

КОМПОНЕНТЫ ДРЕВЕСИНЫ КАК ИСТОЧНИКИ ПЕНТОЗАНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛЕЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ПРОДУКТОВ И РЕАГЕНТОВ

И.А. Четвертнева, О.Х. Каримов, Г.А. Тептерева, Э.Р. Бабаев, Н.С. Тивас, Э.М. Мовсумзаде

Ирина Амировна Четвертнева

ООО «Сервисный Центр СБМ», Университетский просп., 12, Москва, Российская Федерация, 119330

E-mail: chetvertneva@ufa.scsbm.ru

Олег Хасанович Каримов

Кафедра общей химической технологии, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450062

E-mail: karimov.oleg@gmail.com

Галина Алексеевна Тептерева*, Наталия Сергеевна Тивас, Эльдар Мирсамедович Мовсумзаде

Кафедра общей, аналитической и прикладной химии, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450062

E-mail: teptereva.tga@yandex.ru*, tivas.n.s@gmail.com, eldarmm@yahoo.com

Эльбей Расимович Бабаев

Институт химии присадок им. академика А.М. Кулиева НАН Азербайджана, Бейюкшорское шоссе, 2062-й квартал, Баку, Азербайджанская Республика, AZ1029

E-mail: elbeibabaev@yahoo.de

В работе рассмотрены основные компоненты и продукты переработки древесины, отходов сельхозугодий, отходов целлюлозно-бумажной промышленности и квалифицированы как источники пентозансодержащего ресурсозобновляемого отечественного сырья. В статье подробно отмечены структурные компоненты древесины, как природного полимера, в составе которого присутствуют ароматическая и углеводная части. Отмечено, что указанные полимеры перспективны как исходные сырьевые компоненты для получения полезных продуктов химии. Рассмотрена роль лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз в оформлении механических и структурных свойств древесины. Показаны особенности химических превращений мономерного ароматического звена лигносульфоната – фенилпропановой единицы в процессах делигнификации древесины, основные химические реакции делигнификации древесного сырья в условиях сульфитной и нейтрально-сульфитной варок. Предложена методика количественного определения моносахаридов в составе углеводной части сульфированных производных лигнина – лигносульфонатов методом тонкослойной хроматографии. Показаны схемы основных химических реакций синтеза продуктов на основе фурана, тетрагидрофурана и хлорпроизводных фурана и некоторых соединений на их основе из пентозансодержащего сырья. Представлены результаты сравнительных исследований антибактериальной активности реагентов на основе фуранпроизводных пентоз, полученных из углеводной части нейтрально-сульфитных лигносульфонатов. В статье рассмотрены особенности реакций сульфирования мономерного звена лигнина в зависимости от pH среды: кислой, нейтральной и щелочной. Выделены такие три основные реакции, одновременно происходящие с лигнином в процессе делигнификации древесины при сульфитной варке, как реакция сульфирования, реакция гидролитической деструкции, реакция конденсации. Показано, что в составе лигнин-гемицеллюлозной матрицы присутствуют три вида взаимосвязанных сетчатых структур: самого лигнина; сетки ковалентных связей лигнина с гемицеллюлозами и сетки, структура которой получена за счет водородной связи между и сил физического взаимодействия лигнина и гемицеллюлоз. В статье показана перспективная возможность расширения области применения инактивных и маловостребованных нейтрально-сульфитных

И.А. Четвертнева и др.

лигносульфонатов, возможность их фракционирования с получением новых соединений, обладающих повышенными бактерицидными и дубящими свойствами. Изучена их сравнительная способность по отношению к известному реагенту-бактерициду гексаметилентерамину и установлена сопоставимость их воздействия на устойчивость буровых систем к бактериальной агрессии.

Ключевые слова: нейтральные лигносульфонаты, полисахариды, лигнин, пентотзансодержащее сырье, фурфурол, фураны

WOOD COMPONENTS AS SOURCES OF PENTO-CONTAINING RAW MATERIALS FOR SYNTHESIS OF USEFUL COMPOUNDS, PRODUCTS AND REAGENTS

I.A. Chetvertneva, O.Kh. Karimov, G.A. Teptereva, E.R. Babaev, N.S. Tivas, E.M. Movsumzade

Irina A. Chetvertneva

Service Center SBM LLC, Universitetskiy ave., 12, Moscow, 119330, Russia
E-mail: chetvertneva@ufa.scsbm.ru

Oleg Kh. Karimov

Department of Physical Chemistry, MIREA – Russian Technological University, Vernadsky ave., 86, Moscow, 119571, Russia
E-mail: karimov.oleg@gmail.com

Galina A. Teptereva*, Natalia S. Tivas, Eldar M. Movsumzade

Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technical University, Kosmonavtov st., 1, Ufa, 450062, Russia
E-mail: teptereva.tga@yandex.ru*, tivas.n.s@gmail.com, eldarmm@yahoo.com

Elbay R. Babayev

Academician A.M. Guliyev Institute of Chemistry of Additives, NAS of Azerbaijan, Beyukshor Highway, Block 2062, Baku, AZ 1029, Republic of Azerbaijan
E-mail: elbeibabaev@yahoo.de

The paper considers the main components and products of wood processing, agricultural waste, pulp and paper industry waste and qualifies them as sources of pentose-containing resource-renewable domestic raw materials. The article describes in detail the structural components of wood as a natural polymer, which contains aromatic and carbohydrate parts. It is noted that these polymers are promising as raw materials for the production of useful chemical products. The role of lignin, cellulose and hemicellulose in the design of mechanical and structural properties of wood is considered. The article considers the features of the sulfonation reactions of the lignin monomer unit depending on the pH of the medium: acidic, neutral and alkaline. There are three main reactions that occur simultaneously with lignin in the process of wood delignification during sulfite cooking, such as the sulfonation reaction, the hydrolytic destruction reaction, and the condensation reaction. It is shown that the lignin-hemicellulose matrix contains three types of interconnected mesh structures: the lignin itself; a network of covalent bonds of lignin with hemicelluloses, and a network whose structure is obtained due to the hydrogen bond and the forces of the physical interaction of lignin and hemicelluloses. The features of chemical transformations of the monomeric aromatic link of lignosulfonate – phenylpropane unit in the processes of wood delignification, the main chemical reactions of wood raw material delignification under the conditions of sulfite and neutral-sulfite brews are shown. The method of quantitative determination of monosaccharides in the composition of the carbohydrate part is proposed.

Key words: neutral lignosulfonates, polysaccharides, lignin, pentotzan-containing raw materials, furfural, furans

Для цитирования:

Четвертнева И.А., Каримов О.Х., Тептерева Г.А., Бабаев Э.Р., Тивас Н.С., Мовсумзаде Э.М. Компоненты древесины как источники пентозансодержащего сырья для синтеза полезных соединений, продуктов и реагентов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 3. С. 107–115

For citation:

Chetvertneva I.A., Karimov O.Kh., Teptereva G.A., Babaev E.R., Tivas N.S., Movsumzade E.M. Wood components as sources of pento-containing raw materials for synthesis of useful compounds, products and reagents. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech]. 2021. V. 64. N 3. P. 107–115

Основу древесины составляет несколько компонентов – лигнин, целлюлоза, гемицеллюлоза и экстрактивные вещества (рис. 1).

Лигнин – это природный трехмерный сетчатый полимер, функционально являющийся клеем, удерживающим целлюлозу (клетчатку) внутри своей структуры. Лигнин составляет основу древесины и придает ей механическую прочность. Лигнин на сегодняшний день не имеет формулы, точно отражающей его строение. Известны формулы К. Фрейденберга и Ф. Браунса [1]. Мономерной единицей лигнина является конифероловый спирт. На этом основан термин фенолпропановая единица (ФПЕ). В разных сортах древесины присутствуют и другие п – коричные спирты [1].

Древесина хвойных пород содержит 27–30% лигнина, состоящего, в основном, из кониферолового спирта, в лиственных породах содержание лигнина несколько ниже – 18–24%, и состоит он из кониферолового и синапового спиртов, кумаровый спирт характерен наряду с конифероловым и синаповым для лигнина злаков [1, 2].

Химическая сущность указанных различий находится в содержании метоксильных групп в различных породах древесины и злаков. Содержание гидроксильных групп в лигнине меньше, по сравнению с суммарным содержанием углеродсодержащих групп (табл. 1).

Способность лигнина к образованию комплексных (хелатных) соединений формируется за

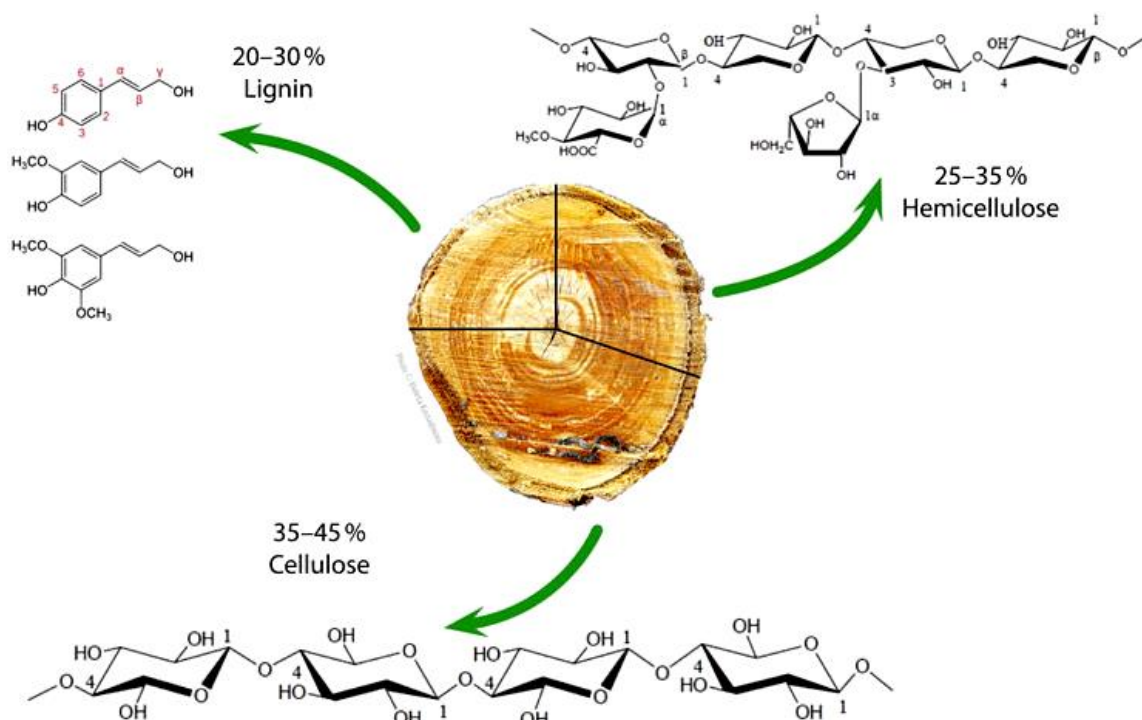


Рис. 1. Структурные формулы и процентный состав главных компонентов древесины

Fig. 1. Structural formulas and percentage of main components of wood

счет присутствующих в макромолекуле гидроксильных (ОН-групп) и простых эфирных связей (–O–) [1–3].

Отдельно от целлюлозы лигнин в природе не встречается. Выделить лигнин можно как спосо-

бом экстракции (метод Бьоркмана), так и способом делигнификации [3, 4]. При делигнификации проводится сульфитная варка подготовленного древесинного сырья. Известны несколько технологий варок [5].

Таблица 1

Содержание основных функциональных групп в лигнине

Table 1. Content of the main functional groups in lignin

Функциональные группы	Содержание, % масс.
Фенольные гидроксильные (-ОН)	5,62-6,93
Общие гидроксильные (-ОН)	10,01-10,85
Карбонильные (-CO)	4,12-7,50
Метоксильные (-OCH ₃)	12,60-13,60
Карбоксильные (-COOH)	2,35-3,82

Отдельно стоит задача отделения углеводной части древесины. В этом случае эффективной является кислотная обработка древесины, в основе которой находится способность полисахаридов гemicеллюлоз древесины гидролизываться под дей-

ствием минеральных кислот до простых сахаров (моносахаридов). Лигнин при этом не разлагается.

Таким образом, методы выделения лигнина делятся на три большие группы:

- с растворением полимерной структуры лигнина в органическом растворителе – экстракция;
- с растворением лигнина и отделением его от целлюлозы – делигнификация или варка;
- с растворением углеводной части древесного сырья в минеральных кислотах и отделением лигнина как нерастворившегося остатка – кислотная обработка.

Особенно распространен способ делигнификации (варки) древесины (табл. 2).

Таблица 2

Основные одноступенчатые способы сульфитной варки

Table 2. The main one-stage methods of sulfite cooking

Способ варки	pH	Активный реагент	Особенности варки
Кислая сульфитная	-	SO ₂ , H ₂ SO ₃	Проводится в водном растворе SO ₂ без основания
Классическая сульфитная	1,5-3	H ₂ SO ₃ , HSO ₃ ⁻	Na ⁺ , Ca ²⁺ , NH ₄ ⁺
Сульфитная (бисульфитная)	4-5	HSO ₃ ⁻	Na ⁺ , NH ₄ ⁺
Нейтрально-сульфитная (моноссульфитная)	7-8	SO ₃ ²⁻ , частично HSO ₃ ⁻	Na ⁺ , NH ₄ ⁺ отсутствует SO ₂
Щелочно-сульфитная	9-13	Na ₂ SO ₃ , NaOH	Избыток щелочи

Сульфорирующими агентами являются сернистая кислота, существующая в водном растворе в виде гидратированного диоксида серы SO₂·H₂O, или условно H₂SO₃ и ее соли, которые имеют большую степень диссоциации [5].

Известны три основные реакции, одновременно происходящие с лигнином при в процессе делигнификации древесины при сульфитной варке:

- реакция сульфирования;
- реакция гидролитической деструкции;
- реакция конденсации.

Но механизм сульфирования лигнина на сегодня во многом до конца не установлен и является гипотетическим. Например, считается, что в группировках бензильного спирта сульфогруппа встает на место бензильного спиртового гидроксила [6].

Однако, существует и другое мнение, основанное на том, что наибольшей реакционной способностью обладает β-положение (рис. 2) [6, 7].

Реакции сульфирования лигнина в кислой и нейтральной средах позволяют дифференцировать сульфорирующие группы по реакционной способности. Приняты два типа: тип А и тип В.

Для групп типа В характерно сульфирование при pH больше 3,5. Группы типа В практически не реагируют с сульфитным варочным раствором. Сульфирование их требует около 0,7 атома серы (S) на одну ФПЕ (фенилпропановую единицу).

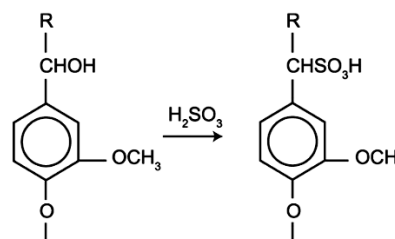


Рис. 2. Сульфирование лигнина с образованием карб-катиона с последующим присоединением внешнего нуклеофильного агента (-SO₃H)

Fig. 2. Sulfonation of lignin with the formation of a carb-cation followed by the addition of an external nucleophilic agent (-SO₃H)

Группы типа А способны к сульфированию при любом pH, для этого достаточно только 0,3 атома серы (S) на одну ФПЕ (фенилпропановую единицу) лигнина. Особенностью при pH ≤ 3,5 является предпочтительность групп типа А к реакции с фенолами, чем к реакции сульфирования. Также

группы типа А легко конденсируются с фенольными экстрактивными веществами древесины, и это является препятствием для кислой сульфитной варки хвойной древесины, имеющей высокое содержание смолистых веществ.

Однако, поскольку некоторая часть групп А сульфируется в слабощелочной и нейтральной средах с разной скоростью, их можно дифференцировать на группы Х (группировками бензильного спирта или эфира бензильного спирта со свободным гидроксильным в *n*-положении) и группы Z (группировками бензильного спирта с этерифицированным фенольным гидроксильным). Количественное содержание Х и Z примерно одинаково и составляет 0,15 группы А (рис. 3) [8, 9].

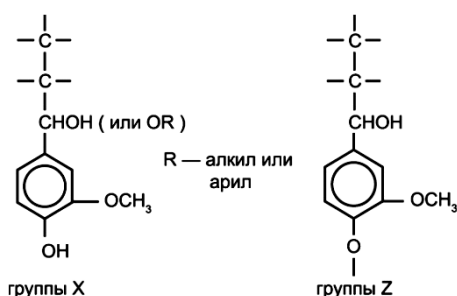


Рис. 3. Виды сульфатируемых групп Х и Z (по Хегглюнду и Эрдтману)

Fig. 3. Types of sulfonating groups X and Z (according to Hegglund and Erdtman)

Для групп Х и Z при сульфировании лигнина в кислой среде характерно образование промежуточного иона карбония (рис. 4).

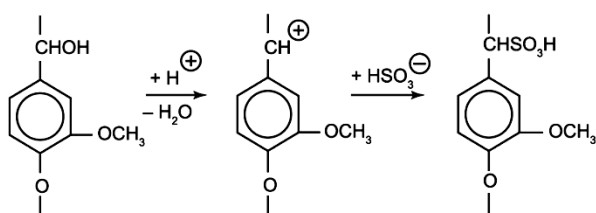


Рис. 4. Сульфирование лигнина в кислой среде
Fig. 4. Sulfonation of lignin in an acidic medium

Сульфирование в нейтральной и щелочной средах (моносльфитная варка) группы Х (группировки *n*-оксибензильного спирта (или его эфира)) идет через образование промежуточного хинонметида (рис. 5) [9, 10].

Именно способ делигнификации определяет во многом значительные как в составе, так и соотношении функциональных групп продукта сульфирования лигнина-лигносульфоната.

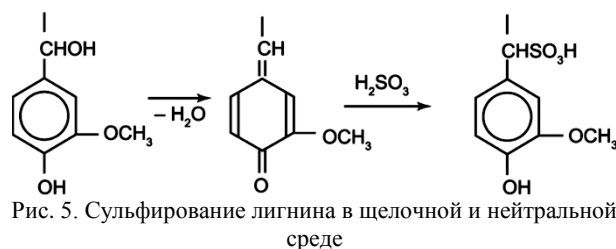


Рис. 5. Сульфирование лигнина в щелочной и нейтральной среде

Fig. 5. Sulfonation of lignin in alkaline and neutral media

В средах нейтральной и щелочной, сольво-литическая деструкция также идет одновременно с сульфированием, но возможна только в фенольных единицах через промежуточный хинонметид. Хи-нонметид далее взаимодействует с нуклеофильными сульфатирующими реагентами. Затем происходит с образованием двойной связи за счет отщепления воды и, в результате, степень делигнификации оказывается незначительной. Используется нейтрально-сульфитная варка только для получения полуцеллюлозы.

Наличием ароматических кислот обуславливается сильное ингибирующее действие нейтральных щелоков во многих биохимических процессах. По данным Майера именно при нейтрально-сульфитной варке лучше всего сохранялся ксилан, что также явилось отличительной чертой нейтральных лигносульфонатов.

В составе лигнин-гемицеллюлозной матрицы присутствуют три вида взаимосвязанных сетчатых структур: самого лигнина; сетки ковалентных связей лигнина с гемицеллюлозами и сетки, структура которой получена за счет водородной связи и межмолекулярного взаимодействия (сил Ван дер-Ваальса) лигнина и гемицеллюлоз. Гемицеллюлозы углеводной части лигнина при этом играют роль совместителей за счет образования переходного слоя на поверхности элементарных фибрилл целлюлозы и ее ограниченной термодинамической совместимости с лигнином [11, 12].

По сути, древесина – это полимерная композиция, механическую прочность которой придают зацепления сегментов макромолекул лигнина и гемицеллюлоз как между собой, так и с целлюлозой (рис.6) [14].

Кроме тесной механической связи между лигнином и гемицеллюлозами существуют три основных типа ковалентных связей лигнина с гемицеллюлозами (нецеллюлозными полисахаридами) [15]:

1. Сложноэфирная связь между пропановыми цепочками мономерного звена лигнина с углеводной частью макромолекулы лигнина, а именно со звеньями D-галактуроновой кислоты в полиуронидах (пектиновых веществах) и D-глюкуроновой

кислоты в ксиланах. Такая связь образуется как результат нуклеофильного присоединения карбоксильных групп к промежуточным хинонметидным структурам, что характерно для древесины лиственных пород, богатых глюкуроноксиланами. Сложноэфирные связи гидролизуются в кислой и щелочной средах.

2. Простая эфирная связь (бензилэфирная связь) между звеньями моносахаридов в главных цепях: D-ксилозы в ксиланах и D-маннозы в маннанах; в пектиновых веществах L-арабинофуранозы арабиноглюкуроноксиланов и арабинанов, D-галактопиранозы галактоглюкоманнанов и галактанов. Простая эфирная связь расщепляется только в фенольных единицах при повышенной температуре и в щелочной среде.

3. Фенилгликозидная связь с редуцирующими концевыми звеньями в макромолекулах нецеллюлозных полисахаридов (гемицеллюлоз). Механизм таких связей пока не установлен.

Кроме трех основных типов лигнин-углеводных связей возможно существование других связей между лигнином и гемицеллюлозами, различных по устойчивости: простых эфирных и углерод-углеродных.

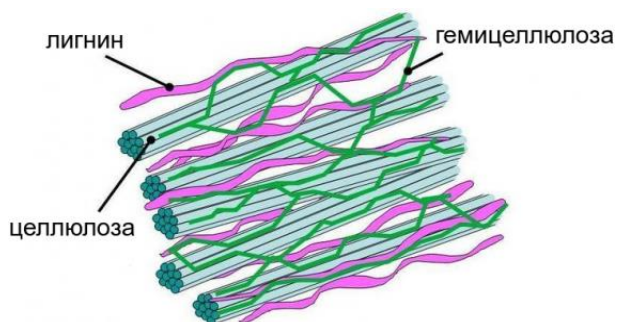


Рис. 6. Схема соединения компонентов древесины
Fig. 6. Connection diagram of wood components

В природе постоянно происходит гидролиз гемицеллюлоз, называемый ферментативным гидролизом с образованием продуктов, пригодных для обеспечения процессов жизнеобеспечения различных форм живых организмов от микроорганизмов до высших форм. Применение гемицеллюлоз на сегодня весьма ограничено, причиной чего является сложность процесса их выделения в чистом виде. В основном, гемицеллюлозы используются в составе волокнистых полуфабрикатов, технических целлюлоз или при получении материалов из них:

- получение моносахаридов, фурфурола, ксилита, глицерина, этиленгликоля и др. [16, 17];
- переработка механохимическая с исполь-

зованием гемицеллюлоз и продуктов их частичного гидролиза как связующих материалов в производстве пластических и древесностружечных плит;

- переработка культурами грибов и термофильных бактерий (гумификация) отходов лесопиления и деревообработки;
- получение кормовой патоки с целью повышения питательности грубых растительных кормов;
- композиционное выделение совместно целлюлоз и полуцеллюл с выходом волокнистого материала до 85% от объема древесной массы [9, 10].

При нейтрально-сульфитной варке гемицеллюлозы почти полностью остаются в составе сульфитного щелока как полисахариды. В этом существенное отличие углеводной части лигносульфонатов сульфитного и нейтрального сульфитного способа варки древесного сырья. Гемицеллюлозы древесины при сульфитной варке практически полностью переходят в состав целлюлозного продукта в виде моносахаридов.

В работе нами исследован состав полисахаридов гемицеллюлоз углеводной части нейтральных лигносульфонатов методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на хроматографических пластинках Silufol UV по следующей методике:

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Проба лигносульфоната (ЛСТ) подвергалась интенсивному перемешиванию и квартованию.
2. Навеска массой 1 г, взятой с точностью до 0,001, помещали в коническую колбу на 250 мл. Мерным стаканчиком на 100 мл добавляли 50 мл воды и доводили объем раствором NaOH (0,01 М) до pH 8,0-8,2.
3. Проводилась экстракция моносахаридов в водно-органической среде. В качестве экстрагента применялся этилацетат.
4. После отстаивания в течение 15 мин проба разделялась на верхний органический и нижний водный слои, которые количественно перенесли в делительную воронку на 250 мл.
5. После дополнительного отстаивания отбирали нижний водный слой, откуда микрошприцом вносили на стартовую линию пластинки Silufol UV, предварительно очищенной в хроматографической камере восходящим слоем элюента до финишной линии. Состав элюента: уксусная кислота, этиловый спирт, соляная кислота, вода в соотношении 10/10/5, соответственно.
6. Рядом вносились пробы фармакопейных образцов квалификации «х.ч.» препаратов ксилозы, рамнозы, арабинозы. Расстояние между вколами составляли не менее 5 см.

7. Высушенную пластинку с внесенными пробами препаратов снова помещали в хроматографическую камеру.

8. Хроматографирование заканчивалось по достижении элюентом финишной линии.

9. Пластинку вынимали, высушивали в потоке горячего воздуха температурой 105 °С, затем проводили детектирование в камере, наполненной парами J₂.

10. Моносахариды проявлялись в виде пятен сине-черной окраски, их идентификация проводилась по отношению к стандартным образцам. Дополнительные пятна были идентифицированы по величине коэффициента подвижности R_f [18].

Экспериментально обнаружено наличие в составе нейтрального лигносульфоната таких моносахаридов как ксилоза, арабиноза, глюкоза, манноза. Их содержание было определено СФ-методом после количественного перенесения пятна моносахарида этиловым спиртом в мерную колбу на 25 мл и разбавлением водой до метки (рис 7).

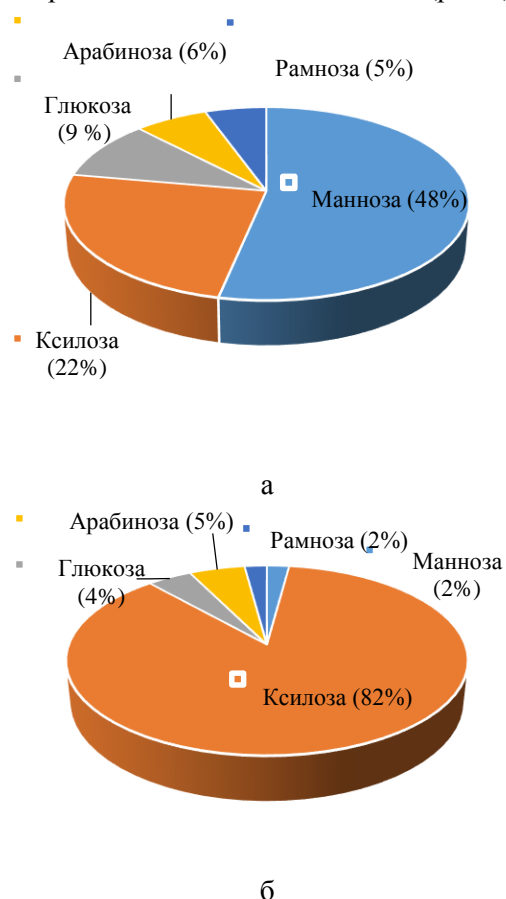


Рис. 7. Состав моносахаридов углеводной части лигносульфонатов, полученных сульфитной (а), нейтрально-сульфитной варкой (б)

Fig. 7. Composition of monosaccharides of the carbohydrate part of lignosulfonates obtained by sulfite (a), neutral-sulfite cooking (b)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Важным является обнаружение в составе углеводной части нейтральных лигносульфонатов значительного количества моносахаридов класса пентозанов – ксилозы (C₅H₁₀O₅), что дает основание считать нейтральные лигносульфонаты перспективным пентозансодержащим сырьем.

Характерной общей реакцией на пентозы, причем альдегидной формы, является реакция получения фурфуrolа (фурфураль, 2-фуранкарбальдегид) при нагревании до 160 °С с разбавленной соляной или серной кислотой, отщеплением трех молекул воды и образованием пятичленного кольца реакцией конверсии пентозанов через стадию фурфуrolа до фурана [19-21]. Фуран, который является продуктом декарбонилирования фурфуrolа и также получается гидролизом пентозанов, которые при нагревании легко дегидратируются и декарбоксилируются с образованием сначала фурфуrolа, который затем декарбонилируется в фуран (рис. 8).

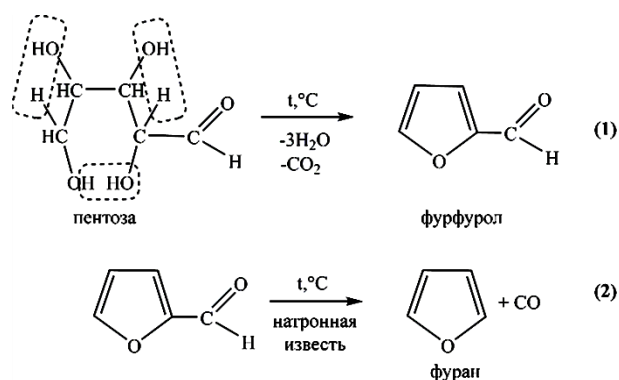


Рис. 8. Схема конверсии пентозанов через стадию фурфуrolа до фурана

Fig. 8. Scheme of the conversion of pentosans through the furfural stage to furan

Последующими исследованиями установлено, что продукты, полученные перегонкой пентозансодержащей фракцией, обладают выраженным положительным воздействием на устойчивость буровых систем к бактериальной агрессии. На этой основе нами получен реагент ЛДФР, антимикробные и фунгицидные свойства которого оказались сопоставимы к известным антимикробным реагентом гексаметилентетраамином (уротропином) (табл. 3).

Видно, что сопоставление воздействия реагента ЛДФР на основе фурановых продуктов нейтрального лигносульфоната сопоставимо с действием известного бактерицидного препарата гексаметилентетраамин (ГМТА).

Таким образом, в работе предложена методика количественного определения моносахаридов в составе углеводной части лимгносульфонатов. Выявлено, что маловостребованные на сегодня

нейтральные лигносульфонаты являются источником пентозансодержащего сырья. Обоснована возможность получения ценных отечественных реагентов для нефтедобычи (ЛДФР) на основе продуктов переработки компонентов древесины.

Таблица 3

Эффективность подавления бактериальной агрессии различными реагентами
Table 3. Efficiency of suppression of bacterial aggression by various reagents

№№	Состав раствора	Показатели раствора								
		ρ , г/см ³ g/cm ³	УВ, с UV, s	ПФ см ³ PF см ³	ПФ (92 ⁰ С) см ³ PF см ³	СНС, Па		$\eta_{пл}$, мПа·с	τ_0 , дПа	рН
						1 мин/1 min	10 мин/ 10 min			
1	Исходный	1,53	28	24	29	13,0	18,4	23	32	9
2	№1 + 0,75% КМЦ №1 + 0,75% СМС	1,53	44	6,0	14	17,1	26,3	36	39	9
3	№2 + 0,3% бактерицида ГМТА	1,53	49	6,5	7,5	14,5	16,6	38	40	9
6	№2+0,3% ТГФ	1,53	51	6,5	7,2	12,6	15,3	36	42	9

ЛИТЕРАТУРА

1. Форс К.В., Фремер К.Е. Химия лигнинов. М.: Мир. 1985. 242 с.
2. Каримов О.Х., Тептерева Г.А., Исмаков Р.А., Четвертнева И.А. Продукты переработки древесины как альтернатива углеводородам нефти. *Нефтегазохимия*. 2019. № 3. С. 35-40.
3. Хабаров Ю.Г., Вешняков В.А., Кузяков Н.Ю. Получение и применение комплексов лигносульфоновых кислот с катионами железа. *Изв. вузов. Лесной журн.* 2019. № 5. С. 167-188. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.5.167.
4. Тептерева Г.А., Шавшукова С.Ю., Конесев В.Г., Исмаков Р.А. Функциональный анализ применяемых в буровой технологии лигносульфонатов. Уфа: Нефтегазовое дело. 2017. 92 с.
5. Николенко Я.М., Опра Д.П., Цветников А.К., Соколов А.А., Зиятдинов А.М., Гнеденков С.В. Лигнин, его графитизированные и фторированные производные: перспективы применения в качестве активных компонентов литиевых источников тока. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 92-98. DOI: 10.6060/tcct.20165909.15y.
6. Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Сульман Э.М., Шкилева И.П., Бурматова О.С. Изучение способа переработки целлюлозного и лигнинсодержащего сырья с применением целлюлозолитических ферментов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 1. С. 78-83. DOI: 10.6060/tcct.20186101.5454.
7. Чудаков, М.И., Кипичева Л.М., Иванова М.Б. Поверхностно-активные свойства модифицированных лигносульфонатов. *Хим. переработка древесины*. 1977. № 2. С. 18-20.
8. Завадский А.Е., Стокозенко В.Г., Морыганов А.П., Ларин И.Я. Анализ структурных изменений целлюлозной составляющей в процессе элементаризации волокон льна. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 6. С. 102-108. DOI: 10.6060/tcct.2017606.5437.

REFERENCES

1. Fors K.V., Framer K.E. Chemistry of lignins, M.: Mir. 1985. 242 p. (in Russian).
2. Karimov O.Kh., Teptereva G.A., Ismakov R.A., Chetvertneva I.A. Wood processing products as an alternative to petroleum hydrocarbons. *Neftegazokhimiya*. 2019. N 3. P. 35-40 (in Russian).
3. Khabarov Yu.G., Veshnyakov V.A., Kuzyakov N.Yu. Production and application of lignosulfonic acid complexes with iron cations. *Izv. vuzov. Lesnoy zhurn.* 2019. N 5. P. 167-188 (in Russian). DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.5.167.
4. Teptereva G.A., Shavshukova S.Yu., Konesev V.G., Ismakov R.A. Functional analysis of lignosulfonates used in drilling technology. Ufa.: Neftegazovoe delo. 2017. 92 p. (in Russian).
5. Nikolenko Ya.M., Opra D.P., Tsvetnikov A.K., Sokolov A.A., Ziyatdinov A.M., Gnedenkov S.V. Lignin, its graphitized and fluorinated derivatives: prospects of application as active components of lithium current sources. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [ChemChemTech]*. 2018. V. 59. N 9. P. 92-98 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20165909.15y.
6. Lakina N.V., Doluda V.Yu., Sulman E.M., Shkileva I.P., Burmatova O.S. Study of the method of processing cellulose and lignin-containing raw materials using cellulolytic enzymes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [ChemChemTech]*. 2018. V. 61. N 1. P. 78-83 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20186101.5454.
7. Chudakov M.I., Kipicheva L.M., Ivanova M.B. Surface-active properties of modified lignosulfonates. *Khim. Pererab. Drevesiny*. 1977. - No. 2.-pp. 18-20 (in Russian).
8. Zavadsky A.E., Stokozenko V.G., Moryganov A.P., Larin I.Ya. Analysis of structural changes in the cellulose component in the process of elementarization of flax fibers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [ChemChemTech]*. 2017. V. 60. N 6. P. 102-108 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017606.5437.

9. **Готтлиб Е.М., Нгуен Т.Л., Милославский Д.Г., Ахмедьянова Р.А.** Эпоксидированные масла каучукового дерева и сои как эффективные модификаторы эпоксидных полимеров. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 9. С. 79-85. DOI: 10.6060/ivkkt.20196209.5950.
10. **Голубев А.Е., Нешитова А.Н., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А.** реологические свойства растворов пластифицированного диацетата целлюлозы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 2. С. 46-51. DOI: 10.6060/tcct.20165902.5303.
11. **Мовсумзаде Э.М., Алиев Г.Р., Караханов Р.А., Бирюкова Д.А.** Важный продукт народного хозяйства. Баку: Знание. 1986. 54 с.
12. **Мовсумзаде Э.М., Алиев С.Г., Гатами И.Г., Коновальчуков А.Г., Алиев Г.Р.** Взаимодействие 2,3-дихлортетрагидрофурана с диолами и глицидиловыми эфирами диолов. *Орг. химия*. 1990. Т. 26. Вып. 6. С. 1335-1339. DOI: 10.1002/chin.199047101.
13. **Каримов О.Х., Колчина Г.И., Тептерева Г.А., Мовсумзаде Э.М., Четвертнева И.А.** Изучение структурных особенностей и термодинамических параметров целлюлозы и производных. *Промышл. пр-во и использ. эластомеров*. 2019. № 4. С. 14-18.
14. **Хабаров Ю.Г.** Изменение комплексообразующих свойств лигносульфонатов путем нитрозирования. *Лесной журн.* 2001. № 1. С. 43-47.
15. **Брок Т.** Мембранная фильтрация. М.: Мир. 1987. 464 с.
16. **Ожимкова Е.В.** Кинетика ферментативного гидролиза полисахаридов льна ксиланазой *Trichoderma viride*. *Тонкие хим. технологии*. 2009. Т. 4(5). С.40-41.
17. **Шатинова М., Наибова Т.** Синтез глицидиловых и тиоглицидиловых эфиров диацетиленового ряда и использование их в качестве модификатора фенолформальдегидных олигомеров. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 1. С. 61-69. DOI: 10.6060/ivkkt.20196201.5748.
18. **Кирхнер Ю.** Тонкослойная хроматография. Т. 2. М.: Мир. 1981. 524 с.
19. **Николаева О.И., Усачева О.И., Агеева Т.А., Коифман О.И.** Свойства разбавленных растворов сополимеров глицидилметакрилата и метилфеофорбида «а» в диметилформамиде. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 7. С. 58-64. DOI: 10.6060/ivkkt.20196207.5987.
20. **Посконин В.В., Яковлев М.М.** Особенности реакции фурфурола с пероксидом водорода в условиях катодного восстановления на графитовых электродах. *Фундамент. исследования*. 2013. № 10. С. 1978-1982.
21. **Кобраков И.К., Дюмаева И.В., Мовсумзаде Э.М.** Тетрагидрофурановые производные (синтез и свойства). *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2007. Т. 50. Вып. 12. С. 3-9.
9. **Gottlieb E.M., Nguyen T.L., Miloslavsky D.G., Akhmedyanova R.A.** Epoxidized oils of rubber tree and soy as effective modifiers of epoxy polymers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [ChemChemTech]*. 2019. V. 62. N 9. P. 79-85 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196209.5950.
10. **Golubev A.E., Neshitova A.N., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A.** Rheological properties of solutions of plasticized cellulose diacetate. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [ChemChemTech]*. 2016. V. 59. N 2. P. 46-51 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20165902.5303.
11. **Movsumzade E.M., Aliyev G.R., Karakhanov R.A., Biryukova D.A.** An important product of the national economy. *Baku: Knowledge*. 1986. 54 p. (in Russian).
12. **Movsumzade E.M., Aliyev S.G., Gatami I.G., Konovalchukov A.G., Aliyev G.R.** Interaction of 2,3-dichlorotetrahydrofuran with diols and glycidyl ethers of diols. *Org. Khim.* 1990. V. 26. Iss. 6. P. 1335-1339 (in Russian). DOI: 10.1002/chin.199047101.
13. **Karimov O.Kh., Kolchina G.I., Teptereva G.A., Movsumzade E.M., Chetvertneva I.A.** Study of structural features and thermodynamic parameters of cellulose and derivatives. *Promyshl. Pr-vo Ispolz. Elastom.* 2019. N 4. P. 14-18 (in Russian).
14. **Khabarov Yu.G.** Change in complexing properties of lignosulfonates by nitrosation. *Lesnoy Zhurn.* 2001. N 1. P. 43-47 (in Russian).
15. **Brok T.** Membrane filtration. M.: Mir. 1987. 464 p. (in Russian).
16. **Ozhimkova E.V.** Kinetics of enzymatic hydrolysis of flax polysaccharides by *Trichoderma viride* xylanase. *Tonkie Khim. Tekhnol.* 2009. V. 4(5). P. 40-41 (in Russian).
17. **Shatirova M., Naibova T.** Synthesis of glycidyl and thioglycidyl ethers of the diacetylene series and their use as a modifier of phenol-formaldehyde oligomers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [ChemChemTech]*. 2019. V. 62. N 1. P. 61-69 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196201.5748.
18. **Kirchner Yu.** Thin-layer Chromatography. V. 2. M.: Mir. 1981. 524 p. (in Russian).
19. **Nikolaeva O.I., Usacheva O.I., Ageeva T.A., Koifman O.I.** Properties of dilute solutions of glycidyl methacrylate and methylpheophorbide "a" copolymers in dimethylformamide. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [ChemChemTech]*. 2019. V. 62. N 7. P. 58-64 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196207.5987.
20. **Poskonin V.V., Yakovlev M.M.** Features of the reaction of furfural with hydrogen peroxide under conditions of cathodic reduction on graphite electrodes. *Fundament. Issled.* 2013. N 10. P. 1978-1982 (in Russian).
21. **Kobrov I.K., Dyumaeva I.V., Movsumzade E. M.** Tetrahydrofuran derivatives (synthesis and properties). *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [ChemChemTech]*. 2007. V. 50. N 12. P. 3-9 (in Russian).

Поступила в редакцию 16.09.2020

Принята к опубликованию 25.12.2020

Received 16.09.2020

Accepted 25.12.2020