

ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.64:541.14:539.199

ПОЛИСАХАРИДНЫЕ АЭРОГЕЛИ КАК НОСИТЕЛИ ДЛЯ
ФТОРИРОВАННОГО ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ
ГЕТЕРОГЕННЫХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

© 2022 г. А. С. Копылов^{a,b,*}, Н. А. Аксенова^{a,c}, М. А. Савко^a, И. В. Шершнева^a, Т. С. Зархина^a,
А. В. Кривандин^d, О. В. Шаталова^d, А. В. Черкасова^a, П. С. Тимашев^{a,c,e}, А. Б. Соловьева^a

^a Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

^b Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
Российский технологический университет, Москва, Россия

^c Институт регенеративной медицины, Первый Московский государственный медицинский университет
им. И.М. Сеченова, Москва, Россия

^d Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

^e Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: via_cetra@mail.ru

Поступила в редакцию 07.07.2021 г.

После доработки 07.07.2021 г.

Принята к публикации 12.07.2021 г.

На основе фторированного тетрафенилпорфирина (ФТФП), иммобилизованного на полисахаридные аэрогели (хитозан, альгинат кальция), получены твердофазные фотосенсибилизирующие системы, активные в генерации синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$). Иммобилизация проведена в среде сверхкритического диоксида углерода (СК– CO_2) или при высаживании ФТФП на аэрогель (АЭГ) из раствора в хлороформе. В присутствии полученных фотокаталитических систем определены кинетические параметры окисления триптофана в водной среде и антрацена в СК– CO_2 . Показано, что способ иммобилизации порфирина на аэрогель хитозана не влияет на величину эффективной константы скорости фотоокисления; в то же время активные фотокаталитические системы для ФТФП, иммобилизованного на АЭГ альгината кальция, получены только при импрегнации полимера молекулами ФТФП в среде СК– CO_2 . При этом установлено, что ФТФП, иммобилизованный как на аэрогелях хитозана, так и альгината кальция, сохраняет свою функциональную активность в течение 3–4 циклов в модельных процессах фотоокисления. Для выяснения причин различия фотокаталитической активности твердофазных аэрогельных систем, содержащих порфириновые фотосенсибилизаторы, использован метод дифференциального термического анализа. Установлено, в частности, что обработка хлороформом практически не влияет на процесс термоокислительной деструкции системы ФТФП–аэрогель хитозана. Изменение процесса термоокислительной деструкции катализатора после обработки системы ФТФП–АЭГ альгината кальция хлороформом свидетельствовало об изменении структуры системы. Сделан вывод, что полученные фотостабильные фотосенсибилизирующие системы на основе аэрогелей альгината кальция или хитозана, содержащие фторированные тетрафенилпорфирины, могут быть использованы для проведения процессов фотоокисления органических субстратов как в водных растворах, так и в сверхкритической среде.

Ключевые слова: аэрогели, хитозан, альгинат кальция, фторированные порфириновые фотосенсибилизаторы, иммобилизация, сверхкритический диоксид углерода

DOI: 10.31857/S0044453722020133

Создание гетерогенных фотокаталитических систем, в том числе на основе порфириновых фотосенсибилизаторов (ПФС), “закрепленных” на полимерных носителях, повышает стабильность активных центров, упрощает процесс выделения конечных продуктов реакции и позволяет осуществлять обоснованный выбор катализаторов. Кроме того, в ряде случаев при иммобилизации гомогенных катализаторов на носители может из-

мениться направление реакции, что используется для получения целевых продуктов окисления. Так, ранее было показано, что тетрафенилпорфирин, иммобилизованный на сополимер тетрафторэтилена и перфтор-3,6-диоксо-5-метил-6-сульфонилфторидоктена-1 (МФ-4СК), меняет направление фотосенсибилизированной реакции окисления холестерина таким образом, что в качестве продукта реакции образуется производное

нор-холестана, а не 5- и 7-гидропероксиды холестерина, как в гомогенном фотоокислении [1]. Одна из проблем создания таких систем заключается в поиске носителя для иммобилизации функционально активных соединений [2].

К новым типам носителей, используемых в последнее время при создании гетерогенных каталитических систем, относятся аэрогели, наноструктурированные высокопористые материалы, обладающие большой удельной площадью поверхности и размерами пор порядка нескольких нанометров [3, 4]. Наиболее распространенными и изученными являются неорганические аэрогели, в частности, аэрогели на основе диоксида кремния, оксидов металлов, углерода [5, 6]. В последнее время изучаются возможности аэрогелей, сформированных на основе природных полимеров, обладающих собственной биологической [7, 8] и сорбционной активностью [9–11] для использования в медицине и фармакологии. Для этих целей используются природные полисахариды различной структуры: хитозан, крахмал, пектин, целлюлоза, альгинат натрия, карраген, агар-агар [2, 7, 9–11]. Значительное число работ посвящено получению каталитических систем на основе аэрогелей полисахаридов для органического синтеза. Такая особенность связана прежде всего с комплексообразующими свойствами хитозана и альгината натрия. В частности, известно получение полимерного катализатора при иммобилизации (в этаноле и среде СК–СО₂) комплекса Pd с сульфированным трифенилфосфином на твердые гели альгината кальция [12]. В таких системах низкомолекулярный катализатор не вымывается при регенерации, а введение следовых количеств воды повышает каталитическую активность системы. Иммобилизация металлокомплексного катализатора димавала Ru на аэрогель хитозана позволила получить полимерный катализатор, использование которого обеспечило высокие показатели реакции (выход и селективность) [13]. Дополнительное преимущество использования аэрогеля хитозана как носителя – его свойство катализировать некоторые реакции [14], а иммобилизация фотоактивных соединений (например, Fe- или Co-комплексов фталоцианинов) на аэрогель хитозана позволяет получать полимерные катализаторы, эффективные в процессах окисления олефинов (в ацетонитриле), в которых носитель выполняет роль сокатализатора [15]. Таким образом, полисахаридные аэрогели служат перспективными носителями для создания гетерогенных каталитических, в том числе порфириносодержащих, систем.

В данной работе твердофазные системы ПФС–аэрогели получены двумя разными способами: импрегнацией полимеров фторированным тетрафенилпорфирином (ФТФП) в среде СК–СО₂ или

адсорбцией ФТФП из его раствора в хлороформе. Выбор ФТФП в качестве фотосенсибилизатора связан с его высокой функциональной активностью в процессе генерации синглетного кислорода и хорошей растворимостью в хлороформе и среде СК–СО₂ [16], что обуславливало введение молекул ФТФП в матрицу в разогретом состоянии. В работе установлено влияние природы полимеров, а также способа иммобилизации на активность полученных систем в процессах генерации синглетного кислорода (в модельных реакциях окисления триптофана в водной фазе и окисления антрацена в среде СК–СО₂). Методами дифференциального термического анализа и рентгеновской дифракции выявлены структурные особенности полисахаридных матриц, обуславливающие функциональные свойства фотосенсибилизирующих систем ПФС–аэрогели.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителей для ПФС использовали полисахаридные аэрогели на основе хитозана (Sigma, $M_w = 50–190$ кДа, степень деацетилирования 75–85%), а также альгината кальция, полученного из альгината натрия (Русхим). Структурные формулы альгината натрия и хитозана представлены на рис. 1. В качестве фотосенсибилизатора использовали безметалльный *мезо*-тетракис(пентафторфенил)порфирин (ФТФП, Sigma). Структурная формула ФТФП представлена на рис. 1в.

Аэрогели полисахаридов получали из соответствующих гидрогелей, представляющих собой сферические трехмерно-сшитые структуры (диаметром $d_0 = 2–3$ мм). Гидрогели альгината кальция получали из водных растворов альгината натрия с использованием сшивающего агента хлорида кальция по методикам, разработанным в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева (РХТУ) Н.В. Меньшутиной, А.Е. Лебедевым, Д.Д. Ловской [17]. Сшитые гидрогели хитозана получали добавлением по каплям 3% раствора хитозана в 2% уксусной кислоте в 4.0 М водный раствор КОН согласно [18]; сформировавшиеся частицы промывали водой до нейтральной реакции среды. В сшитых гидрогелях полисахаридов замещали воду на изопропиловый спирт (“х.ч.”), получая алкогели альгината кальция и хитозана. Алкогели сушили в сверхкритическом диоксиде углерода в проточном сосуде объемом 40 см³ при 40°C и давлении ~13 МПа в течение 8 ч с образованием соответствующих аэрогелей (твердых гелей): альгинат-кальциевых (АКА) и хитозановых (ХА).

Удельную площадь поверхности твердых гелей определяли по низкотемпературной (80 К) адсорбции аргона по методу БЭТ [2]. Значение

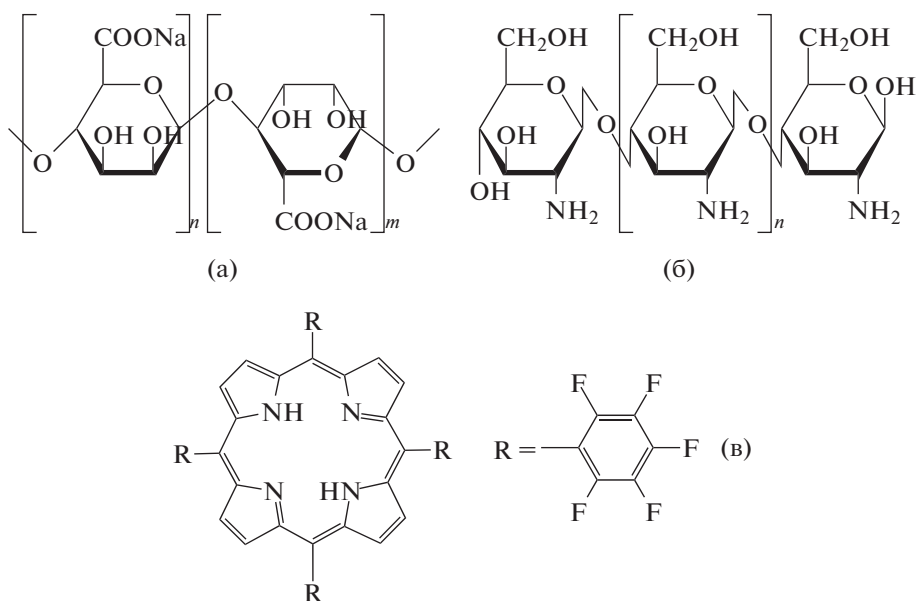


Рис 1. Структурные формулы альгината натрия (а), хитозана (б) и фторированного тетрафенилпорфирина (в).

удельной поверхности ($S_{уд}$) для АКА составляло 340–360 м²/г, для ХА 290–310 м²/г.

Иммобилизацию ПФС на носители осуществляли импрегнацией твердых гелей порфирином в среде СК–СО₂ (90°C, 17 МПа, 1 ч) (ФТФП–носитель_{СК}) [2] или иммобилизацией ФТФП из раствора в хлороформе (2 ч при комнатной температуре) (ФТФП–носитель_{р-р}). Содержание ПФС в твердых гелях определяли по интенсивности полосы Sore в электронных спектрах поглощения (ЭСП) порфиринсодержащих растворов, полученных после растворения аэрогелей альгината кальция в водном растворе карбоната натрия, хитозана – в 0.2 М соляной кислоте. Содержание порфирина в полимерах, $C_{ФТФП}$, составляло 5.0×10^{-7} – 1.0×10^{-5} моль/г.

Фотокаталитическую активность наполненных полимеров в воде определяли в модельном процессе окисления триптофана (тестового субстрата), аналогично методике, описанной в [2]. Для оценки возможности многократного использования каталитических систем на основе аэрогелей проводили последовательное фотоокисление триптофана в присутствии хитозановых аэрогелей с иммобилизованным ФТФП [2].

В среде СК–СО₂ для определения фотокаталитической активности ФТФП, иммобилизованного на АКА, использовали модельную реакцию окисления антрацена [16]. Реакцию проводили при температуре 50°C, давлении 10 МПа в стальном реакторе объемом 2 см³ с кварцевыми окошками, что позволяло регистрировать изменения ЭСП антрацена непосредственно в ходе процесса

в среде СК–СО₂. Скорость реакции фотоокисления определяли на основе кинетической зависимости концентрации $C(t)$ субстрата от времени t , рассчитываемой на основе уменьшения оптической плотности полосы поглощения антрацена ($\lambda = 350$ нм), измеряемой с интервалом 30 с в течение $\Delta t = 5$ мин, в области линейной зависимости изменения оптической плотности от времени. Концентрация антрацена составляла 1.2×10^{-4} моль/л, масса образцов АКА – 10 мг, содержание порфирина в АКА 2.0×10^{-6} моль/г. Для возбуждения порфирина реакционную смесь освещали полупроводниковым лазером с $\lambda = 405$ нм и мощностью 100 мВт (производство ООО “ЛаС”, Россия). Перед исследованием фотокаталитической активности для удаления с поверхности АКА неиммобилизованного ФТФП полученные образцы дважды выдерживали в среде СК–СО₂ (50°C, 10 МПа) по 2 ч.

Эффективные константы скорости фотоокисления субстрата ($k_{эфф}$, г/(с моль)), во всех случаях рассчитывали относительно содержания ФТФП в аэрогелях так, что $k_{эфф} = \Delta C_{суб}/(C_{суб} C_{ФТФП} \Delta t)$, где $C_{суб}$ и $\Delta C_{суб}$ – соответственно концентрация субстрата в начальный момент времени и ее уменьшение при фотоокислении за время Δt (начальный интервал времени реакции, до 5 мин).

Дифференциальный термический анализ образцов аэрогелей альгината кальция и хитозана проводили на синхронном термоанализаторе STA 449 F3 фирмы NETTZN согласно методике, приведенной в [2]. Процесс термоокислительной деструкции (ТОД) образцов проводили на воздухе в интервале температур 20–600°C, исследовали

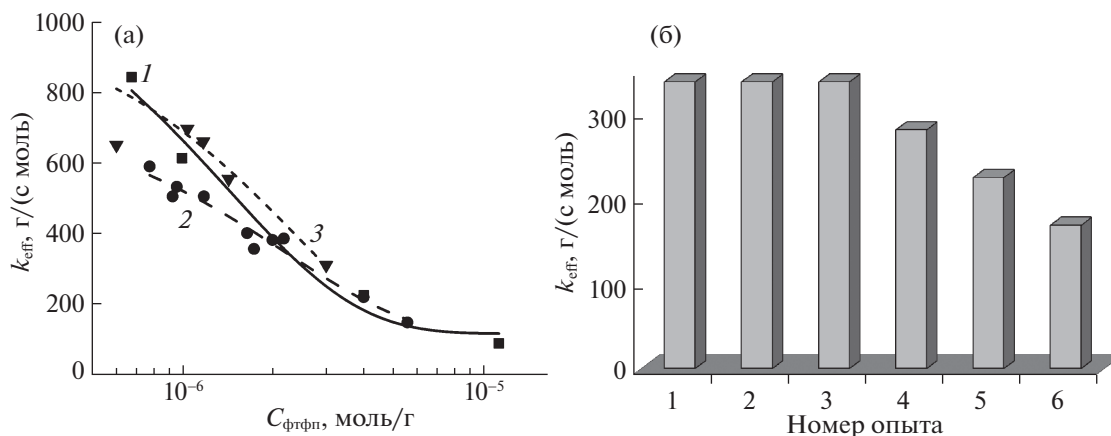


Рис. 2. Зависимости эффективной константы фотоокисления триптофана в воде в присутствии ФТФП, иммобилизованного на АКА (1) и ХА (2, 3) в среде СК–СО₂ (1, 3) и из раствора в хлороформе (2), от содержания порфирина в полимере (а); б – гистограмма активности ($k_{\text{эфф}}$) ФТФП, иммобилизованного на ХА в среде СК–СО₂, при многократном использовании системы в качестве фотосенсибилизатора, $C_{\text{ФТФП}} = 2 \times 10^{-6}$ моль/г.

зависимости потери массы и тепловых эффектов (ДСК) от температуры.

Рентгенодифракционное исследование исходных порошков полисахаридов и полученных из них аэрогелей проводили в области больших и малых углов рассеяния в центре рентгенодифракционного анализа ИБХФ РАН на дифрактометре с позиционно-чувствительным детектором [2]. Интенсивность рентгеновского рассеяния измеряли “на просвет” в интервале значений модуля дифракционного вектора $0.04 \text{ nm}^{-1} < S < 4.5 \text{ nm}^{-1}$ ($S = 2\sin\theta/\lambda$, 2θ – угол рассеяния, λ – длина волны рентгеновского излучения; для использованного излучения $\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$).

ЭСП образцов регистрировали на спектрофотометре Cary 50 (Varian, США) в диапазоне 200–800 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фотосенсибилизирующая активность ФТФП, иммобилизованного на полисахаридных аэрогелях, в водном растворе субстрата

На рис. 2а приведены зависимости эффективной константы скорости фотоокисления триптофана ($k_{\text{эфф}}$) в присутствии фторированного тетрафенилпорфирина, иммобилизованного описанными выше способами на аэрогели: альгината

Таблица 1. Средние значения ($k_{\text{эфф}}$, г/(с моль)) для иммобилизованного на полисахаридных аэрогелях ФТФП при его содержании $\sim 7 \times 10^{-7}$ моль/г

ФТФП–АКА _{СК}	ФТФП–АКА _{р-р}	ФТФП–ХА _{СК}	ФТФП–ХА _{р-р}
840	190	580	590

кальция (ФТФП–АКА_{СК}, кривая 1) и хитозана (ФТФП–ХА_{р-р} и ФТФП–ХА_{СК}, кривые 2 и 3), от содержания порфирина в полимере. Видно, что значения $k_{\text{эфф}}$ с ростом содержания фотосенсибилизатора во всех случаях падают в ~ 6 – 10 раз. Подобные зависимости были получены ранее для ПФС, иммобилизованных на полимерных носителях различной природы, а снижение активности порфиринов обусловлено интенсификацией процессов агрегации с ростом их концентрации [19].

При этом, как видно из рис. 2а, при низких содержаниях ПФС $\sim 7 \times 10^{-7}$ моль/г значения эффективных констант скорости фотоокисления триптофана в присутствии фторированного тетрафенилпорфирина, введенного в альгинат кальция в среде СК–СО₂, в ~ 1.5 раза выше, чем для систем на основе хитозана. Одним из объяснений несколько большей активности ФТФП, иммобилизованного на аэрогеле альгината кальция, может быть различие в значениях площади поверхности АКА и ХА, т.е. в условиях, когда порфирин максимально дезагрегирован (при низких содержаниях ПФС), становится значимым влияние площади поверхности. О влиянии площади поверхности аэрогельного носителя на фотосенсибилизирующие свойства иммобилизованного ФТФП также свидетельствует значительное падение константы $k_{\text{эфф}}$ в случае системы ФТФП–АКА_{р-р} (табл. 1). Было установлено, что площадь поверхности альгинат-кальциевых аэрогелей уменьшается на $\sim 20\%$ (до $\sim 270 \text{ м}^2/\text{г}$) в результате обработки его хлороформом, в то время как соответствующая величина для хитозановых аэрогелей практически не менялась.

Как следует из рис. 2б, фотокаталитические системы ФТФП–ХА_{СК} сохраняют свою активность при многократном их использовании (до

4 циклов). При этом не наблюдалось снижения концентрации порфирина в процессе окисления, а снижение k_{eff} , очевидно, связано со снижением доступности фотосенсибилизирующих центров для субстрата. Аналогичные результаты были получены ранее для систем тетрафенилпорфирин–АКА [2]. Таким образом, все системы, кроме ФТФП–АКА_{р-р}, обладают сопоставимой активностью.

Фотосенсибилизирующая активность ФТФП, иммобилизованного на полисахаридных аэрогелях, в среде СК–СО₂

Известно, что СК–СО₂ – перспективная среда для проведения фотокаталитического окисления органических субстратов благодаря длительному времени жизни синглетного кислорода (~5 мс), по сравнению с большинством органических сред [20]. Была исследована фотокаталитическая активность полученных АКА с иммобилизованным ФТФП при многократном окислении антрацена в среде СК–СО₂ (рис. 3). Показано, что, как и в случае с водной фазой, полученные каталитические системы обладали активностью при окислении субстрата ($k_{\text{eff}} = 250–350$ г/(с моль)), сохраняющейся до 4 циклов. При этом установлено, что предварительное выдерживание каталитической системы в условиях СК–СО₂ позволило избавиться от высвобождения ФТФП в объем реактора и загрязнения продуктов реакции при многократном использовании. Таким образом, указанные каталитические системы могут оказаться перспективными при использовании в среде СК–СО₂.

Структурные особенности полисахаридных аэрогелей

Для выявления особенностей формирования аэрогелей хитозана и альгината кальция было проведено рентгенодифракционное исследование этих аэрогелей и исходных полисахаридов, из которых они были получены. На рис. 4а и 4б приведены дифрактограммы исходного хитозана и его аэрогеля. Для альгината кальция были получены аналогичные результаты. Дифрактограммы порошка хитозана (рис. 4а, кривая 1) и его аэрогеля (рис. 4б, кривая 1) содержат широкие дифракционные пики, характерные для структуры хитозана. Основное различие наблюдается в области малых углов рассеяния (рис. 4б). Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния аэрогеля хитозана (рис. 4б, кривая 2) в десятки раз выше интенсивности рассеяния исходным хитозаном (рис. 4б, кривая 1). Это, очевидно, связано с пористой (5–30 нм [18]) структурой аэрогеля хитозана, обуславливающей высокую удельную площадь поверхности (~300 м²/г), что способ-

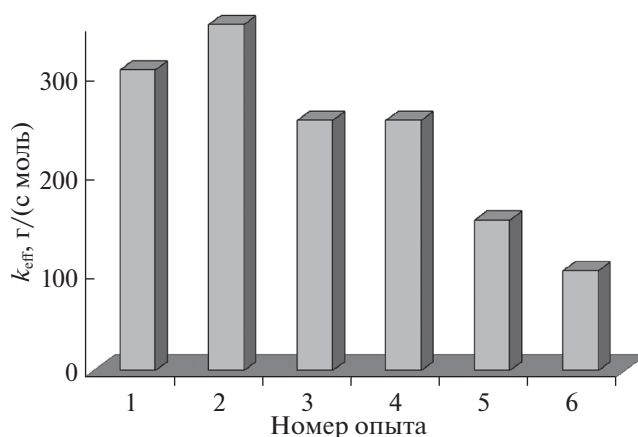


Рис. 3. Гистограмма активности ФТФП–АКА (значения k_{eff}) при многократном использовании системы в качестве фотосенсибилизатора окисления антрацена в среде СК–СО₂.

ствует иммобилизации молекул ПФС на матрице в разогретом состоянии. Анализ формы кривых интенсивности малоуглового рассеяния аэрогелями хитозана и альгината кальция показал, что эти аэрогели имеют фрактальную поверхность.

Для выяснения возможных причин различия фотокаталитической активности твердофазных систем, содержащих ФТФП, полученных в разных условиях (через раствор в хлороформе и в среде СК–СО₂) был использован метод дифференциального термического анализа. Ранее этот метод оказался информативным для выявления особенностей структуры альгинат-кальциевого аэрогеля [2].

Из рис. 5а видно, что обработка хлороформом хитозанового аэрогеля не приводит к изменению процесса его термоокислительной деструкции, поскольку кривые ДСК необработанного и обработанного хлороформом ХА практически идентичны. Это свидетельствует о сохранении структуры аэрогеля хитозана в растворе хлороформа, чем, по-видимому, и объясняется отсутствие различия в значениях k_{eff} для ФТФП–ХА_{СК} ($k_{\text{eff}} = 580$) и ФТФП–ХА_{р-р} ($k_{\text{eff}} = 590$).

У альгинат-кальциевого аэрогеля обработка хлороформом приводит к изменению процесса его ТОД. На кривой ДСК (рис. 5б) у системы ФТФП–АКА_{р-р} в области температур 400–500°C появляется большой экзотермический пик с максимумом при $T = 453^\circ\text{C}$, отсутствующий на кривой ДСК системы ФТФП–АКА_{СК}. Наблюдается также сдвиг экзо-пика с максимумом при $T = 403^\circ\text{C}$ на 20°C в область более высоких температур ($T_{\text{макс}} = 453^\circ\text{C}$), исчезает широкий высокотемпературный экзо-пик с максимумом при $T = 527^\circ\text{C}$. Эти изменения процесса ТОД системы на основе

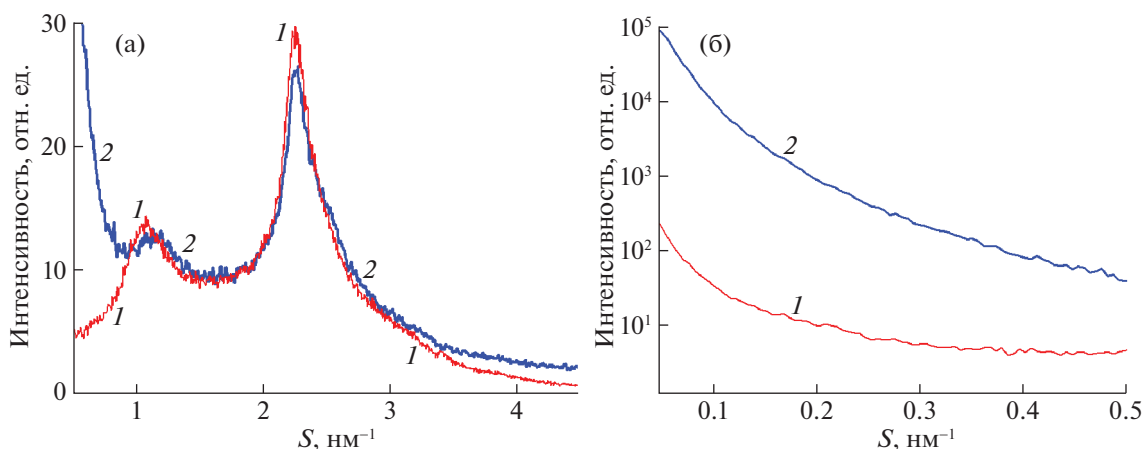


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы исходного порошка хитозана (1) и аэрогеля хитозана (2), полученные в области больших (а) и малых (б) углов рассеяния.

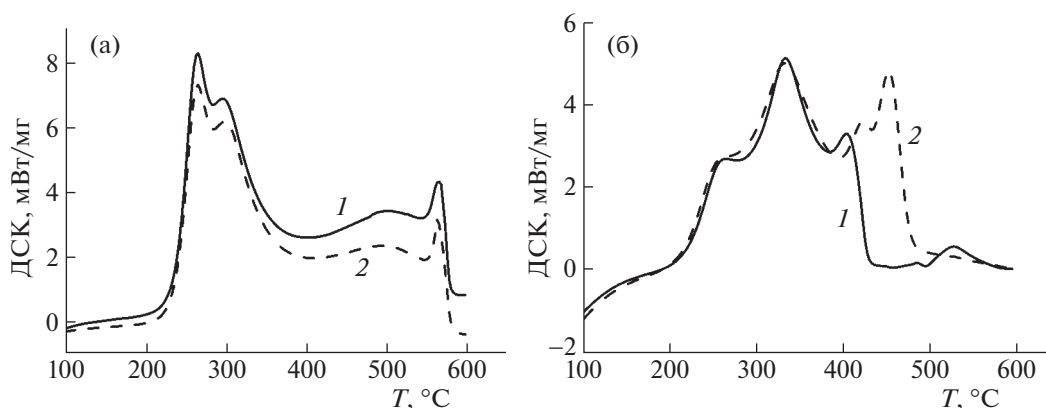


Рис. 5. Кривые тепловых эффектов (ДСК) при термоокислительной деструкции ХА (а) и АКА (б), необработанных (1) и обработанных (2) хлороформом.

порфирина, иммобилизованного на альгинат-кальциевый аэрогель из раствора в хлороформе, а также проявление процесса “схлопывания” и уменьшение величины площади поверхности (~20%) свидетельствуют, возможно, о частичном разрушении в результате обработки хлороформом комплексных связей в ФТФП–АКА_{р-р}, определяющих большую величину площади поверхности и пористости системы твердофазного катализатора. Именно этим, вероятно, можно объяснить снижение эффективной константы скорости фотоокисления для ФТФП–АКА_{р-р} до значений $k_{\text{eff}} = 190$ по сравнению с $k_{\text{eff}} = 840$ для системы ФТФП–АКА_{СК}.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при использовании в качестве носителя для фторированного порфирина аэрогеля хитозана фотокаталитическая активность

систем ПФС–АЭГ ХА практически одинакова вне зависимости от способа иммобилизации порфирина (в среде СК–СО₂ или хлороформе), тогда как в случае использования аэрогелей альгината кальция в качестве носителя фотокаталитические системы с сопоставимыми значениями эффективных констант фотоокисления можно получать только при импрегнации полимера молекулами ФТФП в сверхкритическом СО₂. Такая зависимость фотоактивности порфиринасодержащих систем на основе АКА от метода введения порфирина может быть связана с частичной “усадкой” аэрогеля альгината кальция при обработке хлороформом, что, очевидно, приводит к агрегации иммобилизованных молекул ПФС.

Было также установлено, что ФТФП, иммобилизованный на аэрогелях хитозана и альгината кальция, сохраняет свою функциональную активность в течение 3–4 циклов процессов фотоокисления триптофана в воде и антрацена в среде

СК–CO₂ соответственно. Учитывая низкую каталитическую активность систем АКА–ФТФП, полученных иммобилизацией порфиринового фотосенсибилизатора в хлороформе, можно утверждать, что импрегнация порфирином АКА и ХА в среде СК–CO₂ – наиболее подходящий способ получения аэрогельных фотосенсибилизирующих систем, активных в процессах генерации синглетного кислорода. Такие фотокаталитические системы показали свою перспективность для проведения с их участием процессов фотоокисления органических субстратов как в водных растворах, так и в сверхкритическом диоксиде углерода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта № 18–29–06019, получение фотоактивных систем на основе аэрогелей полисахаридов), а также в рамках госзадания (тема № 0082–2019–0012, анализ структуры полимерных носителей после СК-импрегнирования функционально-активными соединениями).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ржевников В.М., Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б. и др. Патент РФ № 2281289, 2006.
2. Solovieva A.B., Kopylov A.S., Savko M.A. et al. // Scientific Reports. 2017. V. 7. 12640. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12945-9>
3. Du A., Zhou B., Zhang Z. and Shen J. // Materials. 2013. V. 6. P. 941. <https://doi.org/10.3390/ma6030941>
4. Pierre A.C., Pajonk G.M. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 4243. <https://doi.org/10.1021/cr0101306>
5. Moreno-Castilla C. // Carbon. 2005. V. 43. P. 455. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.022>
6. Jones S.M., Flynn G. // Meteorit. Planet. Sci. 2011. V. 46. P. 1253. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2011.01223.x>
7. Ding B.B., Cai J., Huang J.C. et al. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 5801. <https://doi.org/10.1039/C2JM16032C>
8. Garcia-Gonzalez C.A., Alnaief M., Smirnova I. // Carbohydr. Polym. 2011. V. 86. P. 1425. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.066>
9. Chang X., Chen D., Jiao X. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 7721. <https://doi.org/10.1021/jp8011359>
10. Raman S.P., Keil C., Dieringer P. et al. // J. Supercritical Fluids. 2019. V. 153. 104545. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104545>
11. López-Iglesias C., Barros J., Ardao I. et al. // Carbohydr. Polym. 2019. V. 204. P. 223. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.012>
12. Valentin R., Molvinger K., Viton C. et al. // Biomacromol. 2005. V. 6. P. 2785. <https://doi.org/10.1021/bm050264j>
13. Al-Azmi A., Keshipour S. // Cellulose. 2020. V. 27. P. 895. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02838-7>
14. Ricci A., Bernardi L., Gioia C. et al. // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 6288. <https://doi.org/10.1039/C0CC01502D>
15. Sorokin A.B., Quignard F., Valentin R., Mangematin S. // Appl. Catal. A. 2006. V. 30. P. 162. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.03.060>
16. Shershnev I.V., Glagolev N.N., Bragina N.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2014. V. 8. P. 1095. <https://doi.org/10.1134/S1990793114080119>
17. Menshutina N.V., Lovskaya, D.D., Lebedev A.E., Lebedev E.A. // Ibid. 2017. V. 11. P. 1296. <https://doi.org/10.1134/S1990793117080073>
18. Lovskaya D., Menshutina N., Mochalova M. et al. // Polymers. 2020. V. 12. P. 2055. <https://doi.org/10.3390/polym12092055>
19. Solovieva A.B., Timashev S.F. // Russ. Chem. Rev. 2003. V. 72. P. 965. <https://doi.org/10.1070/RC2003v072n11ABEH000827>
20. Okamoto M., Takagi T., Tanaka F. // Chem. Lett. 2000. V. 29. P. 1396. <https://doi.org/10.1246/cl.2000.1396>