5'-сульфоновая кислота	7.0	4.61	10.79	9.45	283.8	273.9	282.9
кверцетин-5'-сульфоновая кислота	5.90	3.40	9.57	8.31	239.7	230.3	240.0

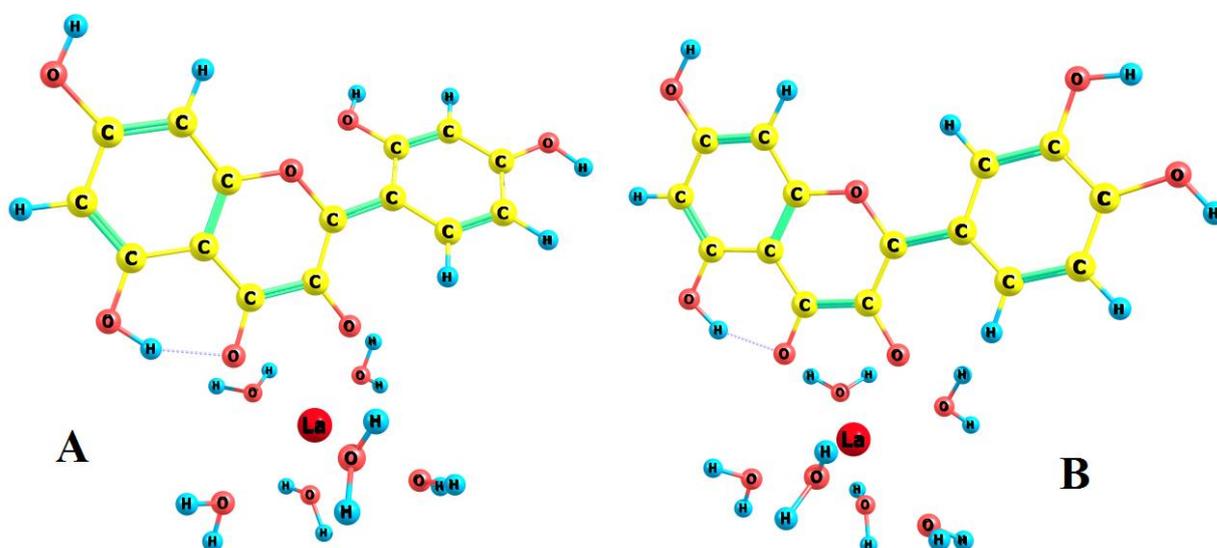


Рисунок 32. Оптимизированные структуры комплексов La(III)-морин (А) и La(III)-кверцетин

ВЫВОДЫ

1. Впервые методом ^{31}P -ЯМР установлено содержание и характер распределения различных гидроксильных групп (фенольных, карбоксильных и алифатических) в этанолигнинах сосны, пихты, березы, осины и крафт-лигнине. Показано, что общее содержание ОН-групп в изученных лигнинах варьируется в пределах от 5,46 до 6,10 ммоль/г.

Методом ТГ/ДТГ установлено, что максимум скорости убыли массы на основной стадии термического разложения этанолигнина осины сдвинут в сторону меньших температур по сравнению с этанолигнином пихты на 22,4 °С в инертной и на 13 °С в окислительной (воздух) средах. Это свидетельствует о меньшей термической устойчивости сирингильных структур листовенного лигнина по сравнению с гваяцильными структурами хвойного лигнина.

2. Разработан новый метод сульфатирования этанолигнина пихты, основанный на использовании нетоксичной сульфаминовой кислоты в качестве сульфатирующего агента. Впервые определены оптимальные условия сульфатирования этанолигнина пихты смесью сульфаминовая кислота – мочевины в 1,4-диоксане (температура 90–100 °С), мольное соотношение лигнин:сульфатирующий комплекс 1:2-1:3, продолжительность 1,5–3 ч, которые позволяют получить сульфатированный этанолигнин с высоким выходом и содержанием серы. Методом 2D ЯМР ^1H и ^{13}C установлено, что с сульфаминовой кислотой преимущественно реагируют спиртовые группы этанолигнина пихты. Методом гель-проникающей хроматографии установлено, что сульфатированный этанолигнин пихты имеет более высокую молекулярную массу и пониженную степень полидисперсности по сравнению с исходным этанолигнином.

3. Впервые показана возможность химической модификации этанолигнинов, модифицированных путем теломеризации с 1,3-бутадиеном с использованием в качестве катализатора комплекса диацетата палладия(II) с

трисульфатом трифенилфосфина. По данным ^{31}P -ЯМР спектроскопии в реакциях теломеризации участвуют фенольные и спиртовые гидроксильные группы, а карбоксильные группы являются мало реакционноспособными.

4. Разработан новый метод синтеза органических ксерогелей, основанный на конденсации таннинов и этаноллигнинов пихты с формальдегидом. Показана возможность регулирования плотности и пористости ксерогелей путем варьирования соотношения таннины/этаноллигнин в исходной смеси. Полученные органические ксерогели являются негорючими и их можно использовать в качестве термостойких и огнезащитных материалов.

Карбонизацией органических ксерогелей при температуре $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ получены пористые углеродные гели, характеристики которых (плотность, удельная поверхность, размер и объем пор) можно регулировать путем вариации соотношения таннины / лигнин в исходном ксерогеле. Углеродные гели могут использоваться в качестве сорбентов, подложек, катализаторов и изоляционных материалов.

5. Определены константы устойчивости комплексов различных флавоноидов с ионами редкоземельных металлов (La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+}) в водной среде, при различных ионной силе и pH. Показано доминирование электростатического взаимодействия в связи металл-флавоноид. На основе расчетов методом DFT были предложены наиболее вероятные структуры образующихся комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sheldon, R. Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass / R. Sheldon // *J. Mol. Catal. A–Chem.* – 2016. – Vol. 422. – P. 3 – 12.
2. Лунин, В.В. Физическая химия лигнина / В.В. Лунин // Академкнига, 2010. – 38 с.
3. Liu, W.–J. Thermochemical conversion of lignin for functional materials: A review and future direction / W.–J. Liu, J. Hong, H.–Q. Yu // *Green Chem.* – 2015. – Vol. 17. – P. 4888–4907.
4. Тараховский, Ю. С. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина / Ю. С. Тараховский, Ким Ю. А., Абдрасилов Б. С., Музафаров Е. Н., // Пушино: Synchronobook, 2013. – 5 с.
5. Cook, N.C. Flavonoids—Chemistry, metabolism, cardioprotective effects, and dietary sources / N.C. Cook, S. Samman // *J. Nutr. Biochem.* – 1996. – Vol. 7. – P. 66–76.
6. Weng, J.-K. The origin and evolution of lignin biosynthesis / J.-K. Weng, C. Chapple // *New Phytologist.* – 2010. – Vol. 187. – P. 273–285.
7. McCarthy, J. L. Lignin Chemistry, Technology, and Utilization: A Brief History / J. L. McCarthy, A. Islam // *ACS Symposium Series.* – 1999. – Vol. 742. – P. 2–99.
8. Faulon, J.–L. Is There Any Order in the Structure of Lignin? / J.–L. Faulon, P.G. Hatcher // *Energy Fuels.* – 1994. – Vol. 8. – P. 402–407.
9. Edwards, S.L. Crystal structure of lignin peroxidase / S.L. Edwards, R. Raag, H. Wariishi, M.H. Gold, T.L. Poulos // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* – 1993. – Vol. 90. – P. 750–754.
10. Boerjan, W. Lignin biosynthesis / W. Boerjan, J. Ralph, M. Baucher // *Annual Review of Plant Physiology.* – 2003. – Vol. 54. – P. 519–546.
11. Кузнецов, Б.Н. Выделение, изучение и применение органосольвентных лигнинов (обзор) / Б.Н. Кузнецов, Ю.Н. Маляр, С.А. Кузнецова, Л.И.

- Гришечко, А.С. Казаченко, А.В. Левданский, А.В. Пестунов, А.Н. Бояндин, А. Селзард // Журнал СФУ. Химия. – 2016. – Т. 9. – С. 452–482.
12. Микова, Н.М. Изучение термохимических свойств этаноллигнинов пихты и осины / Н.М. Микова, О.Ю. Фетисова, Е.В. Мазурова, Н.М. Иванченко, М.А. Лутошкин, Л. Дьякович, Н.В. Чесноков, Б.Н. Кузнецов // Журнал СФУ. Химия. – 2018. – Т. 11. – С. 401–417.
13. Pye, E. The Alcell process a proven alternative to kraftpulping / E. Pye, J. Lora // Tappi Journal. –1991. –Vol. 73. – P.113–117.
14. Lindner, A. Characterization of lignins from organosolv pulping according to the organocell process PART 1. Elemental analysis, nonlignin portions and functional groups / A. Lindner, G. Wegener // Journal of Wood Chemistry and Technology. – 1988. –Vol. 8. – P. 323–340.
15. Patt, R. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistr / R. Patt, O. Kordsachia, R.P. Suttinger // Weinheim: Wiley–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2012. – P. 476–539.
16. Dapia, S. Study of formic acid as an agent for biomass fractionation / S. Dapia, V. Santos, J. Parajo// Biomass and Bioenergy. –2002. –Vol. 22. – P.213–221.
17. Quesada–Medina, J. Organosolv extraction of lignin from hydrolyzed almond shells and application of the d–value theory/ J. Quesada–Medina, F.J. López–Cremades, P. Olivares–Carrillo//Bioresource Technology. – 2010. –Vol. 101. – P. 8252–8260.
18. Boeriu, C.G. Fractionation of five technical lignins by selective extraction in green solvents and characterization of isolated fractions / C.G. Boeriu, F.I. Fitigau, R.J.A. Gosselink, A.E. Frissen, J. Stoutjesdijk, P. Francisc // Industrial Crops and Products. –2014. –Vol. 62. – P. 481–490.
19. Ilyasov, S.G. Acetolignin Preparation from Miscanthus Chinese / S.G. Ilyasov, V.A. Cherkashin, G.V. Sakovich // Polzunovsky Vestnik. –2013. –Vol. 1. – P. 236–240.

20. Lin, Y. Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects / Y. Lin, S. Tanaka // *Applied Microbiology and Biotechnology*. –2006. – Vol. 69. – P. 627–642.
21. Agrawal, A. Derivatives and Applications of Lignin – An Insight / A. Agrawal, N. Kaushik, S. Biswas // *The Sci. Tech. journal*. – 2014. –Vol. 1.–P. 30–36.
22. Raghuraman, A. Inhibition studies on sulfated lignin, a chemically modified biopolymer and a potential mimic of heparan sulfate / A. Raghuraman, V. Tiwari, Q. Zhao, D. Shukla, A.K. Debnath, U.R. Desai // *Biomacromolecules*. –2007. –Vol. 8. – P. 1759–1763.
23. Henry, B.L. Sulfated low molecular weight lignins, allosteric inhibitors of coagulation proteinases via the heparin binding site, significantly alter the active site of thrombin and factor xa compared to heparin / B.L. Henry, U.R. Desai // *ThrombRes*. –2014. –Vol. 134. –P. 1123–1129.
24. Raghuraman, A. Viral Inhibition Studies on Sulfated Lignin, a Chemically Modified Biopolymer and a Potential Mimic of Heparan Sulfate / A. Raghuraman, V. Tiwari, Q. Zhao, D. Shukla, A.K. Debnath, U.R. Desai // *Biomacromolecules*. – 2007. – Vol. 8. –P. 1759–1763.
25. Tao, Y. A Review of Synthesis and Nanopore Structures of Organic Polymer Aerogels and Carbon Aerogels / Y. Tao, M. Endo, K. Kaneko // *Recent Patents on Chemical Engineering*. –2008. –Vol. 1. –P. 192–200.
26. Saliger, R. High surface area carbon aerogels for supercapacitors / R. Saliger, U. Fischer, C. Herta, J. Fricke // *J. Non. Cryst. Solids*. –1998. –Vol. 225. –P. 81–85.
27. Zapata–Benabithé, Z. Activated Carbon Bio–Xerogels as Electrodes for Super Capacitors Applications / Z. Zapata–Benabithé, G. Diosa, C.D. Castro, G. Quintana // *Procedia Engineering*. –2016. –Vol. 148. –P. 18–24.
28. Amaral–Labat, G. Rubber–like materials derived from biosourced phenolic resins / G. Amaral–Labat, L.I. Grischechko, G.F.B. Lenz e Silva, B.N. Kuznetsov, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard // *J. Phys. Conf. Ser.* –2017. –Vol. 879– P. 12–13.

29. Lee, Y.J. Preparation of carbon aerogel in ambient conditions for electrical double layer capacitor / Y.J. Lee, J.C. Jung, J. Yi, S.H. Baeck, J.R. Yoon, I.K. Song // *CurrAppl Phys.* –2010. –Vol. 10. – P. 682–686.
30. Shimizu, T. Silicone-Based Organic–Inorganic Hybrid Aerogels and Xerogels / T. Shimizu, K. Kanamori, K. Nakanishi // *Chemistry A European Journal.* –2017. –Vol. 23–P. 5176–5187.
31. Li, W.C. Characterization of the microstructures of organic and carbon aerogels based upon mixed cresol–formaldehyde / W.C. Li, A.H. Lu, S.C. Guo // *Carbon.* –2001. –Vol. 39–P. 1989–1994.
32. Zanto, E.J. Sol–gel–derived carbon aerogels and xerogels: design of experiments approach to materials synthesis / E.J. Zanto, S.A. Al–Muhtaseb, J.A. Ritter // *IndEngChem Res.* –2002. –Vol. 41–P. 3151–3162.
33. Scherdel, C. Carbon xerogels synthesized via phenol–formaldehyde gels / C. Scherdel, G. Reichenauer // *Microporous and Mesoporous Materials.* –2009. –Vol. 126. –P. 133–142.
34. Wu, D. Low–density organic and carbon aerogels from the sol–gel polymerization of phenol with formaldehyde / D. Wu, R. Fu, Z. Sun, Z. Yu // *J Non Cryst Solids.* – 2005. –Vol. 351–P. 915–921.
35. Szczurek, A. New families of carbon gels based on natural resources / A. Szczurek, G. Amaral–Labat, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2013. –Vol. 416–P. 12–22.
36. Grishechko, L.I. New tannin–lignin aerogels / L.I. Grishechko, G. Amaral–Labat, A. Szczurek, V. Fierro, B.N. Kuznetsov, A. Pizzi, A. Celzard // *Ind. Crops Prod.* –2013. –Vol. 41.–P. 347–355.
37. Pizzi, A. Tannin–Based Biofoams. A Review / A. Pizzi // *JRM*–2019. –Vol. 7.– P. 47712–49212.
38. Grishechko, L.I. Lignin– phenol–formaldehyde aerogels and cryogels / L.I. Grishechko, G. Amaral–Labat, A. Szczurek, V. Fierro, B.N. Kuznetsov, A. Celzard // *Micropor Mesopor Mater.* –2013. –Vol. 168.–P. 19–29.

39. Thakur, V.K. Recent advances in green hydrogels from lignin: a review / V.K. Thakur, M.K. Thakur // *International Journal of Biological Macromolecules*. –2015. Vol. 72.–P. 834–847.
40. Chorbani, M. Lignin Phenol Formaldehyde Resoles: The Impact of Lignin Type on Adhesive Properties / M. Chorbani, F. Liebner, H.W.G. van Herwijnen, L. Pfungen, M. Krahofer, E. Budjav, J. Konnerth // *BioResources*. –2016. –Vol. 11.–P. 6727–6741.
41. Tejado, A. Lignins for phenol replacement in novolac–type phenolic formulations, part I: lignophenolic resins synthesis and characterization / A. Tejado, G. Kortaberria, C. Pena, J. Labidi, J. Echeverria, I. Mondragon // *J Appl Polym Sci*. –2007. –Vol. 106. –P. 2313–2319.
42. Wang, M. Synthesis of phenol–formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins / M. Wang, M. Leitch, C. Xu // *European Polymer Journal*. –2009. Vol. 45.–P. 3380–3388.
43. Lacoste, C. Pine tannine based rigid foams: mechanical and thermal properties / C. Lacoste, M.C. Basso, A. Pizzi, M.P. Laborie, A. Celzard, V. Fierro // *Ind Crops Prod*. –2013. –Vol. 43.–P. 245–250.
44. Moreno, A.H. Carbonization of resorcinol–formaldehyde organic xerogels: effect of temperature, particle size and heating rate on the porosity of carbon xerogels / A.H. Moreno, A. Arenillas, E.G. Calvo, J.M. Bermúdez, A. Angel, J.A. Menéndez // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. –2013. –Vol. 100.–P. 111–116.
45. Grischechko, L.I. Biosourced, highly porous, carbon xerogel microspheres / L.I. Grischechko, G. Amaral–Labat, V. Fierro, A. Szczurek, B.N. Kuznetsov, A. Celzard // *RSC Adv*. –2016. –Vol. 6. –P. 65698–65708.
46. Mesnager, J. Telomerization of butadiene with starch in water: role of the surfactants / J. Mesnager, C. Quettier, A. Lambin, F. Rataboul, A. Perrarda, C. Pinel // *Green Chem*. –2010. Vol. –12. –P. 475–482.
47. Aswin, K. Triphenylphosphine: An efficient catalyst for the synthesis of 4,6–diphenyl–3,4–dihydropyrimidine–2(1H)–thione under thermal conditions / K.

- Aswin, S. Sheik, K. Mansoor, S. Logaiya, P.N. Sudhan // *Journal of King Saud University*. – 2014. –Vol. 26. –P. 141–148.
48. Formica, J.V. Review of the Biology of Quercetin and Related Bioflavonoids / J. V. Formica, W. Regelson // *Food Chem Toxicol*. –1995. –Vol. 33. P. 1061–1080.
49. Subash, S. Morin a Flavonoid Exerts Antioxidant Potential in Chronic Hyperammonemic Rats: a Biochemical and Histopathological Study / S. Subash, P. Subramanian // *Mol. Cell. Biochem*. –2009. –Vol. 327. –P. 153–161.
50. Nijveldt, R.J. Flavonoids: a Review of Probable Mechanisms of Action and Potential Applications / R.J. Nijveldt, E. van Nood, D.E. van Hoorn, P.G. Boelens, K. van Norren, P.A. van Leeuwen // *Am. J. Clin. Nutr*. –2001. –Vol. 74.–P. 418–425.
51. Le Marchand, L. Cancer preventive effects of flavonoids—a review / L. Le Marchand // *Biomed Pharmacother*. –2002. –Vol. 56.–P. 296–301.
52. Romagnolo, D. F. Flavonoids and cancer prevention: a review of the evidence / D.F. Romagnolo, O.I. Selmin // *J. Nutr Gerontol. Geriatr*. –2012. –Vol. 31. –P. 206–238.
53. Amin, M.U. Antibiotic additive and synergistic action of rutin, Morin and quercetin against methicillin resistant *Staphylococcus aureus* / M.U. Amin, M. Khurram, B. Khattak, J. Khan // *BMC Complement. Altern. Med*. –2015. –Vol. 15. –P. 59–71.
54. Caselli, A. Morin: A Promising Natural Drug / A. Caselli, P. Cirri, A. Santi, P. Paoli // *Curr. Med. Chem*. –2016. –Vol. 23. –P. 774–791.
55. Miller, E. Role of Flavonoids as Antioxidants in Human Organism / E. Miller, K. Malinowska, E. Gałecka, M. Mrowicka, J. Kedziora // *Pol. Merkur. Lekarski*. – 2008. –Vol. 24. –P. 556–60.
56. Kasprzak, M.M. Properties and applications of flavonoid metal complexes / M.M. Kasprzak, A. Erxleben, J. Ochocki // *RSC Adv*. –2015. –Vol. 5. –P. 45853–45877.
57. Samsonowicz, M. Spectroscopic study of molecular structure, antioxidant activity and biological effects of metal hydroxyflavonol complexes / M.

- Samsonowicz, E. Regulska // *Spectrochim. Acta Part A.* –2017. –Vol. 173. –P. 757–771.
58. Quesada–Medina, J. Organosolv extraction of lignin from hydrolyzed almond shells and application of the d–value theory / J. Quesada–Medina, F.J. López–Cremades, P. Olivares–Carrillo // *Bioresource Technology.* –2010. –Vol. 101. –P. 8252–8260.
59. Черонис, Н.Д., Ма Т.С. Микро– и полумикрометоды органического функционального анализа / Н.Д. Черонис, Т.С. Ма // Москва: Наука, 1973. – 576 с.
60. Calvo–Flores, F.G. Lignin and Lignans as Renewable Raw Materials: Chemistry, Technology and Applications / F.G. Calvo–Flores, J.A. Dobado, F.J. Martín–Martínez // United Kingdom: John Wiley and Sons Ltd. – 2015. –P. 506.
61. Diouf, P.N. Structural elucidation of condensed tannin from Piceamariana bark / P.N. Diouf, C.M. Tibirna, M–E. Garcia–Perez, M. Rouer, P. Dube, T. Stevanovic // *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology.* –2013–Vol. 4. –P. 1–8.
62. Kopacz, M. Quercetin– and Morinsulfonates as Analytical Reagents / M. Kopacz // *J. Anal. Chem.* –2003. –Vol. 58. –P. 225–229.
63. Nagimova, A.D. Synthesis of biologically active bromine derivatives of quercetin / A.D. Nagimova, G.E. Zhusupova, M.S. Erzhanova // *Chemistry of Natural Compounds.* –1996. –Vol. 32. –P. 695–697.
64. Lutoshkin, M.A. Acid–base properties and keto–enol equilibrium of a 5–substituted derivative of 1,3–diethyl–2–thiobarbituric acid / M.A. Lutoshkin, N.N. Golovnev // *Heterocyclic Commun.* –2016.–Vol. 22.– P. 111–116.
65. Cox, R. Acidity functions: an update / R. Cox // *Can. J. Chem.* –1983. –Vol. 61. –P. 2225–2229.
66. Cox, R. The excess acidity of aqueous HCl and HBr media. An improved method for the calculation of X–functions and H₀ scales / R. Cox // *Can. J. Chem.* – 1981. –Vol. 59. –P. 2023–2028.

67. Grebenyuk, S.A. Evaluation of the parameters of 1:1 charge transfer complexes from spectrophotometric data by non-linear numerical method / S.A. Grebenyuk, I.F. Perepichka, A.F. Popov // *Spectrochim. Acta Part A.* –2002. –Vol. 58. –P.2913–2923.
68. Schmidt, M.W. General atomic and molecular electronic structure system / M.W Schmidt // *Comput. Chem.* –1993. –Vol. 14. –P. 1347–1363.
69. Walker, M. Performance of M06, M06–2X, and M06–HF Density Functionals for Conformationally Flexible Anionic Clusters: M06 Functionals Perform Better than B3LYP for a Model System with Dispersion and Ionic Hydrogen–Bonding Interactions / M. Walker, A.A. Harvey, A. Sen // *J. Phys. Chem. A.* –2013. –Vol. 117. –P. 12590–12600.
70. Perdew, J.P. Workhorse Semilocal Density Functional for Condensed Matter Physics and Quantum Chemistry / J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, L.A. Constantin // *Phys. Rev. Lett.* –2011. –Vol. 106. –P. 179902.
71. Zhang, Y. Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple” / Y. Zhang, W. Yang // *Phys. Rev. Lett.* –1998. –Vol. 80. –P. 890.
72. Bryantsev, V.S. Calculation of Solvation Free Energies of Charged Solutes Using Mixed Cluster/Continuum Models / V.S. Bryantsev, S.D. Mamadou, W.A. Goddard // *J. Phys. Chem. B.* –2008. –Vol. 112. –P. 9709–9719.
73. Yunqiao, P. Application of quantitative ³¹P NMR in biomass lignin and biofuel precursors characterization / P. Yunqiao, C. Shilin, A.J. Ragauskas // *Energy Environ. Sci.* –2011. –Vol. 4, –P. 3154– 3166.
74. Liu, Q. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis / Q. Liu, S.R. Wang, Y. Zhen, Z.Y. Luo, K.F. Cen // *J. Anal. Appl. Pyrol.* –2008. –Vol. 82. –P. 170–177.
75. Shen, D.K. The pyrolytic degradation of woodderived lignin from pulping process / D.K. Shen, S. Gu, K.H. Luo, S.R. Wang, M.X. Fang // *Bioresource Technology.* –2010. –Vol. 101.–P. 6136–6146.
76. Brebu, M. Thermal degradation of lignin – a review / M. Brebu, C. Vasile // *Cellulose Chem. Technol.* –2010.–Vol. 44.–P. 353–363.

77. Poletto, M. Assessment of the thermal behavior of lignins from softwood and hard-wood species / M. Poletto // *Maderas. Ciencia y tecnología*. –2017. –Vol. 19. – P. 63–74.
78. Asmadi, M. Thermal reactions of guaicol and syringol as lignin model aromatic nuclei / M. Asmadi, H. Kawamoto, S. Saka // *J. Anal. Appl. Pyrol.* –2011. –Vol. 92. – P. 88–98.
79. Nakamura, T. Condensation reactions of some lignin related compounds at relatively low pyrolysis temperature / T. Nakamura, H. Kawamoto, S. // *Journal of Wood Chemistry and Technology*. –2007. –Vol. 27. –P. 121–133.
80. Faix, O. Study on low mass thermal degradation products of milledwood lignins by thermogravimetry–mass–spectrometry / O. Faix, E. Jakab, F. Till, T. Szekely // *Wood Sci. Technol.* –1988. –Vol. 22. – P. 131–137.
81. Pandey, K.K. A study of Chemical Structure of Soft and Hardwood and Wood Polymers by FTIR Spectroscopy / K.K. Pandey // *J. Applied Polymers Science*. – 1999. –Vol. 71.–P. 1969–1975.
82. Кузнецов, Б.Н. Оптимизация одностадийных процессов получения микрокристаллической целлюлозы пероксидной делигнификацией древесины в присутствии катализатора TiO_2 / Б.Н. Кузнецов, И.Г. Судакова, О.В. Яценкова, Н.В. Гарынцева, Ф. Ратабоул, Л. Дьякович // *Катализ в промышленности*. –2018. –Т. 3. –С. 80–88.
83. Sebio–Punal, T. Thermo–gravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species / T. Sebio–Punal, S. Naya, J. Lopez–Beceiro, J. Tarrío–Saaverda, R. Artiaga // *J. Therm. Anal. Calorim.* –2012. –Vol. 109. –P. 1163–1167.
84. Шарыпов, В.И. Изучение состава и термических превращений этаноллигнина, выделенного из древесины осины / В.И. Шарыпов, Н.Г. Береговцова, С.В. Барышников, А.В. Мирошникова, Б.Н. Кузнецов // *Журнал СФУ. Химия*. –2016. –Т. 9(3). – С. 296–307.
85. Джилберт, Э.Е. Сульфирование органических соединений // *Москва: Химия*. – 1969. – С. 416.

86. Al-Horani, R.A. Chemical sulfation of small molecules – advances and challenges / R.A. Al-Horani, U.R. Desai // *Tetrahedron*. –2010.–Vol. 66. –P. 2907–2918.
87. Roeges, N.P.G. A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structures // Chichester: John Wiley & Sons. – 1995. – P. 340.
88. Schreiber, K.C. Infrared Spectra of Sulfones and Related Compounds / K.C. Schreiber // *Anal. Chem.* –1949. –Vol. 21. –P. 1168–1172.
89. Zeng, J. Quantification of wheat straw lignin structure by comprehensive HMR analysis / J. Zeng, G.L. Helms, X. Gao, S. Chen // *J. Agric. Food Chem.* –2013. – Vol. 61. –P. 10848–10857.
90. Fulmer, G.R. HMR chemical shifts of trace impurities: common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist / G.R. Fulmer, A.J.M. Miller, N.H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B.M. Stoltz, J.E. Bercaw, K.I. Goldberg // *Organometallics*. –2010. –Vol. 29. –P. 2176–2179.
91. Poursorkhabi, V. Extraction of lignin from a coproduct of the cellulosic ethanol industry and its thermal characterization / V. Poursorkhabi, M. Misra, A.K. Mohanty // *BioRes.* –2013. –Vol. 8. –P. 5083–5101.
92. Cetin, N.S. Use of organosolv lignin in phenol–formaldehyde resins for particleboard production I. Organosolv lignin modified resins / N.S. Cetin, N. Ozmen // *Int. J. Adhes. Adhes.* –2002. –Vol. 22. –P.477–480.
93. Tomani, P. The lignoboost process / P. Tomani // *Cellul. Chem. Technol.* –2010. –Vol. 44. –P. 53–58.
94. Amaral-Labat, G. Tannin-based xerogels with distinctive porous structures / G. Amaral-Labat, L.I. Grischechko, V. Fierro, B.N. Kuznetsov, A. Pizzi, A. Celzard // *Biomass Bioenergy*. –2013. –Vol. 56. –P.437–445.
95. Job, N. Carbon aerogels, cryogels and xerogels: influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials / N. Job, A. They, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J.N. Rouzaud, F. Beguin, J.–P. Pirard // *Carbon*. –2005. –Vol. 43. –P. 2481–2494.

96. Castro, D.C. Mixture design approach on the physical properties of lignin–resorcinol–formaldehyde xerogels / D.C. Castro, G.C. Quintana // *Intern. J. Polym.* –2015. –Vol. 32. –P. 1–11.
97. Chen, F. Preparation and characterization of organic aerogels from a lignin–resorcinol–formaldehyde copolymer / F. Chen, M. Xu, L. Wang, J. Li // *BioResources.* –2011. –Vol. 6. – P. 1262–1272.
98. Mikova, N.M. Polyphenols of wood bark: organic precursors for the production of polymer aerogels / N.M. Mikova, L.I. Grishechko, G.P. Skvortsova, B.N. Kuznetsov // *Russ. J. Bioorganic. Chem.* –2018. –Vol. 44. –P. 845–853.
99. Gregg, S.J., Sing K.S.W. Adsorption: surface area and porosity // London: Academic Press. – 1982.– P. 361.
100. Szczurek, A. The use of tannin to prepare carbon gels. Part II. Carbon cryogels / A. Szczurek, G. Amaral–Labat, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard // *Carbon.* –2011. – Vol. 49. – P. 2785–2794.
101. Stewart, D. Lignin as a base for materials applications: chemistry, application and economics / D. Stewart // *Ind. Crop. Prod.* –2008. –Vol. 27. –P. 202–207.
102. Tejado, A. Physico–chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol–formaldehyde resin synthesis / A. Tejado, C. Pen, J. Labidi, J.M. Echeverria, I. Mondragon // *Bioresour. Technol.* –2007. –Vol. 98. –P. 1655–1663.
103. Lutoshkin, M.A. A spectrophotometric and DFT study of the behavior of 6–bromoquercetin in aqueous solution / M.A. Lutoshkin, A.L. Vladimir, S.V. Baryshnikov, B.N. Kuznetsov // *Chemical Papers.* –2019. –Vol. 73. –P. 1731–1741.
104. Lutoshkin, M.A. Aqueous Complexation of Morin and Its Sulfonate Derivative with Lanthanum(III) and Trivalent Lanthanides / M.A. Lutoshkin, A.I. Petrov, B.N. Kuznetsov, A.S. Kazachenko // *Journal of Solution Chemistry.* –2019–Vol. 48. –P. 676–688.
105. Lutoshkin, M.A. Complexation of rare earth metals by quercetin and quercetin–5′–sulfonic acid in acidic aqueous solution / M.A. Lutoshkin, A.I. Petrov, A.S. Kazachenko, B.N. Kuznetsov, V.A. Levdansky // *Main Group Chemistry.* – 2018– Vol. 17. –P. 17–25.

ПРИЛОЖЕНИЕ А1

Таблица А1. Спектрофотометрические данные для расчета pK_a 6-бромокверцетина

I = 0,1 М				I = 0,5 М				I = 1,0 М			
281 нм		408 нм		281 нм		408 нм		281 нм		408 нм	
pH	A	pH	A	pH	A	pH	A	pH	A	pH	A
3,60	0,549	3,60	0,362	4,00	0,545	4,00	0,376	4,00	0,568	4,00	0,381
4,00	0,559	4,00	0,372	4,60	0,579	4,60	0,396	4,60	0,582	4,60	0,399
4,60	0,599	4,60	0,405	5,00	0,630	5,00	0,422	5,00	0,623	5,00	0,423
5,00	0,659	5,00	0,450	5,20	0,674	5,20	0,442	5,20	0,653	5,20	0,436
5,20	0,695	5,20	0,476	5,40	0,730	5,40	0,471	5,40	0,690	5,40	0,456
5,40	0,785	5,40	0,523	5,60	0,808	5,60	0,508	5,60	0,764	5,60	0,499
5,60	0,893	5,60	0,576	5,80	0,879	5,80	0,564	5,80	0,811	5,80	0,516
5,80	0,966	5,80	0,628	6,00	0,982	6,00	0,620	6,00	0,902	6,00	0,578
6,00	1,082	6,00	0,663	6,20	1,032	6,20	0,644	6,20	0,971	6,20	0,615
6,20	1,135	6,20	0,702	6,40	1,109	6,40	0,685	6,40	1,032	6,40	0,645
6,40	1,190	6,40	0,738	6,60	1,156	6,60	0,714	6,60	1,109	6,60	0,690
6,60	1,219	6,80	0,807	6,80	1,224	6,80	0,768	6,80	1,205	6,80	0,750
6,80	1,270	7,00	0,828	7,00	1,242	7,00	0,797	7,00	1,221	7,00	0,783
7,00	1,273	7,40	0,838	7,60	1,269	7,40	0,846				
7,20	1,293	7,60	0,841			7,60	0,862				
7,40	1,308										
7,60	1,309										

Таблица А2. Спектрофотометрические данные для расчета pK_H 6-бромокверцетина

450 нм		375 нм	
A	log(C(HCl))	A	log(C(HCl))
0,007	-0,282	0,815	-0,282
0,013	0,399	0,809	0,399
0,026	0,621	0,802	0,621
0,059	0,718	0,790	0,718
0,141	0,815	0,770	0,815
0,230	0,864	0,738	0,864
0,312	0,894	0,706	0,894
0,418	0,922	0,668	0,922
0,528	0,949	0,628	0,949
0,633	0,973	0,581	0,973
0,771	0,997	0,544	0,997
0,875	1,019	0,501	1,019
0,962	1,040	0,464	1,040
1,061	1,061	0,441	1,061
1,120	1,095	0,394	1,095

Таблица А3. Спектрофотометрические данные для системы Се(III)-Кверцетин, $\lambda = 412$ нм; $I=1(\text{NaClO}_4)$

рН = 5,2; С(кверцетин)= $5.29 \cdot 10^{-4}$		рН = 5,0; С(кверцетин)= $5.29 \cdot 10^{-4}$		рН = 5,6; С(кверцетин)= $2.65 \cdot 10^{-4}$	
С(Се)	А	С(Се)	А	С(Се)	А
0,001	0,217	0,002	0,315	0,001	0.133
0,002	0,264	0,004	0,411	0,001	0.167
0,003	0,299	0,006	0,486	0,002	0.203
0,004	0,339	0,008	0,539	0,004	0.264
0,006	0,398	0,010	0,581	0,006	0.310
0,008	0,450	0,012	0,618	0,008	0.336
0,010	0,494	0,016	0,682	0,012	0.373
0,012	0,527	0,020	0,724	0,016	0.400
0,016	0,581			0,020	0.414
0,020	0,624				
0,024	0,664				

Таблица А4. Спектрофотометрические данные для системы Nd(III)-кверцетин, рН=5.2, С(Кверцетин) = $5.29 \cdot 10^{-4}$ V, $\lambda = 412$ нм; $I=1(\text{NaClO}_4)$

С(Nd)	А
0,0227	0,352
0,0045	0,466
0,0068	0,562
0,0091	0,601
0,0114	0,638
0,0136	0,657
0,0182	0,718

Таблица А5. Спектрофотометрические данные для системы Tb(III)-кверцетин, рН=5.2, С(Кверцетин) = $5.29 \cdot 10^{-4}$ M, $\lambda = 412$ нм; $I=1(\text{NaClO}_4)$

С(Tb)	А
0,0013	0,434
0,0039	0,688
0,0053	0,760
0,0062	0,798
0,0071	0,837
0,0089	0,884
0,0178	1,021
0,0266	1,083

Таблица А6. Спектрофотометрические данные для системы Yb(III)-кверцетин, рН=5.2, С(Кверцетин) = $5.29 \cdot 10^{-4}$ М, $\lambda = 412$ нм; I=1 М(NaClO₄)

C(Yb)	A
0,00062	0,493
0,00124	0,673
0,00206	0,754
0,00248	0,786
0,00495	0,895
0,00826	0,954
0,01239	0,990
0,01652	1,030

Таблица А7. Спектрофотометрические данные для системы Gd(III)-кверцетин, рН=5.0, С(Кверцетин) = $5.29 \cdot 10^{-4}$ М, $\lambda = 412$ нм; I=1 М(NaClO₄)

C(Gd)	A
0,00087	0,312
0,00219	0,425
0,00437	0,566
0,00655	0,642
0,00874	0,750
0,01311	0,855
0,01748	0,903
0,02185	0,962

Таблица А8. Спектрофотометрические данные для системы La(III)-кверцетин, рН=5.6, С(Кверцетин) = $5.29 \cdot 10^{-4}$ М, $\lambda = 412$ нм; I=1 М(NaClO₄)

C(La)	A
0,00055	0,218
0,0011	0,262
0,0022	0,368
0,0033	0,433
0,0044	0,476
0,0055	0,533
0,0077	0,601
0,0110	0,686

Таблица А9. Спектрофотометрические данные для системы Eu(III)-кверцетин, рН=5.0, С(Кверцетин) = $5.29 \cdot 10^{-4}$ М, $\lambda = 412$ нм; I=1 М(NaClO₄)

C(Eu)	A
0,00066	0,290
0,0011	0,344
0,0022	0,465
0,0033	0,555
0,0044	0,633
0,0055	0,689
0,0077	0,769
0,0110	0,841

Таблица А10. Спектрофотометрические данные для системы Pr(III)-кверцетин, рН=5.0, С(Кверцетин) = $5.29 \cdot 10^{-4}$ М, $\lambda = 412$ нм; I=1 М(NaClO₄)

C(Pr)	A
0,0026	0,322
0,0052	0,419
0,0078	0,498
0,0104	0,551
0,0208	0,696
0,0312	0,758
0,0416	0,781

Таблица А11. Спектрофотометрические данные для системы Sm(III)-кверцетин, рН=5.0, С(Кверцетин) = $5.29 \cdot 10^{-4}$ М, $\lambda = 412$ нм; I=1 М (NaClO₄)

C(Sm)	A
0,001	0,248
0,002	0,332
0,004	0,437
0,006	0,553
0,008	0,598
0,012	0,697
0,016	0,790
0,020	0,817

Таблица А12. Спектрофотометрические данные для системы Er(III)-кверцетин, pH=5.0, C(Кверцетин) = $5.29 \cdot 10^{-4}$ М, $\lambda = 412$ нм; I=1 М(NaClO₄)

C(Er)	A
0,0008	0,355
0,0016	0,526
0,0032	0,68
0,0049	0,787
0,0065	0,855
0,0078	0,914
0,0130	0,978
0,0160	0,997

Таблица А13. Спектрофотометрические данные для системы Dy(III)-кверцетин, C(Кверцетин) = $5.29 \cdot 10^{-4}$ М, $\lambda = 412$ нм; I=1 М(NaClO₄)

pH 5,2; C(Кверцетин)= $5,29 \cdot 10^{-4}$		pH 5,6; C(Кверцетин)= $5,29 \cdot 10^{-4}$		pH 4,8; C(Кверцетин)= $2,65 \cdot 10^{-4}$	
C(Dy)	A(412)	C(Dy)	A	C(Dy)	A
0,0004	0,292	0,0003	0,287	0,0009	0,143
0,0074	0,362	0,0007	0,439	0,0015	0,174
0,0015	0,479	0,0015	0,586	0,0030	0,233
0,0030	0,624	0,0030	0,717	0,0044	0,275
0,0044	0,713	0,0044	0,774	0,0059	0,307
0,0059	0,761	0,0059	0,805	0,0089	0,352
0,0089	0,845	0,0089	0,840	0,0118	0,383
0,0118	0,892	0,0012	0,859	0,0148	0,407
0,0148	0,920	0,0148	0,873		

Таблица А14. Спектрофотометрические данные для системы Tm(III)-кверцетин, pH=5.0, C(Кверцетин) = $5.29 \cdot 10^{-4}$ М, $\lambda = 412$ нм; I=1 М(NaClO₄)

C(Tm)	A
0,0004	0,361
0,0010	0,510
0,0020	0,677
0,0039	0,847
0,0079	1,006
0,0119	1,085
0,0198	1,161

Таблица А15. Спектрофотометрические данные для системы Се(III)-морин
(408 нм)

C(Морин) = $6,64 \cdot 10^{-5}$ М				C(Морин) = $5,85 \cdot 10^{-5}$ М		C(Морин) = $6,64 \cdot 10^{-5}$ М	
рН 2,20		рН 2,60		рН 2,80		рН 3,00	
C(Ce), М	A	C(Ce), М	A	C(Ce), М	A	C(Ce), М	A
0	0,048	0	0,059	0	0,050	0	0,056
0,002	0,149	0,001	0,221	0,0004	0,170	0,0004	0,267
0,004	0,206	0,002	0,326	0,0008	0,256	0,0010	0,433
0,006	0,272	0,003	0,408	0,0016	0,371	0,0018	0,562
0,008	0,32	0,004	0,464	0,0028	0,491	0,0028	0,649
0,012	0,398	0,005	0,505	0,0044	0,566	0,0040	0,726
0,016	0,451	0,006	0,550	0,0064	0,638	0,0060	0,793
0,020	0,491	0,005	0,612	0,0088	0,698	0,0090	0,851
0,030	0,564	0,012	0,698	0,0120	0,754	0,0140	0,912
0,040	0,625	0,016	0,742	0,0160	0,786	0,2000	0,942
		0,020	0,773				

Таблица А16. Спектрофотометрические данные для системы Pr(III)-морин
(408 нм)

C(Морин) = $5,95 \cdot 10^{-5}$ М

рН 2,60		рН 2,80		рН 3,00	
C(Pr), М	A	C(Pr), М	A	C(Pr), М	A
0,0004	0,119	0,0004	0,170	0,0004	0,240
0,0009	0,207	0,0009	0,302	0,0070	0,359
0,0016	0,291	0,0016	0,402	0,0013	0,480
0,0027	0,382	0,0025	0,498	0,0022	0,585
0,0040	0,459	0,0040	0,577	0,0036	0,676
0,0058	0,527	0,0054	0,643	0,0054	0,735
0,0080	0,592	0,0080	0,696	0,0080	0,790
0,0109	0,654	0,0109	0,751	0,0011	0,831
0,0145	0,698	0,0145	0,784	0,0145	0,848

Таблица А17. Спектрофотометрические данные для системы Nd(III)-морин
(408 нм)

C(Морин) = 6,87·10 ⁻⁵ М		C(Морин)=5,95·10 ⁻⁵ М					
рН 2,40		рН 2,60		рН 2,80		рН 3,00	
C(Nd), М	A	C(Nd), М	A	C(Nd), М	A	C(Nd), М	A
0,0006	0,144	0,0004	0,135	0,0002	0,157	0,0003	0,265
0,0013	0,239	0,0010	0,240	0,0006	0,259	0,0006	0,375
0,0023	0,327	0,0017	0,333	0,0011	0,394	0,0011	0,489
0,0034	0,412	0,0029	0,433	0,0019	0,485	0,0017	0,581
0,0050	0,490	0,0042	0,508	0,0029	0,566	0,0027	0,660
0,0069	0,565	0,0061	0,581	0,0042	0,641	0,0042	0,731
0,0096	0,642	0,0084	0,637	0,0061	0,697	0,0061	0,787
0,0122	0,690	0,0115	0,691	0,0084	0,752	0,0084	0,820
0,0153	0,734	0,0153	0,732	0,0115	0,790	0,0115	0,846
				0,0153	0,822		

Таблица А18. Спектрофотометрические данные для системы Sm(III)-морин
(408 нм), рН = 2,60

C(Morein) = 5,85·10 ⁻⁵ М		C(Morein) = 6,64·10 ⁻⁵ М	
C(Sm), М	A	C(Eu), М	A
0,001	0,330	0,001	0,295
0,002	0,467	0,002	0,415
0,003	0,560	0,003	0,507
0,004	0,624	0,004	0,578
0,006	0,705	0,006	0,643
0,008	0,767	0,008	0,692
0,012	0,839	0,012	0,769
0,020	0,904	0,018	0,790
		0,020	0,813

Таблица А19. Спектрофотометрические данные для системы Gd(III)-морин
(408 нм)

C(Морин)= $5,95 \cdot 10^{-5}$ М		C(Морин)= $5,85 \cdot 10^{-5}$ М		C(Морин)= $5,95 \cdot 10^{-5}$ М			
рН 2,40		рН 2,60		рН 2,80		рН 3,00	
C(Gd), М	A	C(Gd), М	A	C(Gd), М	A	C(Gd), М	A
0,0005	0,201	0,0002	0,165	0,0002	0,228	0,0001	0,234
0,0011	0,326	0,0004	0,249	0,0004	0,343	0,0002	0,340
0,0018	0,427	0,0007	0,327	0,0006	0,455	0,0004	0,475
0,0027	0,517	0,0011	0,421	0,0010	0,572	0,0006	0,587
0,0040	0,595	0,0020	0,541	0,0016	0,668	0,0010	0,689
0,0058	0,675	0,0033	0,653	0,0025	0,752	0,0016	0,765
0,0079	0,731	0,0048	0,724	0,0040	0,817	0,0025	0,831
0,0108	0,781	0,0066	0,785	0,0072	0,851	0,0041	0,889
		0,0087	0,820			0,0054	0,908
		0,0131	0,870				

Таблица А20. Спектрофотометрические данные для системы Dy(III)-морин
(408 нм)

C(Морин) = $8,35 \cdot 10^{-5}$ М				C(Морин) = $5,85 \cdot 10^{-5}$ М			
рН 2,20		рН 2,60		рН 2,80		рН 3,00	
C(Dy), М	A	C(Dy), М	A	C(Dy), М	A	C(Dy), М	A
0,001	0,216	0,0002	0,185	0,0002	0,202	0,0002	0,286
0,002	0,335	0,0004	0,288	0,0004	0,291	0,0004	0,407
0,003	0,426	0,0006	0,356	0,0006	0,375	0,0006	0,490
0,004	0,497	0,0010	0,501	0,0010	0,478	0,0008	0,546
0,006	0,606	0,0018	0,661	0,0018	0,608	0,0012	0,641
0,009	0,720	0,0030	0,806	0,0030	0,709	0,0020	0,732
0,012	0,826	0,0045	0,933	0,0045	0,779	0,0030	0,796
0,016	0,898	0,0061	1,005	0,0061	0,818	0,0045	0,841
0,200	0,956	0,0081	1,078	0,0098	0,880	0,0061	0,879
		0,0142	1,182	0,0137	0,904	0,0081	0,898
		0,0203	1,251			0,0101	0,923

Таблица А21. Спектрофотометрические данные для системы
Ть,Уь,Тм,Ег(III)-морин (408 нм), С(Морин) = $5,95 \cdot 10^{-5}$ М

рН 2,20		рН 2,80					
С(Ть), М	А	С(Уь), М	А	С(Тм), М	А	С(Ег), М	А
0,002	0,238	0,0002	0,268	0,0001	0,201	0,0002	0,196
0,004	0,354	0,0004	0,383	0,0003	0,316	0,0003	0,295
0,007	0,428	0,0007	0,488	0,0005	0,408	0,0005	0,382
0,010	0,505	0,0010	0,580	0,0008	0,506	0,0008	0,486
0,014	0,587	0,0017	0,679	0,0013	0,616	0,0015	0,615
0,020	0,639	0,0027	0,772	0,0020	0,706	0,0024	0,711
0,027	0,700	0,0041	0,834	0,0030	0,774	0,0036	0,785
0,036	0,746	0,0062	0,885	0,0044	0,836	0,0049	0,828
		0,0083	0,913	0,0060	0,871	0,0065	0,865

Таблица А22. Спектрофотометрические данные для системы Lu, La(III)-
морин (408 нм)

С(Морин) = $5.95 \cdot 10^{-5}$ М

рН 2,40		рН 2,80	
С(Lu), М	А	С(La), М	А
0,0004	0,165	0,0003	0,140
0,0008	0,239	0,0006	0,210
0,0013	0,301	0,0008	0,269
0,0021	0,375	0,0012	0,331
0,0031	0,439	0,0017	0,391
0,0047	0,507	0,0022	0,441
0,0063	0,551	0,0034	0,527
0,0083	0,602	0,0045	0,576
0,0104	0,637		