

УДК 547.995.12

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПРИРОДНОГО ПОЛИМЕРА ХИТОЗАНА В КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРАХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

© *И.А. Штоббе**, *С.А. Безносюк*, *И.Е. Мозорева*

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: schtobbe@mail.ru

В данной работе низкотемпературным коллоидным водным способом без использования токсичных сред был проведен синтез квантовых точек селенида кадмия в оболочке хитозана. Хитозан выступал в качестве матрицы для роста коллоидных частиц полупроводника, а также стабилизировал полученные частицы.

Целью настоящей работы было исследование защитных свойств хитозана в коллоидных растворах квантовых точек селенида кадмия. Задача исследования – путем анализа оптических и реологических свойств полученных растворов проанализировать защитное действие хитозана в коллоидных системах.

Исследовали зависимость величины светопропускания коллоидных растворов квантовых точек селенида кадмия в оболочке хитозана от концентрации полисахарида.

Установлено, что величина светопропускания коллоидных растворов со временем уменьшается тем быстрее, чем меньше содержание хитозана в растворе, что свидетельствует о том, что с ростом концентрации полисахарида его защитное действие в коллоидных растворах квантовых точек селенида кадмия увеличивается.

Провели исследование кинематической вязкости полученных растворов разной концентрации хитозана во времени. Установили, что при формировании квантовых точек в матрице хитозана вязкость коллоидной системы падает. Защитное же действие хитозана растет с увеличением его концентрации в растворе.

Ключевые слова: хитозан, хитин, защитные свойства, стабилизация, кинематическая вязкость, светопропускание, квантовые точки, коллоидный раствор, кинетическая кривая, биомаркеры.

Введение

На протяжении последних лет наблюдается все более возрастающий интерес к исследованию функциональных свойств и технологий применения такого широко распространенного в природе биополимера, как хитозан – продукта частичного дезацетилирования природного полисахарида хитина. Хитин содержится в клеточных стенках лишайников, мхов, водорослей и некоторых грибов и выполняет защитную и опорную функцию, обеспечивая жесткость и эластичность клеточных стенок [1, 2].

В результате обработки хитина в жестких условиях раствором щелочи с замещением ацетильных групп аминокетильными группами образуется хитозан – аморфно-кристаллический полисахарид, растворимый в водных растворах некоторых минеральных и органических кислот [3].

Благодаря аминокетильным группам хитозан в растворах проявляет свойства слабого основания и ведет себя как полиэлектролит. Как следствие, наблюдается зависимость конформационного состояния макромолекул данного полисахарида от степени его протонирования в растворах с разной кислотностью, что, в свою очередь,

позволяет получать растворы с заданными свойствами путем варьирования pH среды [4].

Такие свойства хитозана, как оптическая прозрачность, химическая стабильность, вязкость, величина светопропускания и некоторые другие находятся в сильной зависимости от степени дезацетилирования и молярной массы полисахарида [5, 6].

Штоббе Ирина Андреевна – старший преподаватель кафедры физической и неорганической химии, e-mail: schtobbe@mail.ru

Безносюк Сергей Александрович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и неорганической химии, e-mail: bsa1953@mail.ru

Мозорева Ирина Евгеньевна – студент, e-mail: mozorev@mail.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

Функциональные группы хитозана, способные образовывать внутри- и межмолекулярные водородные связи, способствуют формированию пространственных структур высокомолекулярного соединения. Учитывая тот факт, что молекулы хитозана обладают высокими комплексообразующими свойствами по отношению к ионам многих металлов, это открывает возможность использования данного полимера в качестве трехмерной матрицы для выращивания различных гетероструктур нанометрового масштаба, таких, например, как полупроводниковые нанокристаллы, синтезируемые коллоидным способом [7].

Выращенные в хитозановой матрице нанокристаллы обладают большей агрегативной устойчивостью в растворе по сравнению с теми же структурами, полученными без применения полимера. К тому же защитная хитозановая оболочка является натуральным нетоксичным полностью биоразлагаемым материалом, что позволяет снизить уровень цитотоксичности в случае использования данных гетероструктурных нанобъектов в живом организме, например, в качестве биомаркеров [8–11].

Исследование защитных свойств хитозана в коллоидных растворах квантовых точек, которое и было целью данной научной работы, представляет большой интерес в области получения наиболее устойчивых коллоидных полупроводниковых наносистем. Нами была поставлена задача с помощью анализа оптических и реологических свойств полученных растворов проанализировать защитное действие хитозана в коллоидных системах.

Квантовые точки – это новый класс полупроводниковых материалов нанометрового масштаба, люминесцирующих в широком диапазоне длин волн. Селенид кадмия, используемый в данной работе – это прямозонный широкозонный A_2B_6 полупроводник *n*-типа с шириной запрещенной зоны объемного материала, равной 1,74 эВ, что соответствует длине волны в 460 нм. Квантовые точки селенида кадмия флуоресцируют в диапазоне от голубого до ультрафиолетового цвета [12–14].

Уникальные оптические возможности квантовых точек в сочетании с наличием на их поверхности защитной полимерной оболочки позволяет использовать их в биологических средах, например, для визуализации раковых клеток.

Таким образом, в данной работе представлено исследование нового, уникального по своим свойствам объекта – квантовых точек селенида кадмия в оболочке хитозана, – объединяющего в себе органическую и неорганическую основы и являющегося перспективным материалом для применения в фармацевтике, наномедицине и других областях [15].

Экспериментальная часть

Приготовление хитозановой основы. Были приготовлены пять растворов хитозана в уксусной кислоте с различным массовым содержанием хитозана, а именно 0,005, 0,01, 0,05, 0,1 и 0,5%. Для этого порошок кислоторастворимого хитозана со степенью дезацетилирования 85%, приобретенный в ЗАО «Вектон» (г. Санкт-Петербург) растворяли в 2%-ной уксусной кислоте.

Подготовка исходных растворов для синтеза. Отдельно приготовили исходные растворы для получения коллоидных растворов квантовых точек селенида кадмия.

Источником ионов селена служил селеносульфат натрия. Селеносульфат натрия готовили из порошка элементарного серого металлического селена. Для этого разводили порошок селена в растворе сульфата натрия Na_2SO_3 . Растворение проходило при нагревании до 80 °С и интенсивном перемешивании в течение 30 мин. В результате чего селен полностью растворялся с образованием селеносульфата натрия Na_2SeSO_3 концентрацией 0,25 М. Затем готовый раствор селеносульфата натрия охлаждали до комнатной температуры.

Источником ионов кадмия служил хлорид кадмия $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$. Кристаллический хлорид кадмия растворяли в деионизированной воде с получением раствора концентрацией 0,08 М.

Проведение синтеза коллоидных квантовых точек селенида кадмия в оболочке хитозана. Синтез квантовых точек селенида кадмия в оболочке хитозана был проведен путем низкотемпературного коллоидного водного способа [16]. Для этого в раствор хитозана исследуемой концентрации (0,005, 0,01, 0,05, 0,1 или 0,5%) по каплям при постоянном энергичном перемешивании вводили 0,08 М раствор хлорида кадмия. После чего к образовавшемуся комплексу хитозана с кадмием также медленно по каплям при перемешивании прибавляли свежеприготовленный 0,25 М раствор селеносульфата натрия. Бесцветный раствор спустя несколько секунд приобретал желтоватую окраску, что свидетельствовало об образовании селенида кадмия. Весь синтез проводили при комнатной температуре. Реакционной средой служила деионизированная вода.

Исследование величины светопропускания. Величину светопропускания приготовленных коллоидных растворов квантовых точек селенида кадмия с различной концентрацией хитозана измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-2.

Кинетические измерения величин светопропускания были проведены для растворов разной концентрации при температуре 25 °С. Световой поток направляли сразу на две кюветы, в которых находились исследуемый и стандартный растворы. Длина волны пропускаемого света 440 нм, цвет светофильтра синий. В качестве стандартного раствора использовали деионизированную воду.

Исследование кинематической вязкости. Величину кинематической вязкости исследовали с помощью вискозиметра марки ВПЖ-2 с диаметром капилляра $d=1,31$ и постоянной вискозиметра $0,3 \text{ мм}^2/\text{с}^2$ при температуре 25 °С, которая поддерживалась с помощью бани термостатирующей ТЖ-ТБ-01/12Ц. Сущность метода заключается в измерении стеклянным вискозиметром времени истечения определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести при постоянной температуре. Кинематическая вязкость находится, как произведение измеренного времени истечения и значения постоянной вискозиметра.

В данной работе на вискозиметре ВПЖ-2 при комнатной температуре измеряли кинематическую вязкость синтезированных коллоидных растворов квантовых точек селенида кадмия в оболочке хитозана в зависимости от концентрации последнего, а также во времени. Кроме того, была измерена вязкость растворов хитозана различной концентрации без квантовых точек, и вязкость деионизированной воды, как жидкости сравнения.

Обсуждение результатов

По результатам измерений величины светопропускания коллоидных растворов квантовых точек селенида кадмия с различной концентрацией хитозана построили кинетические кривые для каждого из пяти исследуемых растворов (рис. 1).

Растворенные в воде молекулы хитозана на первом этапе синтеза осуществляли концентрирование ионов кадмия: ионы металла замещали подвижные ионы водорода в NH_3^+ группах протонированного полимера, образуя с хитозаном комплекс $\text{СНI-NH}_2\text{Cd}^{2+}$ [17]. Затем, после введения в раствор ионов селена, на основе хитозановой матрицы происходило зарождение центров кристаллизации и рост полупроводниковых частиц селенида кадмия. В конечном итоге полимерные молекулы обволакивали образовавшиеся нанокристаллы, формируя на их поверхности естественную защитную оболочку [18, 19].

Из рисунка 1 следует, что с увеличением концентрации хитозана светопропускание коллоидных растворов уменьшается, т.е. происходит укрупнение коллоидных частиц, следовательно, защитное действие хитозана снижается. Можно предположить, что в растворе с самым высоким значением светопропускания (0,005%) на этапе начала синтеза квантовые точки имеют наименьший диаметр. Светопропускание растворов с концентрацией хитозана 0,005, 0,01 и 0,05% со временем резко падает, что свидетельствует о низком защитном действии полимера в данных системах и возможном наличии явления сенсбилизации. При концентрациях полимера 0,1 и 0,5% величина светопропускания коллоидных систем со временем снижается незначительно, что говорит о более высоком защитном действии стабилизатора в этих растворах [20].

По результатам измерений кинематической вязкости построили кинетические кривые вязкости коллоидных растворов квантовых точек селенида кадмия в оболочке хитозана при разной концентрации хитозана (рис. 2–4).

На рисунке 2 видно, что кинематическая вязкость растворов квантовых точек селенида кадмия при низкой концентрации покрывающего агента уменьшается со временем, что говорит о снижении защитного действия хитозана. Такой эффект может быть объяснен наличием в данных растворах явления сенсбилизации, которое заключается в том, что при введении в коллоидную систему небольшого количества высокомолекулярного соединения, коллоидные частицы увеличиваются в размере вследствие того, что молекулы полимера захватывают сразу несколько коллоидных частиц, вызывая их укрупнение. При этом количество молекул полимера в растворе уменьшается, в результате чего снижается и его вязкость [21, 22].

Таким образом, обнаружили, что при низкой концентрации хитозана данные по вязкости согласуются с данными по светопропусканию, а именно: кривые на рисунке 2, как и кривые на рисунке 3, свидетельствуют о слабом защитном действии полимера в растворах низкой концентрации, проявляющемся в резком снижении исследуемых параметров.

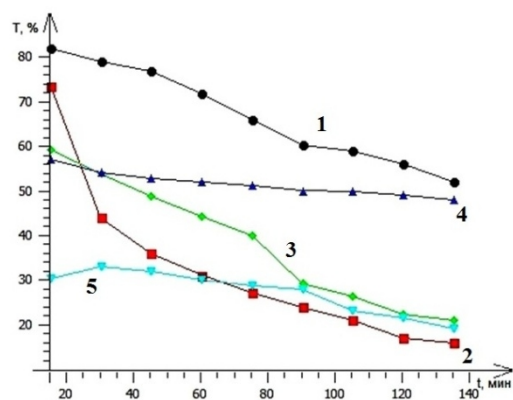


Рис. 1. Кинетические кривые светопропускания коллоидных растворов квантовых точек CdSe в оболочке хитозана при разной концентрации хитозана: 1 – 0,005%; 2 – 0,01%; 3 – 0,05%; 4 – 0,1%; 5 – 0,5%

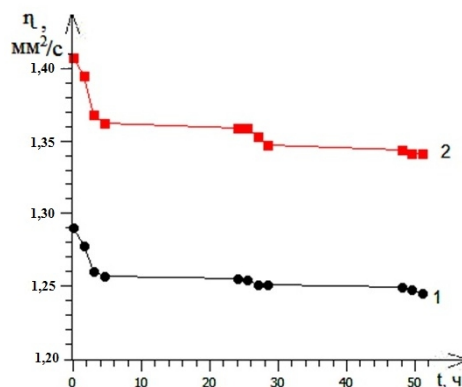


Рис. 2. Кинетические кривые кинематической вязкости коллоидных растворов квантовых точек CdSe в оболочке хитозана при разной концентрации хитозана: 1 – 0,005%; 2 – 0,01%

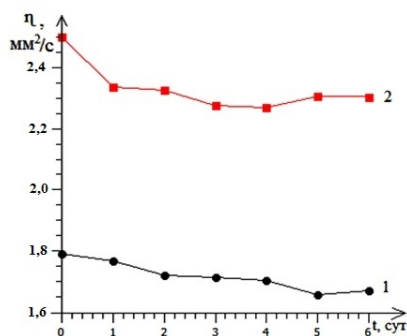


Рис. 3. Кинетические кривые кинематической вязкости коллоидных растворов квантовых точек CdSe при разной концентрации хитозана: 1 – 0,05%; 2 – 0,1%

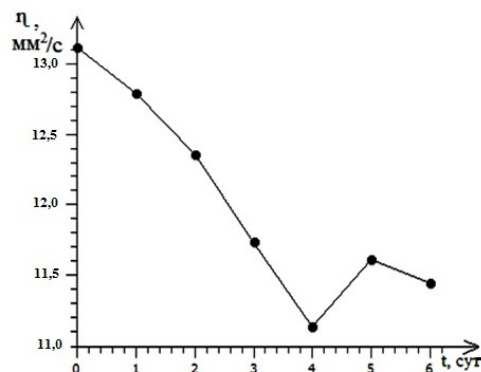


Рис. 4. Кинетическая кривая кинематической вязкости коллоидного раствора квантовых точек CdSe с концентрацией хитозана 0,5%

Из рисунков 3 и 4 следует, что кривые зависимости вязкости коллоидных растворов квантовых точек селенида кадмия в оболочке хитозана от времени при повышенных концентрациях полимера имеют минимум. Уменьшение вязкости растворов на первом участке кривой (до точки экстремума) может быть объяснено тем, что в процессе укрупнения частиц, в результате их слипания друг с другом, происходит переход молекул хитозана из раствора на поверхность конгломератов полупроводника. Последующее повышение вязкости, правее точки экстремума, происходит вследствие выпадения квантовых точек в осадок и обратного перехода молекул полимера с поверхности частиц в раствор.

Для того чтобы выяснить, каким образом формирование нанокристаллических частиц в матрице хитозана влияет на величину кинематической вязкости полученных растворов, нами были исследованы растворы хитозана различной концентрации (0,005, 0,01, 0,05, 0,1 и 0,5%) с квантовыми точками и без них при равных условиях. По результатам данного исследования были построены кривые вязкости в зависимости от концентрации (рис. 5) и проведен сравнительный анализ полученных кривых.

Из рисунка 5 следует, что при образовании квантовых точек в хитозане вязкость раствора снижается. Данный факт может быть объяснен следующим образом. Вязкость раствора полимера определяется силами межмолекулярного взаимодействия, которое, в случае хитозана, обеспечивается образованием водородных связей между мономерными звеньями разных молекул. После введения в раствор хитозана ионов кадмия и селена с формированием нанокристаллов вязкость коллоидной системы понижается вследствие ослабления сил сцепления между молекулами хитозана, за счет обволакивания ими квантовых точек.

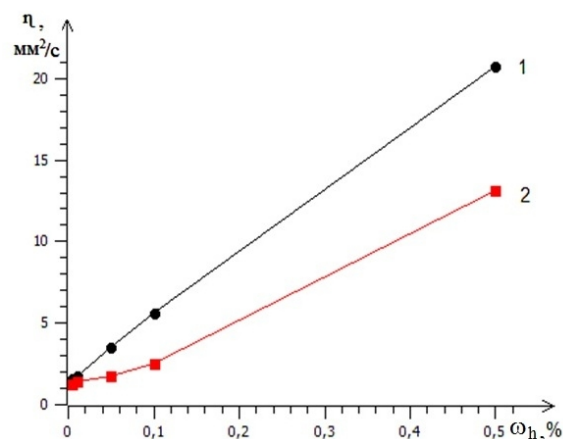


Рис. 5. Кривые кинематической вязкости коллоидных растворов квантовых точек CdSe в оболочке хитозана в зависимости от концентрации хитозана: 1 – без квантовых точек; 2 – с квантовыми точками

Выводы

Провели исследование защитного действия природного полисахарида хитозана по отношению к коллоидным квантовым точкам селенида кадмия, синтезированным в хитозановой матрице путем низкотемпературного коллоидного нетоксичного водного синтеза. У полученных растворов измерили величину светопропускания во времени в зависимости от концентрации хитозана в растворе. А также исследовали кинематическую вязкость растворов в различных аспектах: в зависимости от времени и от концентрации хитозана в растворах квантовых точек и в сравнении значений вязкости растворов хитозана в присутствии квантовых точек и без них. В результате исследований обнаружили, что защитное действие хитозана растет с увеличением его концентрации в растворе. А вязкость исследуемых растворов хитозана снижается при формировании в них полупроводниковых нанообъектов за счет ослабления сил межмолекулярного взаимодействия полимера в результате его адсорбции на поверхности коллоидных частиц.

Список литературы

1. Deepmala K., Hemantaranjan A., Bharti S. A future perspective in protection: chitosan and its oligosacchadides // *Advances in plants and agriculture research*. 2014. Vol. 1 (1). Pp. 34–42.
2. Cui H., Wei W., Suayao W. An overview of the protective effects of chitosan and acetylated chitosan oligosaccharides against neuronal disorders // *Marine drugs*. 2017. Vol. 15. N4. Pp. 212–228.
3. Prerna D., Ramanand J. Comparative study of physical and thermal properties of chitosan-silica hybrid coatings prepared by sol-gel method // *Der chemica sinica*. 2012. Vol. 3 (3). Pp. 589–601.
4. Ki Myong K., Jeong H.S., Sung-Koo K. Properties of chitosan films as a function of pH and solvent type // *Biological systems engineering: papers and publications*. 2006. Vol. 1 (1). Pp. 119–124.
5. Gerente C., Lee V.K.C., Le Cloirec P., McKay G. Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption – mechanisms and models review // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2007. N37. Pp. 41–127.
6. Tanvi Jain, Sushil Kumar, PK Dutta Chitosan in the light of nanobiotechnology: a mini review // *Journal of biomedical technology and research*. 2015. Vol. 1(1). Pp. 11–17.
7. Joyce C.C. Santos, Alexandra A.P. One-step biofunctionalization of quantum dots with chitosan and N-palmitoyl chitosan for potential biomedical application // *Molecules*. 2013. Vol. 18. Pp. 6550–6572.
8. Мазинг Д.С., Матюшкин Л.Б., Александрова О.А. Биомаркеры на основе коллоидных квантовых точек для поисковых научных исследований // *Клиническая лабораторная диагностика*. 2015. №3. С. 47–51.
9. Klimov V.I. *Nanocrystall quantum dots*. New Mexico: CRC Press, 2010. 453 p.
10. Ndifor-Angwafor N.G., Anagho S.G., Nchare V. Synthesis and determination of the number of [CdSe] units per CdSe nanoparticle // *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 2013. Vol. 7 (3). Pp. 1392–1404.
11. Ремпель С.В., Разводов И.А., Небогатиков М.С. Размеры и флуоресценция квантовых точек сульфида кадмия // *Физика твердого тела*. 2013. Т. 55, вып. 3. С. 567–571.
12. Perinetti U. *Optical properties semiconductor Quantum Dots*. Pisa: FOM TU Delft, 2011. 144 p.
13. Rinaudo M. Chitin and chitosan: properties and applications // *Prog Polym Sci*. 2006. N31. Pp. 603–632.
14. Завидеев А.С. Исследование спектров люминесценции квантовых точек полупроводников (CdS, CdSe, ZnSe), внедренных в стеклянную матрицу // *Молодежный научно-технический вестник*. 2012 [Электронный ресурс]. URL: <http://sntbul.bmstu.ru/doc/466437.html>
15. Сливкин Д.А., Лапенко В.Л., Сафонова О.А. Хитозан для фармации и медицины // *Вестник ВГУ*. 2011. №2. С. 214–232.

16. Патент № 2601451 (РФ). Способ получения коллоидных полупроводниковых квантовых точек селенида цинка / С.А. Безносюк, И.А. Штоббе / 2015.
17. Deshpande M.P., Chaki S.H., Patel N.H. Study on nanoparticles of ZnSe synthesized by chemical method and their characterization // J. Nano-Electron. Phys. 2011. Vol. 3. N1. Pp. 193–202.
18. Безносюк С.А., Штоббе И.А., Никифорова Я.О. Аналитические возможности оптически активных квантовых точек селенида цинка при концентрировании ионов Zn(II) в растворе хитозана // Аналитика Сибири и Дальнего Востока: материалы X всероссийской научной конференции с международным участием. Барнаул, 2016. С. 176–177.
19. Безносюк С.А., Штоббе И.А., Новикова А.С. Хитозан как природный стабилизатор коллоидных квантовых точек селенида кадмия // Новые достижения в химии и технологии растительного сырья: материалы VI Всерос. конф. Барнаул, 2017. С. 111–113.
20. Козырева Е.В., Абрамов А.Ю., Шиповская А.Б. Особенности физико-химических свойств растворов хитозана // Известия Саратовского университета. Сер. Химия. Биология. Экология. 2011. Т. 11, вып. 2. С. 25–31.
21. Кузина Л.Г. и др. Влияние степени протонирования хитозана на некоторые его свойства // Вестник Башкирского университета. Химия. 2012. Т. 17. №2. С. 902–904.
22. Федосеева Е.Н., Смирнова Л.А. Вязкостные свойства хитозана и его реакционная способность // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2008. №4. С. 59–64.

Поступило в редакцию 28 июня 2017 г.

После переработки 10 октября 2017 г.

*Shtobbe I.A.**, *Beznosyuk S.A.*, *Mozoreva I.E.* STUDY OF CHITOSAN PROTECTIVE PROPERTIES IN COLLOIDAL SOLUTIONS OF CADMIUM SELENIDE QUANTUM DOTS

Altai State University, pr. Lenina, 61, Barnaul, 656049 (Russia), e-mail: shtobbe@mail.ru

In this paper, by a low-temperature colloidal aqueous method, without the use of toxic media, the quantum dots of cadmium selenide in the shell of chitosan were synthesized. Chitosan was used as a matrix for the growth of colloidal semiconductor particles, and it also stabilized the obtained particles.

The purpose of this work was studying the protective properties of chitosan in colloidal solutions of cadmium selenide quantum dots. The objective of the study was to analyze the protective effect of chitosan in colloidal systems by analyzing the optical and rheological properties of the obtained solutions.

The dependence of the light transmission of colloidal solutions of cadmium selenide quantum dots in the shell of chitosan on the concentration of polysaccharide was investigated.

It has been established that the light transmission of colloidal solutions decreases with time, the lower the content of chitosan in solution, which indicates that the protective action of colloidal solutions of quantum dots of cadmium selenide increases with increasing concentration of the polysaccharide.

A study was made of the kinematic viscosity of the obtained solutions with different concentrations of chitosan in time. It was established that when the quantum dots are formed in the chitosan matrix, the viscosity of the colloidal system decreases. The protective effect of chitosan increases with increasing concentration in the solution.

Keywords: chitosan, chitin, protective properties, stabilization, kinematic viscosity, light transmission, quantum dots, colloidal solution, kinetic curve, biomarkers.

References

1. Deepmala K., Hemantaranjan A., Bharti S. *Advances in plants and agriculture research*, 2014, vol. 1 (1), pp. 34–42.
2. Cui H., Wei W., Suayao W. *Marine drugs*, 2017, vol. 15, no. 4, pp. 212–228.
3. Prerna D., Ramanand J. *Der chemica sinica*, 2012, vol. 3 (3), pp. 589–601.
4. Ki Myong K., Jeong H.S., Sung-Koo K. *Biological systems engineering : papers and publications*, 2006, vol. 1 (1), pp. 119–124.
5. Gerente C., Lee V.K.C., Le Cloirec P., McKay G. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2007, no. 37, pp. 41–127.
6. Tanvi Jain, Sushil Kumar, PK Dutta. *Journal of biomedical technology and research*, 2015, vol. 1(1), pp. 11–17.
7. Joyce C.C. Santos, Alexandra A.P. *Molecules*, 2013, vol. 18, pp. 6550–6572.
8. Mazing D.S., Matiushkin L.B., Aleksandrova O.A. *Klinicheskaja laboratornaja diagnostika*, 2015, no. 3, pp. 47–51. (in Russ.).
9. Klimov V.I. *Nanocrystall quantum dots*. New Mexico: CRC Press, 2010, 453 p.
10. Ndifor-Angwafor N.G., Anagho S.G., Nchare V. *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, 2013, vol. 7 (3), pp. 1392–1404.
11. Rempel' S.V., Razvodov I.A., Nebogatikov M.S. *Fizika tverdogo tela*, 2013, vol. 55, no. 3, pp. 567–571. (in Russ.).
12. Perinetti U. *Optical properties semiconductor Quantum Dots*. Pisa: FOM TU Delft, 2011, 144 p.
13. Rinaudo M. *Prog Polym Sci.*, 2006, no. 31, pp. 603–632.
14. Zavidееv A.S. *Molodezhnyi nauchno-tehnicheskii vestnik*, 2012, URL: <http://sntbul.bmstu.ru/doc/466437.html> (in Russ.).
15. Slivkin D.A., Lapenko V.L., Safonova O.A. *Vestnik VGU*, 2011, no. 2, pp. 214–232. (in Russ.).
16. Patent 2601451 (RU). 2015. (in Russ.).
17. Deshpande M.P., Chaki S.H., Patel N.H. *J. Nano-Electron. Phys.*, 2011, vol. 3, no. 1, pp. 193–202.
18. Beznosiuk S.A., Shtobbe I.A., Nikiforova Ia.O. *Analitika Sibiri i Dal'nego Vostoka: materialy X vserossiiskoi nauchnoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem*. [Analytics of Siberia and the Far East: Materials of the 10th All-Russian Scientific Conference with International Participation]. Barnaul, 2016, pp. 176–177. (in Russ.).
19. Beznosiuk S.A., Shtobbe I.A., Novikova A.S. *Novye dostizheniia v khimii i tekhnologii rastitel'nogo syr'ia: materialy VI Vserossiiskoi konferentsii*. [New achievements in chemistry and technology of plant raw materials: materials of the VI All-Russian Conference]. Barnaul, 2017, pp. 111–113. (in Russ.).
20. Kozyreva E.V., Abramov A.Iu., Shipovskaia A.B. *Izvestiia Saratovskogo universiteta. Ser. Khimiia. Biologiia. Ekologiia*, 2011, vol. 11, no. 2, pp. 25–31. (in Russ.).
21. Kuzina L.G. i dr. *Vestnik Bashkirskogo universiteta. Khimiia*, 2012, vol. 17, no. 2, pp. 902–904. (in Russ.).
22. Fedoseeva E.N., Smirnova L.A. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo*, 2008, no. 4, pp. 59–64. (in Russ.).

Received June 28, 2017

Revised October 10, 2017

* Corresponding author.

