

УДК 661.728.7

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СРЕДЕ БУТАНОЛОВ*

© М.И. Воронова **, О.В. Суров

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1,
Иваново, 153045, Россия, *miv@isc-ras.ru*

Нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) получена из сульфатной целлюлозы в присутствии сернокислотного катализатора в среде изомеров бутанола: бутанола-1, бутанола-2, изобутанола и *трет*-бутанола. Найдено, что в заданных условиях синтеза (концентрация сульфатной целлюлозной суспензии 0.025 г/мл, температура 50 °C, продолжительность 2 ч) максимальный выход НКЦ в бутаноле-1 достигает 60% при концентрации серной кислоты 55%. Изучены физико-химические свойства синтезированной НКЦ: определены размер и форма частиц НКЦ, их поверхностный заряд, определена степень полимеризации, проведен элементный и рентгенофазовый анализ, получены ИК-спектры пленок НКЦ. Выявлено, что свойства НКЦ, полученной в спиртовой среде, аналогичны свойствам НКЦ, полученной сернокислотным гидролизом в воде, за исключением повышенного содержания поверхностных сульфогрупп.

Ключевые слова: нанокристаллическая целлюлоза, выделение, гидролиз в спиртовой среде, выход, свойства.

Для цитирования: Воронова М.И., Суров О.В. Получение нанокристаллической целлюлозы в среде бутанолов // Химия растительного сырья. 2025. №2. С. 111–122. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250214815>.

Введение

На сегодняшний день целлюлоза является наиболее доступным возобновляемым природным биополимерным ресурсом. Целлюлоза и ее производные интенсивно используются в качестве химического сырья для получения широкого спектра материалов и продуктов. В условиях кислотного гидролиза из волокон целлюлозы могут быть выделены кристаллические стержнеобразные частицы нанокристаллической целлюлозы. В зависимости от условий кислотного гидролиза и исходного сырья размеры этих нанокристаллов варьируются примерно от 100 до 1000 нм в длину и от 5 до 50 нм в диаметре [1]. Устойчивые водные суспензии НКЦ могут быть получены при использовании в качестве гидролизующего агента серной кислоты (за счет привитых поверхностных сульфогрупп, способствующих полному диспергированию в полярных средах).

В настоящее время НКЦ вызывает у материаловедов устойчивый интерес вследствие ее доступности и экологичности, а также уникального сочетания физических и химических свойств: нетоксичности и биосовместимости, биоразложения, большой удельной поверхности и высокого модуля упругости. В этой связи НКЦ активно применяется в качестве наноразмерного армирующего элемента в полимерных матрицах [2]. Явление самоорганизации НКЦ в водных суспензиях с образованием жидкокристаллических структур, позволяющее получать устойчивые хиральные нематические пленки НКЦ в твердом виде [3–5], предопределило разработку широкого спектра структурных и функциональных материалов, полученных темплатным синтезом на основе НКЦ – мезопористых сорбентов, фотонных кристаллов, суперконденсаторов, материалов для транзисторов, сенсоров и детекторов, микроэлектронных и электрооптических устройств [6].

Получение и свойства НКЦ подробно описаны в многочисленных монографиях и обзорных статьях [7–9]. Стандартная методика получения НКЦ [10] включает гидролиз целлюлозосодержащего материала 62–65%-ной серной кислотой при 45–50 °C, удаление кислоты с использованием повторяющихся циклов

*Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcprm.20250214815

** Автор, с которым следует вести переписку.

центрифугирования, диализа, ионного обмена, обработку ультразвуком. Обработка кислотой вызывает селективный гидролиз аморфных областей целлюлозы, а наличие в макромолекуле целлюлозы гликозидных связей между элементарными звеньями является причиной сравнительно низкой устойчивости целлюлозы к действию водных растворов кислот. Выход НКЦ при этом, как правило, не превышает 30% [11]. Несмотря на достаточно затратный процесс выделения НКЦ, на сегодняшний день приходится констатировать отсутствие реальной альтернативы методу сернокислотного гидролиза, хотя исследователи продолжают поиск новых методов и подходов [12, 13].

В качестве альтернативы классическому способу получения НКЦ может быть рассмотрен алкоголиз – действие растворов минеральных кислот в спиртах на процесс деполимеризации целлюлозы [14, 15]. Считается, что процесс алкоголиза целлюлозы аналогичен процессу гидролиза, однако при этом расщепление гликозидной связи сопровождается ацеталированием образующейся свободной гидроксильной группы [16]. В отличие от полного гидролиза целлюлозы при полном алкоголизе образуется не глюкоза, а соответствующий алкилгликозид. Считается доказанным, что алкоголиз более эффективен и протекает со значительно более высокой скоростью, чем гидролиз, хотя разные исследователи объясняют это разными причинами, и единой точки зрения по этому вопросу нет [17, 18]. Тем не менее анализ литературных данных позволяет сделать вывод, что энергия активации разрыва гликозидной связи при деполимеризации целлюлозы в спиртовой среде ниже, чем в водной, что и определяет более высокую эффективность алкоголиза целлюлозы по сравнению с гидролизом [19].

Несколько нам известно, существуют только единичные работы, описывающие получение НКЦ в спиртовой среде. Авторы работ [20, 21] предлагают сложную систему уксусная кислота/фосфорно-вольфрамовая поликислота/октанол-1 для каталитического сольволиза целлюлозы и получения НКЦ. При этом авторы используют октанол-1 для увеличения растворимости поликислоты $H_3PW_{12}O_{40}$, что позволяет сократить продолжительность контролируемого каталитического сольволиза и снизить расход гетерополикислотного катализатора.

Yu et al. применили многостадийный процесс для выделения НКЦ из лигноцеллюлозной биомассы, который включал термическую обработку древесной муки в водо-этанольной смеси при повышенных температурах и давлении в присутствии сернокислотного катализатора, обработку перекисью водорода и щелочью с последующим интенсивным ультразвуковым воздействием [22]. Использование этанола авторы обосновывают эффективным удалением нецеллюлозных примесей (лигнин, гемицеллюлоза) в процессе обработки исходного сырья с целью получения чистой целлюлозы для последующего выделения НКЦ. Той же логики придерживаются другие авторы, использующие для получения НКЦ предварительную обработку сырья различными растворителями (этанол, изобутиловый спирт, тетрагидрофуран, диоксан) [23–26].

Ранее мы исследовали получение НКЦ в среде метанола, этанола, изопропанола и бутанола-1 [27]. Найдено, что свойства НКЦ, полученной в спиртовой среде, аналогичны свойствам НКЦ, полученной гидролизом, т.е. функционализации поверхности частиц НКЦ алкильными группами соответствующих спиртов не наблюдается. На основании этого мы сделали вывод, что несмотря на спиртовую среду, мы имеем дело с гидролизом, который происходит вследствие микроколичеств воды, содержащихся в спирте и/или целлюлозе и образующихся в побочных реакциях этерификации спиртов. Эффективность выделения НКЦ растет в ряду используемых растворителей вода-метанол-этанол-изопропанол-бутанол-1, т.е. в такой последовательности увеличивается выход НКЦ и снижается оптимальная концентрация серной кислоты, соответствующая максимальному выходу. В данной работе мы исследуем влияние изомерии бутанола на эффективность получения НКЦ в спиртовой среде. Для этого в работе определены оптимальные условия синтеза НКЦ (максимальный выход и соответствующая ему концентрация кислоты) в среде изомеров бутилового спирта: бутанола-1 (BuOH-1), бутанола-2 (BuOH-2), изобутилового спирта (i-BuOH) и трет-бутилового спирта (t-BuOH).

Экспериментальная часть

Материалы. Для получения НКЦ была использована сульфатная целлюлоза (СЦ) (ГОСТ 9571-89, Архангельский ЦБК), серная кислота (х.ч., ГОСТ 14262-78, Химмед), бутанол-1 (бутан-1-ол), бутанол-2 (бутан-2-ол), изобутанол (2-метилпропан-1-ол) и *трет*-бутиловый спирт (2-метилпропан-2-ол) (Химмед). Все используемые спирты имели квалификацию химически чистый или особо чистый и использовались без дополнительной очистки.

Получение НКЦ сернокислотным гидролизом. Водные суспензии НКЦ были получены сернокислотным гидролизом СЦ методом, описанным ранее [10]. Сухую листовую СЦ измельчали в блендере 1–2 мин до получения волокон размером 1–2 мм. Гидролиз измельченной в блендере СЦ (концентрация суспензии 0.025 г/мл) проводили в растворе серной кислоты различных концентраций (30–70%) при 50 °С в течение двух часов при интенсивном перемешивании. После завершения гидролиза нагрев прекращали и разбавляли реакционную смесь ледяной водой в 10 раз. Отстаивали суспензию НКЦ в течение 2 ч и декантировали надосадочную жидкость. Затем суспензию промывали дистиллированной водой в последовательных циклах центрифугирования (10 мин при 8000 об./мин) и удаления надосадочной жидкости. Промывку суспензии прекращали при достижении постоянного pH надосадочной жидкости (не менее 5–6 промывок). Далее суспензию НКЦ обрабатывали ультразвуком с интенсивностью 0.24 Вт/см² (Sonorex DT100, Bandelin, Германия) в течение 15–30 мин и очищали с помощью ионообменной смолы (TOKEM MB-50(R) и диализной мембранны (диаметр пор 14 kDa, Roth, Германия) до постоянства pH суспензии (около 4).

Получение НКЦ в спиртовой среде. Процедура получения НКЦ в спиртовой среде аналогична процедуре гидролиза, описанной выше. Отличие заключается в том, что вместо воды использовали спирты. После обработки суспензию промывали водой и соответствующим спиртом в последовательных циклах центрифугирования и декантации надосадочной жидкости. Последней стадией была промывка суспензии НКЦ водой. Далее водную суспензию НКЦ подвергали ультразвуковой обработке и очистке ионообменной смолой и диализом до постоянства pH суспензии.

Определение выхода НКЦ. Выход НКЦ определяли гравиметрическим методом [28]. Суспензию НКЦ отстаивали при температуре 4 °С в течение месяца, при этом крупные частицы с небольшим поверхностным зарядом выпадали в осадок. Суспензию НКЦ отделяли от осадка и определяли ее объем. Отбирали три параллельные пробы точно измеренного объема, разливали в предварительно взвешенные чашки Петри и высушивали на воздухе до постоянства веса. Определив, таким образом, концентрацию суспензии и зная ее объем, рассчитывали выход НКЦ с учетом исходной массы СЦ в предположении, что все водорастворимые продукты удалены на стадии промывки и диализа. Относительная погрешность при определении выхода НКЦ в трех параллельных пробах не превышала 2.5%.

Методы исследования. Пленки НКЦ для элементного анализа, ИК- и рентгенофазового анализа были получены естественным испарением воды при комнатной температуре из водной суспензии с концентрацией 10 г/л.

Размер частиц НКЦ был определен с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) LEO 912 AB OMEGA (Carl Zeiss, Германия) с энергетическим фильтром, интегрированным непосредственно в оптическую систему инструмента, ускоряющее напряжение, – 60, 80, 100, 120 кВ; разрешение изображения – 0.2–0.34 нм; разрешение по энергии неупругого рассеяния – 1.5 эВ; область измерения энергии неупругого рассеяния – 0–2500 эВ.

Размеры частиц НКЦ в водных суспензиях оценивали также методом динамического рассеяния света (ДРС) (длина волны излучения 633 нм) на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd, UK), работающего в интервале значений 0.3 нм – 6 мкм. Измерения проводили при концентрации золей 0.1 мг/мл в одноразовых полистирольных кюветах. В процессе измерений кювету с исследуемым образцом термостатировали при температуре 20 °С. Полученные значения размера частиц являются результатами усреднения по пяти последовательным циклам измерений. Полученное в каждом цикле значение является, в свою очередь, результатом автоматической обработки 10–15 измерений. Полученные методом ДРС размеры частиц НКЦ являются усредненными значениями для гидродинамических диаметров эквивалентных сфер и не отражают реальные физические размеры анизотропных стержнеобразных частиц НКЦ, а используются для сравнительного анализа [29].

Поверхностный заряд частиц НКЦ в водной суспензии оценивали по значению ζ -потенциала (Zetasizer Nano ZS). Полученные значения ζ -потенциала являются результатами усреднения по пяти последовательным циклам измерений.

Элементный анализ проводили с помощью приставки Oxford Instruments NanoAnalysis (спектрометра X-Max 6 с использованием детектора “х-АСТ”) к сканирующему электронному микроскопу VEGA3 TESCAN методом рентгеновского энергодисперсионного анализа. Диапазон анализируемых элементов: ^{44}Be – ^{94}Ru . Площадь сканируемой поверхности – 500×500 мкм; глубина сканирования – 2–5 мкм.

ИК-спектры получены на спектрофотометре VERTEX 80v (Bruker, Germany) в области частот 4000–400 см^{-1} . Образцы запрессовывали в таблетки, содержащие 1 мг анализируемого вещества и 100 мг бромида калия.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре фирмы Bruker D8 Advance по схеме Брега-Брентано с использованием $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0.1542$ нм). Угловой диапазон сканирования составил 2–45° с шагом 0.01°. Использовался скоростной счетчик Vantec-1. Время набора импульсов в каждой точке сканирования составляло 0.5 с. Индекс кристалличности НКЦ по Сегалу [30], определяли как

$$IC = (I_{200} - I_a) / I_{200}, \quad (1)$$

где I_{200} – интенсивность рефлекса, соответствующего кристаллографической плоскости (200), I_a – интенсивность аморфного гало (минимум между пиками, соответствующим кристаллографическим плоскостям (200) и (110)).

Степень полимеризации (СП) целлюлозы определяли по вязкости ее раствора в кадоксене [31].

Обсуждение результатов

Получение НКЦ в воде и спиртовой среде проводили в одинаковых условиях (при температуре 50 °C в течение двух часов при интенсивном перемешивании), изменяя концентрацию серной кислоты. На рисунке 1 приведена зависимость выхода НКЦ от концентрации серной кислоты в среде изученных спиртов, для сравнения на графике приведены данные по выходу НКЦ в воде. Из рисунка следует, что интервал концентраций H_2SO_4 , в котором происходит эффективное выделение НКЦ в спиртовой среде, смещен в сторону меньших значений по сравнению с водой. Интервал ограничен минимальной концентрацией серной кислоты, при которой деполимеризация целлюлозы практически не происходит, и максимальной концентрацией, при которой вся целлюлоза переходит в глюкозу и другие растворимые продукты [32]. Для BuOH-1 , BuOH-2 и i-BuOH концентрация H_2SO_4 , соответствующая максимальному выходу НКЦ, одинакова (55–57%), однако значения максимального выхода уменьшаются от BuOH-1 к i-BuOH (рис. 1, табл. 1). В случае t-BuOH максимальный выход НКЦ составляет только 22% и соответствует концентрации H_2SO_4 43%.

Полученная в спиртовой среде НКЦ представляет собой целлюлозу I, что подтверждается данными рентгенофазного анализа (рис. 2). На рентгенограммах пленок НКЦ присутствует пик на брэгговском угле $2\theta = 22.9^\circ$, сдвоенный пик в районе $2\theta = 15–17^\circ$, а также дифракционный пик небольшой интенсивности около $2\theta = 34.5^\circ$, что соответствует кристаллографическим плоскостям (200), (1-10), (110) и (004) целлюлозы I_β [30]. Пленки НКЦ характеризуются высоким индексом кристалличности (от 80 до 86%) и размером кристаллитов порядка 3–4 нм (в кристаллографической плоскости (200)). Степень полимеризации образцов НКЦ варьируется в пределах примерно от 80 до 120 (табл. 2), что характерно для предельной степени полимеризации нанокристаллической целлюлозы [33, 34].

Полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изображения показывают, что частицы НКЦ, полученные в воде и спиртовой среде, имеют анизотропную стержнеобразную форму (рис. 1 электронного приложения). Длина частиц варьируется примерно в пределах от 200 до 400 нм, диаметр составляет примерно 10–20 нм, хотя наблюдаются агрегаты частиц, образованные за счет их латерального взаимодействия. Данные, полученные методом ДРС, хорошо согласуются с ПЭМ-изображениями частиц НКЦ (рис. 2 электронного приложения). Водные суспензии НКЦ проявляют высокую коллоидную устойчивость в течение длительного времени (месяц и более), что обусловливается значительным зарядом сульфатных групп, привитых на поверхность частиц НКЦ в процессе их синтеза. Значения ζ -потенциала водных суспензий НКЦ и содержание серы в образцах приведены в таблице 3.

Максимальный выход НКЦ достигается в среде BuOH-1 и составляет 60% при концентрации кислоты 55%. Изменение положения группы $-\text{CH}_3$ в i-BuOH или $-\text{OH}$ в BuOH-2 не оказывает существенного влияния на процесс получения НКЦ. Концентрация кислоты, соответствующая максимальному выходу НКЦ в среде BuOH-1 , BuOH-2 и i-BuOH , одинаковая (55%), тогда как максимальный выход в BuOH-2 и i-BuOH несколько снижается и составляет соответственно 50 и 45% (рис. 1, табл. 1).

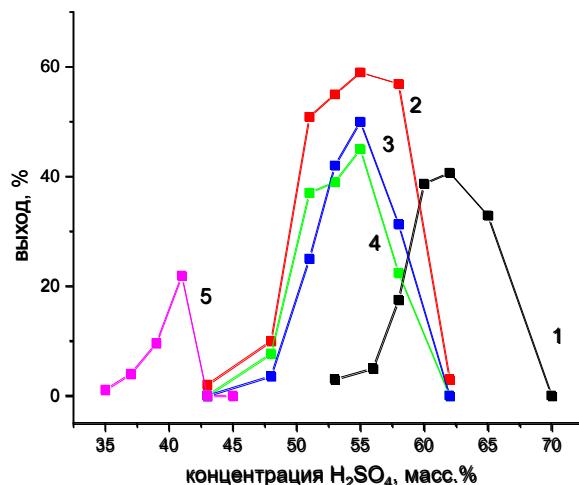


Рис. 1. Выход НКЦ в зависимости от концентрации кислоты при синтезе в воде (1), BuOH-1 (2), BuOH-2 (3), i-BuOH (4) и t-BuOH (5)

Таблица 1. Концентрация серной кислоты, соответствующая максимальному выходу НКЦ в воде и изученных спиртах

Среда получения НКЦ	Интервал концентраций серной кислоты для получения НКЦ, %	Концентрация H_2SO_4 , соответствующая максимальному выходу, %	Максимальный выход НКЦ, %
Вода	50–70	62	41
BuOH-1	42–60	55	60
BuOH-2	42–60	55	50
i-BuOH	42–60	55	45
t-BuOH	30–45	43	22

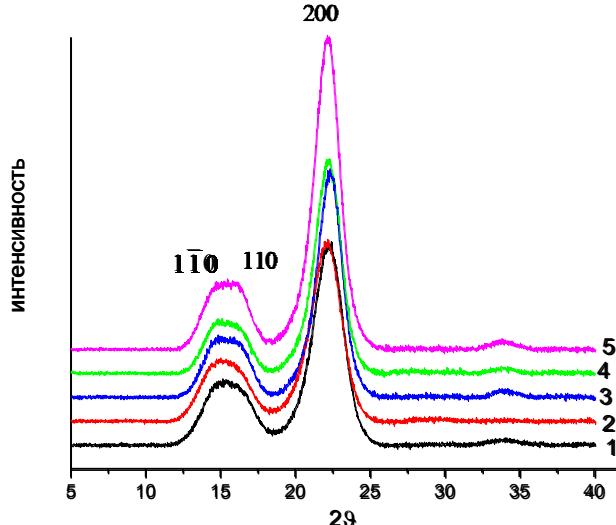


Рис. 2. Рентгенограммы пленок НКЦ, полученных в воде (1) и в среде BuOH-1 (2), BuOH-2 (3), i-BuOH (4) и t-BuOH (5)

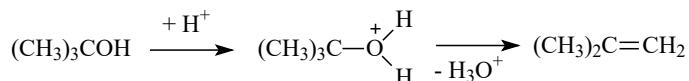
Таблица 2. Свойства образцов НКЦ, полученных в воде и спиртовой среде

Среда получения НКЦ	Индекс кристалличности	Размером кристаллитов в кристаллографической плоскости (200), нм	Степень полимеризации
Вода	80	3.3	80
BuOH-1	82	3.9	120
BuOH-2	81	3.7	90
i-BuOH	79	3.3	80
t-BuOH	78	3.3	120

Таблица 3. Заряд частиц и содержание серы в образцах НКЦ, полученных в воде и изученных спиртах

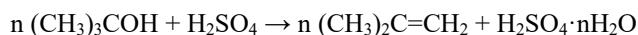
Среда получения НКЦ	Значение ζ -потенциала, мВ	Содержание серы в образце, %
Вода	-38	0.7
BuOH-1	-56	2.2
BuOH-2	-47	1.8
i-BuOH	-39	1.5
t-BuOH	-44	1.8

Процесс получения НКЦ в среде t-BuOH протекает иначе, и это связано с особенностями взаимодействия серной кислоты с t-BuOH. Взаимодействия третичных спиртов с серной кислотой происходит с образованием непредельных соединений. Согласно [35], при взаимодействии с H_2SO_4 происходит дегидратация t-BuOH с образованием газообразного бутилена:



Однако в нашем эксперименте при взаимодействии t-BuOH с серной кислотой ни при комнатной температуре, ни при нагревании до 50 °C газовыделения мы не наблюдали. Смешивание этих реагентов приводит к постепенному образованию двух хорошо разделенных слоев: верхнего бесцветного и нижнего, более тяжелого слоя желтоватого цвета, имеющего сильную кислую реакцию. ИК-спектр верхнего прозрачного слоя, зарегистрированный нами, показан на рисунке 3 электронного приложения.

Анализ полученного спектра показывает, что анализируемое вещество не является t-BuOH (нет полосы валентных колебаний $-OH$ – область 3500–3000 cm^{-1}) или эфиром трет-бутилола (нет полосы валентных колебаний C-O-C для нециклических эфиров – область 1105 cm^{-1}). Характеристические полосы ИК-спектра соответствуют валентным и деформационным колебаниям CH_3 -групп (полосы 2955, 2905, 2862, 1470, 1360 cm^{-1}) и валентным колебаниям двойной связи C=C (1635 cm^{-1}), что согласуется с данными авторов [35], которые считают, что в результате реакции t-BuOH с серной кислотой происходит дегидратация спирта с последующей олигомеризацией алкильных фрагментов в разветвленные ди-, три- и тетраолеиновые олигомеры:



Образующийся низкомолекулярный полизобутилен представляет собой вязкую жидкость с плотностью (0.880–0.910 г/см³ при 20 °C).

Таким образом, реакция деполимеризации целлюлозы протекает в нижнем слое, который представляет собой смесь серной кислоты, *трет*-бутиловых эфиров и/или *трет*-бутиловых эфиров серной кислоты. Титрование реакционной среды этого слоя гидроксидом натрия после завершения процесса получения НКЦ показало, что содержание серной кислоты в нижнем слое уменьшается незначительно. В то же время концентрация кислоты в нижнем слое значительно повышается вследствие расслаивания реакционной среды на верхний слой, состоящий, предположительно, из полизобутилена, и нижний, в котором происходит процесс деполимеризации целлюлозы. Это объясняет, почему процесс получения НКЦ в t-BuOH происходит при меньших исходных концентрациях H_2SO_4 , чем в других изомерах бутанола. Невысокий выход НКЦ в среде t-BuOH, по-видимому, связан с особенностями взаимодействия t-BuOH с серной кислотой, при котором происходит расходование спирта как реакционной среды. Аналогичную картину наблюдали авторы работы [36], изучавшие влияние изомеров бутанола на реакционную способность целлюлозы в синтезе бутиллевулиноватов, катализируемом жидкими и твердыми кислотными катализаторами.

Очевидно, что на процесс гидролиза целлюлозы в спиртовой среде влияют как природа спирта, так и содержание воды в системе целлюлоза/кислота/спирт. Даже при исходных безводных реагентах (спирте и концентрированной серной кислоте) всегда будет присутствовать вода, образующаяся в процессе этерификации спирта. Кроме того, некоторое количество воды всегда присутствует в целлюлозе. Для выяснения влияния содержания воды в спиртовой среде на процесс получения НКЦ нами был проведен дополнительный эксперимент (рис. 3).

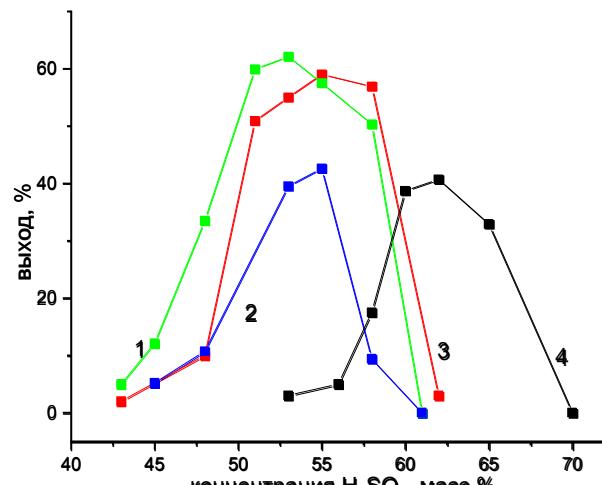


Рис. 3. Выход НКЦ в зависимости от концентрации кислоты при синтезе в среде $\text{BuOH}-1$ с добавками воды 5% (1) и 15% (2). Для сравнения приведены данные для синтеза НКЦ в среде $\text{BuOH}-1$ (3) и в воде (4)

На рисунке 3 приведены данные, показывающие влияние добавок воды в $\text{BuOH}-1$ на величину выхода НКЦ. Из рисунка 3 следует, что добавка воды 5% в $\text{BuOH}-1$ мало влияет на выход НКЦ по сравнению с чистым $\text{BuOH}-1$. При добавке воды 15% выход НКЦ падает до значений, характерных для синтеза в воде (~40%). В то же время интервал концентраций кислоты, в котором происходит эффективное выделение НКЦ, соответствует спиртовой среде (53–58%) и смещен в сторону меньших значений по сравнению с водой (для воды этот интервал концентраций кислоты составляет приблизительно 60–67%). Таким образом, содержание воды менее 5% практически не влияет на процесс получения НКЦ в спиртовой среде (в частности, в $\text{BuOH}-1$).

Из изложенного выше следует, что использование спиртовой среды повышает выход НКЦ и понижает оптимальную концентрацию серной кислоты по сравнению со стандартным водным гидролизом в аналогичных условиях. Повышение эффективности процесса гидролиза целлюлозы в спиртовой среде может определяться несколькими факторами. Ранее мы выдвинули гипотезу, согласно которой процесс деполимеризации целлюлозы при синтезе НКЦ [27] может идти более эффективно в среде, в которой сольватированный протон имеет значительно большую кислотность, чем кислотность иона гидроксония H_3O^+ ($\text{pKa} = 1.7$). Создать такую среду могут протонные растворители, в частности, спирты. Согласно литературным данным, значения pKa для протонированных спиртов уменьшаются в ряду CH_3OH_2^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}_2^+$, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}_2^+$ и составляют, соответственно, -2.2; -2.4; -3.2; -3.8.

Для активации процесса гидролиза (сольволиза) необходимо не только протонирование гликозидного кислорода, но и конформационные изменения в элементарных звеньях макромолекулы целлюлозы с целью преодоления структурных (водородные связи) и электронных (аномерные эффекты) факторов, препятствующих процессу [37, 38].

Элементарное звено макромолекулы целлюлозы находится в энергетически наиболее стабильной конформации «кресла», что наряду с внутримолекулярными водородными связями, отсутствием достаточной свободы вращения вокруг гликозидной связи и ее экваториальной направленностью (экзо-аномерный эффект) значительно повышает энергию активации гидролиза. Протонирование гликозидного кислорода уменьшает экзо-аномерный эффект и приводит к удлинению гликозидной связи [39]. Последующие за этим конформационные изменения и стабилизация тех или иных конформеров зависят от природы растворителя, участвующего в сольватации мономерного звена целлюлозы [40, 41]. Вода как полярный растворитель способствует усилинию экзо-аномерного эффекта. В растворителе с меньшей диэлектрической проницаемостью стабилизируются конформеры, отличные от конформации «кресла», что уменьшает экзо-аномерный эффект и облегчает процесс разрыва гликозидной связи. Таким образом, низкая диэлектрическая проницаемость бутанолов способствует стабилизации конформеров, облегчающих процесс гидролиза.

Кроме того, в реальном процессе гидролиза происходит не избирательное протонирование гликозидного кислорода, а протонируются все остальные атомы кислорода в мономерном звене целлюлозы, поскольку они являются более основными. Можно предположить, что протонированные атомы кислорода в

макромолекуле целлюлозы будут предпочтительнее взаимодействовать с более основными, чем вода, молекулами спиртов, что приведет к ослаблению внутримолекулярных водородных связей, что также способствует уменьшению экзо-аномерного эффекта и, следовательно, будет уменьшать энергию активации гидролиза.

Заключение

Гидролиз сульфатной целлюлозы в среде изомеров бутанола с целью получения НКЦ показал, что спиртовая среда позволяет повышать выход НКЦ и понижает оптимальную концентрацию кислоты по сравнению с гидролизом в воде в аналогичных условиях (концентрация суспензии СЦ 0.025 г/мл, 50 °С, 2 ч). Максимальный выход НКЦ в BuOH-1 достигает 60% при концентрации серной кислоты 55%. При этом замена BuOH-1 на изомеры BuOH-2 и i-BuOH не оказывает существенного влияния на процесс получения НКЦ. Невысокий выход НКЦ в среде t-BuOH, по-видимому, связан с особенностями взаимодействия t-BuOH с серной кислотой, при котором происходит их взаимодействие с расходованием спирта как реакционной среды. Свойства НКЦ, полученной в спиртовой среде, аналогичны свойствам НКЦ, полученной сернокислотным гидролизом в воде, за исключением повышенного содержания поверхностных сульфогрупп.

Дополнительная информация

В электронном приложении к статье (DOI: <http://www.doi.org/10.14258/jcprmt.20250214815s>) приведен дополнительный экспериментальный материал, раскрывающий основные положения, изложенные в статье.

Благодарности

Данные получены с использованием оборудования центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Института химии растворов имени Г.А. Крестова Российской академии наук. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Habibi Y., Lucia L., Rojas O. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications // Chem. Rev. 2010. Vol. 110, no. 6. 3479. <https://doi.org/10.1021/cr900339w>.
2. Klemm D., Kramer F., Moritz S., Lindstrm T., Ankerfors M., Gray D., Dorris A. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. Vol. 50. Pp. 5438–5466. <https://doi.org/10.1002/anie.201001273>.
3. Kose O., Tran A., Lewis L., Hamad W.Y., MacLachlan M.J. Unwinding a spiral of cellulose nanocrystals for stimuli-responsive stretchable optics // Nature Communications. 2019. Vol. 10. Pp. 510–518. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08351-6>.
4. Andrew L.J., Walters C.M., Hamad W.Y., MacLachlan M.J. Coassembly of Cellulose Nanocrystals and Neutral Polymers in Iridescent Chiral Nematic Films // Biomacromolecules. 2023. Vol. 24. Pp. 896–908. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.2c01325>.
5. Frka-Petescic B., Parton T.G., Honorato-Rios C., Narkevicius A., Ballu K., Shen Q., Lu Z., Ogawa Y., Haataja J.S., Droguet B.E., Parker R.M., Vignolini S. Structural Color from Cellulose Nanocrystals or Chitin Nanocrystals: Self-Assembly, Optics, and Applications // Chem. Rev. 2023. Vol. 123. Pp. 12595–12756. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00836>.
6. Giese M., Blusch L.K., Khan M.K., MacLachlan M.J. Functional Materials from Cellulose-Derived Liquid-Crystal Templates // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. Vol. 54. Pp. 2888–2910. <https://doi.org/10.1002/anie.201407141>.
7. Kargarzadeh H., Iocovich M., Ahmad I., Thomas S., Dufresne A. Methods for Extraction of Nanocellulose from Various Sources // Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017. Pp. 1–49. <https://doi.org/10.1002/9783527689972.ch1>.

8. Foster E.J., Moon R.J., Agarwal U.P. et al. Current characterization methods for cellulose nanomaterials // *Chem. Soc. Rev.* 2018. Vol. 47. Pp. 2609–2679. <https://doi.org/10.1039/c6cs00895j>.
9. Haldar D., Purkait M.K. Micro and nanocrystalline cellulose derivatives of lignocellulosic biomass: A review on synthesis, applications and advancements // *Carbohydrate Polymers*. 2020. Vol. 250. 116937. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116937>.
10. Bondeson D., Mathew A., Oksman K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis // *Cellulose*. 2006. Vol. 13. Pp. 171–180. <https://doi.org/10.1007/s10570-006-9061-4>.
11. Wang H., Du Q., Liu Y., Cheng S. Prediction and analysis of preparation of cellulose nanocrystals with machine learning // *Cellulose*. 2023. Vol. 30. Pp. 6273–6287. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05260-2>.
12. Pradhan D., Jaiswal A.K., Jaiswal S. Emerging Technologies for the Production of Nanocellulose from Lignocellulosic biomass // *Carbohydrate Polymers*. 2022. Vol. 285. 119258. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119258>.
13. Wang Y., Liu H., Wang Q., An X., Ji X., Tian Z., Liu S., Yang G. Recent advances in sustainable preparation of cellulose nanocrystals via solid acid hydrolysis: A mini-review International // *Journal of Biological Macromolecules*. 2023. Vol. 253. 127353. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127353>.
14. Yamada T., Yamaguchi M., Kubo S., Hishikawa Y. Direct Production of Alkyl Levulinate from Cellulosic Biomass by a Single-Step Acidic Solvolysis System at Ambient Atmospheric Pressure // *BioResources*. 2015. Vol. 10, no. 3. Pp. 4961–4969. <https://doi.org/10.1537/biores.10.3.4961-4969>.
15. Zhu S., Guo J., Wang X., Wang J., Fan W. Alcoholysis: A Promising Technology for Conversion of Lignocellulose and Platform Chemicals // *Chem. Sus. Chem.* 2017. Vol. 10, no. 12. Pp. 2547–2559. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700597>.
16. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М., 1972. 520 с.
17. Bouchard J., Lacelle S., Chornet E., Vidal P.P., Overend R.R. Mechanism of depolymerization of cellulose by ethylene glycol solvolysis // *Holzforschung*. 1993. Vol. 47, no. 4. Pp. 291–296. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1993.47.4.291>.
18. Badgujar K.C., Badgujar V.C., Bhanage B.M. Synthesis of alkyl levulinate as fuel blending agent by catalytic valorization of carbohydrates via alcoholysis: Recent advances and challenges // *Catal. Today*. 2023. Vol. 408. Pp. 9–21. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.10.008>.
19. Deng W., Liu M., Zhang Q., Wang Y. Direct transformation of cellulose into methyl and ethyl glucosides in methanol and ethanol media catalyzed by heteropolyacids // *Catal. Today*. 2011. Vol. 164, no. 1. Pp. 461–466. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.10.055>.
20. Torlopov M.A., Mikhaylov V.I., Udaratina E.V., Aleshina L.A., Prusskii A.I., Tsvetkov N.V., Krivoshapkin P.V. Cellulose nanocrystals with different length-to-diameter ratios extracted from various plants using novel system acetic acid/phosphotungstic acid/octanol-1 // *Cellulose*. 2018. Vol. 25. Pp. 1031–1046. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1624-z>.
21. Torlopov M.A., Martakov I.S., Mikhaylov V.I., Krivoshapkin P.V., Tsvetkov N.V., Sitnikov P.A., Udaratina E.V. Disk-like nanocrystals prepared by solvolysis from regenerated cellulose and colloid properties of their hydroxols // *Carbohydr. Polym.* 2018. Vol. 200. Pp. 162–172. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.002>.
22. Li Y., Liu Y., Chen W., Wang Q., Liu Y., Li J., Yu H. Facile extraction of cellulose nanocrystals from wood using ethanol and peroxide solvothermal pretreatment followed by ultrasonic nanofibrillation // *Green Chem.* 2016. Vol. 18. Pp. 1010–1018. <https://doi.org/10.1039/C5GC02576A>.
23. de Oliveira F.B., Bras J., Pimenta M.T.B., da Silva Curvelo A.A., Belgacem M.N. Production of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse fibers and pith // *Ind. Crop. Prod.* 2016. Vol. 93. Pp. 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.064>.
24. Hernández J., Romero V., Escalante A., Toriz G., Rojas O., Sulbarán B. *Agave tequilana* bagasse as source of cellulose nanocrystals via organosolv treatment // *BioRes*. 2018. Vol. 13, no. 2. Pp. 3603–3614. <https://doi.org/10.1537/biores.13.2.3603-3614>.
25. Barbash V.A., Yaschenko O.V., Shniruk O.M. Preparation and Properties of Nanocellulose from Organosolv Straw Pulp // *Nanoscale Res. Lett.* 2017. Vol. 12. Pp. 1–8. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2001-4>.
26. Zhang R., Liu Y. High energy oxidation and organosolv solubilization for high yield isolation of cellulose nanocrystals (CNC) from Eucalyptus hardwood // *Sci. Rep.* 2018. Vol. 8. 16505. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-34667-2>.
27. Surov O.V., Afineevskii A.V., Voronova M.I. Sulfuric acid alcoholysis as a way to obtain cellulose nanocrystals // *Cellulose*. 2023. Vol. 30. Pp. 9391–9404. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05470-8>.
28. Lee M., Heo M., Lee H., Shin J. Facile and Quantitative Method for Estimating the Isolation Degree of Cellulose Nanocrystals (CNCs) Suspensions // *Materials*. 2021. Vol. 14, no. 21. 6463. <https://doi.org/10.3390/ma14216463>.
29. Beck S., Bouchard J., Berry R. Dispersibility in Water of Dried Nanocrystalline Cellulose // *Biomacromolecules*. 2012. Vol. 13, no. 5. Pp. 1486–1494. <https://doi.org/10.1021/bm300191k>.
30. Segal L., Creely J.J., Martin A.E., Conrad C.M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer // *Text. Res. J.* 1959. Vol. 29, no. 10. Pp. 786–794. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>.
31. Аналитический контроль производства искусственных волокон: справочное пособие / под ред. А.К. Диброва, В.С. Матвеева. М., 1986. 336 с.
32. Chen L., Wang Q., Hirth K., Baez C., Agarwal U.P., Zhu J.Y. Tailoring the yield and characteristics of wood cellulose nanocrystals (CNC) using concentrated acid hydrolysis // *Cellulose*. 2015. Vol. 22. Pp. 1753–1762. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0615-1>.

33. Kontturi E., Meriluoto A., Penttilä P.A., Baccile N., Malho J.-M., Potthast A., Rosenau T., Ruokolainen J., Serimaa R., Laine J., Sixta H. Degradation and Crystallization of Cellulose in Hydrogen Chloride Vapor for High-Yield Isolation of Cellulose Nanocrystals // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. Vol. 55. Pp. 14455–14458. <https://doi.org/10.1002/anie.201606626>.
34. Lorenz M., Sattler S., Reza M., Bismarck A., Kontturi E. Cellulose nanocrystals by acid vapour: towards more effortless isolation of cellulose nanocrystals // *Faraday Discuss.* 2017. Vol. 202. Pp. 315–330. <https://doi.org/10.1039/C7FD00053G>.
35. Kazansky V.B., Figueras F., de Menorval L.C. In situ ^{13}C NMR study of tert-butanol interaction with moderately concentrated sulfuric acid // *Catalysis Letters*. 1994. Vol. 29. Pp. 311–323. <https://doi.org/10.1007/BF00807110>.
36. Démolis A., Eternot M., Essayem N., Rataboul F. Influence of butanol isomers on the reactivity of cellulose towards the synthesis of butyl levulimates catalyzed by liquid and solid acid catalysts // *New J. Chem.* 2016. Vol. 40. Pp. 3747–3754. <https://doi.org/10.1039/C5NJ02493E>.
37. Loerbroks C., Rinaldi R., Thiel W. The Electronic Nature of the 1,4- β -Glycosidic Bond and Its Chemical Environment: DFT Insights into Cellulose Chemistry // *Chem. Eur. J.* 2013. Vol. 19. Pp. 16282–16294. <https://doi.org/10.1002/chem.201301366>.
38. Loerbroks C., Boulanger E., Thiel W. Solvent Influence on Cellulose 1,4- β -Glycosidic Bond Cleavage: A Molecular Dynamics and Metadynamics Study // *Chem. Eur. J.* 2015. Vol. 21. Pp. 5477–5487. <https://doi.org/10.1002/chem.201405507>.
39. Loerbroks C., Heimermann A., Thiel W. Solvents Effects on the Mechanism of Cellulose Hydrolysis: A QM/MM Study // *J. Comput. Chem.* 2015. Vol. 36. Pp. 1114–1123. <https://doi.org/10.1002/jcc.23898>.
40. Wang C., Ying F., Wu W., Mo Y. How Solvent Influences the Anomeric Effect: Roles of Hyperconjugative versus Steric Interactions on the Conformational Preference // *J. Org. Chem.* 2014. Vol. 79. Pp. 1571–1581. <https://doi.org/10.1021/jo402306e>.
41. Praly J.-P., Lemieux R.U. Influence of solvent on the magnitude of the anomeric effect // *Can. J. Chem.* 1987. Vol. 65. Pp. 213–223. <https://doi.org/10.1139/v87-034>.

Поступила в редакцию 19 февраля 2024 г.

После переработки 25 апреля 2024 г.

Принята к публикации 11 апреля 2025 г.

Voronova M.I.*, Surov O.V. PREPARATION OF NANOCRYSTALLINE CELLULOSE IN A BUTANOL ENVIRONMENT

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia, miv@isc-ras.ru

Nanocrystalline cellulose (NCC) was obtained from sulfate cellulose in the presence of a sulfuric acid catalyst in the environment of butanol isomers: butanol-1, butanol-2, isobutanol, and tert-butanol. It was found that under the given synthesis conditions (0.025 g/ml concentration of sulfate cellulose suspension, temperature of 50 °C, duration of 2 hours), the maximum NCC yield of 60% was achieved in butanol-1 at a sulfuric acid concentration of 55%. The physicochemical properties of the synthesized NCC were studied. The size and shape of NCC particles were determined, their surface charge, the degree of polymerization were evaluated, elemental and X-ray phase analysis were carried out, and IR spectra of NCC films were analyzed. It was revealed that the properties of NCC obtained in an alcoholic medium are similar to the properties of NCC obtained by sulfuric acid hydrolysis in water, with the exception of an increased content of surface sulfate groups.

Keywords: cellulose nanocrystals, isolation, hydrolysis in alcohol medium, yield, properties.

For citing: Voronova M.I., Surov O.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 2, pp. 111–122. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250214815>.

* Corresponding author.

References

1. Habibi Y., Lucia L., Rojas O. *Chem. Rev.*, 2010, vol. 110, no. 6, 3479. <https://doi.org/10.1021/cr900339w>.
2. Klemm D., Kramer F., Moritz S., Lindstrm T., Ankerfors M., Gray D., Dorris A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, vol. 50, pp. 5438–5466. <https://doi.org/10.1002/anie.201001273>.
3. Kose O., Tran A., Lewis L., Hamad W.Y., MacLachlan M.J. *Nature Communications*, 2019, vol. 10, pp. 510–518. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08351-6>.
4. Andrew L.J., Walters C.M., Hamad W.Y., MacLachlan M.J. *Biomacromolecules*, 2023, vol. 24, pp. 896–908. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.2c01325>.
5. Frka-Petescic B., Parton T.G., Honorato-Rios C., Narkevicius A., Ballu K., Shen Q., Lu Z., Ogawa Y., Haataja J.S., Drogue B.E., Parker R.M., Vignolini S. *Chem. Rev.*, 2023, vol. 123, pp. 12595–12756. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00836>.
6. Giese M., Blusch L.K., Khan M.K., MacLachlan M.J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, vol. 54, pp. 2888–2910. <https://doi.org/10.1002/anie.201407141>.
7. Kargarpazdeh H., Ieloovich M., Ahmad I., Thomas S., Dufresne A. *Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017, pp. 1–49. <https://doi.org/10.1002/9783527689972.ch1>.
8. Foster E.J., Moon R.J., Agarwal U.P. et al. *Chem. Soc. Rev.*, 2018, vol. 47, pp. 2609–2679. <https://doi.org/10.1039/c6cs00895j>.
9. Halder D., Purkait M.K. *Carbohydrate Polymers*, 2020, vol. 250, 116937. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116937>.
10. Bondeson D., Mathew A., Oksman K. *Cellulose*, 2006, vol. 13, pp. 171–180. <https://doi.org/10.1007/s10570-006-9061-4>.
11. Wang H., Du Q., Liu Y., Cheng S. *Cellulose*, 2023, vol. 30, pp. 6273–6287. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05260-2>.
12. Pradhan D., Jaiswal A.K., Jaiswal S. *Carbohydrate Polymers*, 2022, vol. 285, 119258. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119258>.
13. Wang Y., Liu H., Wang Q., An X., Ji X., Tian Z., Liu S., Yang G. *Journal of Biological Macromolecules*, 2023, vol. 253, 127353. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127353>.
14. Yamada T., Yamaguchi M., Kubo S., Hishikawa Y. *BioResources*, 2015, vol. 10, no. 3, pp. 4961–4969. <https://doi.org/10.1537/biores.10.3.4961-4969>.
15. Zhu S., Guo J., Wang X., Wang J., Fan W. *Chem. Sus. Chem*, 2017, vol. 10, no. 12, pp. 2547–2559. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700597>.
16. Rogovin Z.A. *Khimiya tselyuloly* [Chemistry of cellulose]. Moscow, 1972, 520 p. (in Russ.).
17. Bouchard J., Lacelle S., Chornet E., Vidal P.P., Overend R.R. *Holzforschung*, 1993, vol. 47, no. 4, pp. 291–296. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1993.47.4.291>.
18. Badgugar K.C., Badgugar V.C., Bhanage B.M. *Catal. Today*, 2023, vol. 408, pp. 9–21. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.10.008>.
19. Deng W., Liu M., Zhang Q., Wang Y. *Catal. Today*, 2011, vol. 164, no. 1, pp. 461–466. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.10.055>.
20. Torlopov M.A., Mikhaylov V.I., Udaratina E.V., Aleshina L.A., Prusskii A.I., Tsvetkov N.V., Krivoshapkin P.V. *Cellulose*, 2018, vol. 25, pp. 1031–1046. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1624-z>.
21. Torlopov M.A., Martakov I.S., Mikhaylov V.I., Krivoshapkin P.V., Tsvetkov N.V., Sitnikov P.A., Udaratina E.V. *Carbohydr. Polym.*, 2018, vol. 200, pp. 162–172. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.002>.
22. Li Y., Liu Y., Chen W., Wang Q., Liu Y., Li J., Yu H. *Green Chem.*, 2016, vol. 18, pp. 1010–1018. <https://doi.org/10.1039/C5GC02576A>.
23. de Oliveira F.B., Bras J., Pimenta M.T.B., da Silva Curvelo A.A., Belgacem M.N. *Ind. Crop. Prod.*, 2016, vol. 93, pp. 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.064>.
24. Hernández J., Romero V., Escalante A., Toriz G., Rojas O., Sulbarán B. *BioRes.*, 2018, vol. 13, no. 2, pp. 3603–3614. <https://doi.org/10.1537/biores.13.2.3603-3614>.
25. Barash V.A., Yaschenko O.V., Shniruk O.M. *Nanoscale Res. Lett.*, 2017, vol. 12, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2001-4>.
26. Zhang R., Liu Y. *Sci. Rep.*, 2018, vol. 8, 16505. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-34667-2>.
27. Surov O.V., Afineevskii A.V., Voronova M.I. *Cellulose*, 2023, vol. 30, pp. 9391–9404. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05470-8>.
28. Lee M., Heo M., Lee H., Shin J. *Materials*, 2021, vol. 14, no. 21, 6463. <https://doi.org/10.3390/ma14216463>.
29. Beck S., Bouchard J., Berry R. *Biomacromolecules*, 2012, vol. 13, no. 5, pp. 1486–1494. <https://doi.org/10.1021/bm300191k>.
30. Segal L., Creely J.J., Martin A.E., Conrad C.M. *Text. Res. J.*, 1959, vol. 29, no. 10, pp. 786–794. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>.
31. *Analiticheskiy kontrol' proizvodstva iskusstvennykh volokon: spravochnoye posobiye* [Analytical control of production of artificial fibers: reference manual], ed. A.K. Dibrov, V.S. Matveyev. Moscow, 1986, 336 p. (in Russ.).
32. Chen L., Wang Q., Hirth K., Baez C., Agarwal U.P., Zhu J.Y. *Cellulose*, 2015, vol. 22, pp. 1753–1762. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0615-1>.

33. Kontturi E., Meriluoto A., Penttilä P.A., Baccile N., Malho J.-M., Potthast A., Rosenau T., Ruokolainen J., Serimaa R., Laine J., Sixta H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, vol. 55, pp. 14455–14458. <https://doi.org/10.1002/anie.201606626>.
34. Lorenz M., Sattler S., Reza M., Bismarck A., Kontturi E. *Faraday Discuss.*, 2017, vol. 202, pp. 315–330. <https://doi.org/10.1039/C7FD00053G>.
35. Kazansky V.B., Figueras F., de Menorval L.C. *Catalysis Letters*, 1994, vol. 29, pp. 311–323. <https://doi.org/10.1007/BF00807110>.
36. Démolis A., Eternot M., Essayem N., Rataboul F. *New J. Chem.*, 2016, vol. 40, pp. 3747–3754. <https://doi.org/10.1039/C5NJ02493E>.
37. Loerbroks C., Rinaldi R., Thiel W. *Chem. Eur. J.*, 2013, vol. 19, pp. 16282–16294. <https://doi.org/10.1002/chem.201301366>.
38. Loerbroks C., Boulanger E., Thiel W. *Chem. Eur. J.*, 2015, vol. 21, pp. 5477–5487. <https://doi.org/10.1002/chem.201405507>.
39. Loerbroks C., Heimermann A., Thiel W. *J. Comput. Chem.*, 2015, vol. 36, pp. 1114–1123. <https://doi.org/10.1002/jcc.23898>.
40. Wang C., Ying F., Wu W., Mo Y. *J. Org. Chem.*, 2014, vol. 79, pp. 1571–1581. <https://doi.org/10.1021/jo402306e>.
41. Praly J.-P., Lemieux R.U. *Can. J. Chem.*, 1987, vol. 65, pp. 213–223. <https://doi.org/10.1139/v87-034>.

Received February 19, 2024

Revised April 25, 2024

Accepted April 11, 2025

Сведения об авторах

Воронова Марина Игоревна – старший научный сотрудник, miv@isc-ras.ru

Суров Олег Валентинович – старший научный сотрудник, ovs@isc-ras.ru

Information about authors

Voronova Marina Igorevna – Senior Researcher, miv@isc-ras.ru

Surov Oleg Valentinovich – Senior Researcher, ovs@isc-ras.ru