На правах рукописи

Шаполова Елена Геннадиевна

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С ОРТОФЕНОЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ДЛЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ НЕПИЩЕВОГО ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

02.00.21. – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Научный руководитель доктор химических наук, профессор, Ломовский Олег Иванович

Официальные оппоненты Уракаев Фарит Хисамутдинович доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН, ведущий научный сотрудник

Панкрушина Наталья Алексеевна кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, старший научный сотрудник

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Красноярск

Защита состоится 22 мая 2013 г. в 10-00 на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН по адресу: 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии твердого тела и механохимии СО РАН.

Автореферат разослан «19» апреля 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук Шахтшнейдер Т.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время все большее внимание уделяется переработке биовозобновляемых непищевых ресурсов: отходов сельскохозяйственного производства, пищевой промышленности. Переработка отходов в полезные продукты должна происходить с максимально возможной степенью эффективности и с минимальными затратами [1], что позволит реализовать концепцию рационального природопользования и устойчивого развития. Настоящее исследование выполнено в рамках работ по Государственному контракту № 16.512.11.2165 Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы».

В данном ключе развития все большее значение приобретает направление «зеленой химии», основными положениями которой являются использование безвредных веществ (отказ от большинства органических растворителей), возобновляемых реагентов, максимальный перевод реагентов в продукт (сохранение максимального количества атомов), использование катализаторов, отсутствие промежуточных стадий и продуктов [2].

Твердофазный механохимический подход удовлетворяет практически всем перечисленным выше требованиям. Механохимические методы синтеза позволяют создавать активные состояния в твердом теле и вести реакцию непосредственно между реагентами, минуя стадию их растворения [3]. И если исследование механохимических реакций неорганических соединений проводится в течение многих десятилетий, то механохимия биогенного сырья является молодым и динамично развивающимся направлением.

Изучение механохимического взаимодействия компонентов растительного сырья – весьма трудная задача, так как растительное сырье представляет собой сложный композит, включающий биополимеры (целлюлозу, лигнин, белки), низкомолекулярные органические и неорганические соединения. Поэтому необходимы тщательное изучение механохимических реакций чистых целевых соединений (модельные эксперименты), превращений лигноцеллюлозной матрицы при механическом воздействии и учет влияния матрицы на взаимодействие целевых соединений.

Среди разнообразия растительного сырья особый интерес представляет шелуха риса, являющаяся наиболее перспективным возобновляемым источником аморфного диоксида кремния. Биогенный диоксид может быть использован для получения кремнийсодержащих препаратов, наибольшей биологической активностью из которых обладают органические производные. При взаимодействии с 1,2-дигидроксифенольными (ортофенольными) соединениями диоксид кремния образует растворимые хелатные комплексы

[4]. Известно, что именно растворимые хелатированные формы микроэлементов наиболее эффективно усваиваются живыми организмами.

Классические методы получения таких комплексов кремния сложны и трудоемки. Взаимодействие между реагентами проводят при нагревании в водных растворах оснований с обязательным использованием инертной атмосферы [5]. Это связано с тем, что в жидкой фазе с высокими значениями pH полифенолы легко окисляются и полимеризуются. Возникают проблемы с очисткой, кристаллизацией, сушкой полученных соединений, поэтому актуален поиск методов синтеза, лишенных побочных реакций.

Цель работы – экспериментальное изучение твердофазной механохимической реакции между биогенным диоксидом кремния и полифенольными соединениями с образованием водорастворимых комплексных форм кремния и выявление возможности использования данной реакции в механохимической переработке непищевого растительного сырья.

Для достижения цели в работе **поставлены следующие задачи**:

- выявление возможности проведения механохимического взаимодействия между аморфным диоксидом кремния и ортофенольными соединениями, выбор модельных систем;
- изучение физико-химических процессов, происходящих при механохимической обработке диоксида кремния и ортофенольных соединений;
- исследование последствий механической обработки растительного возобновляемого сырья (отходов чайного и рисового производства), содержащего целевые компоненты, выбор оптимальных условий обработки;
- изучение влияния целлюлозной матрицы растительного сырья, выбор метода контроля ее воздействия;
- разработка механохимического способа трансформации возобновляемого непищевого растительного сырья для получения препаратов, содержащих соединения кремния с полифенолами;
- оценка эффективности полученных продуктов в биологических испытаниях.

Научная новизна:

- впервые изучено механохимическое взаимодействие диоксида кремния с рядом полифенольных соединений, содержащих гидроксильные группы в орто-положении;
- установлено, что в ходе механохимической обработки диоксида кремния с ортофенольными соединениями происходят синтез поверхностных комплексов и механохимическая активация получения хелатных комплексов;
- обнаружено, что совместная механохимическая обработка с полифенолами приводит к увеличению растворимости диоксида кремния;

- исследован характер взаимодействия диоксида кремния и полифенольных соединений в ходе механической обработки, предложен механизм данного процесса;
- разработан метод контроля степени протекания реакции путем гидроксилирования поверхности диоксида кремния;
- впервые механохимическим способом получены композиты диоксида кремния с растительным катехинсодержащим сырьем, обнаружено повышение растворимости диоксида кремния из таких композитов;
- предложено использование механоферментативного гидролиза рисовой шелухи для интенсификации выделения компонентов;
- обоснованы предпочтительные условия получения композита шелухи риса и зеленого чая;
- впервые на основе биологических испытаний показана возможность использования полученных композитов из возобновляемого растительного сырья в качестве эффективных кормовых добавок.

Практическая значимость работы. Результаты исследования процессов твердофазного механохимического взаимодействия диоксида кремния с полифенолами могут быть использованы для разработки экологически чистого способа получения кремнийсодержащих препаратов. Получен продукт, представляющий собой композицию из возобновляемого непищевого растительного сырья. Проведенные биологические испытания продукта показали антивирусную активность и положительное влияние на организм сельскохозяйственных птиц. Состав и способ получения композита защищен патентом РФ (№2438344) «Кормовая мука из рисовой лузги и зеленого чая для сельскохозяйственных и непродуктивных животных и способ ее получения».

На защиту выносятся:

- экспериментальное обнаружение и оптимальные условия проведения твердофазной механохимической реакции диоксида кремния с полифенольными соединениями, условия стабильности реагентов и продуктов;
- механизм механохимического взаимодействия диоксида кремния и полифенольных соединений с образованием поверхностных комплексов, управление степенью протекания реакцией путем гидроксилирования поверхности диоксида кремния;
- использование твердофазного получения композитов, содержащих поверхностные комплексы, для повышения растворимости исходных соединений;
- результаты исследования процессов, протекающих при механическом воздействии на растительное сырье – шелуху риса и отходы чайного производства, оптимальный режим обработки;

- применение механоферментативной обработки рисовой шелухи, приводящей к повышению растворимости диоксида кремния посредством уменьшения влияния целлюлозной матрицы, увеличению выхода водорастворимых соединений;
- основанный на изученных процессах экологически чистый твердофазный способ получения биологически активных препаратов из возобновляемого непищевого сырья и эффективность применения этих препаратов.

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на научных семинарах и конференциях: ежегодных конференциях ИХТТМ СО РАН, XLVII, XLVIII, L Международных научных студенческих конференциях «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, Россия, 2009, 2010, 2012), IV, V Всероссийских научных конференциях «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, Россия, 2009, 2012), «Химия и полная переработка биомассы леса» (Санкт-Петербург, Россия, 2010), VII International Conference «Mechanochemistry and Mechanical Alloying» (Herceg Novi, Montenegro, 2011), The Thirteenth Annual Conference «YUCOMAT» (Herceg Novi, Montenegro, 2011), Международной конференции «Химическая технология» (Москва, Россия, 2012), 21st International Symposium «Ecology & Safety» (Sunny Beach, Bulgaria, 2012), 14th International Symposium «Materials, Methods & Technologies» (Sunny Beach, Bulgaria, 2012), 4th Annual Russian-Korean Conference «Current Issues of Natural Products Chemistry and Biotechnology» (Novosibirsk, Russia, 2012), II Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике» (Томск, Россия, 2013).

Личный вклад соискателя. Основные экспериментальные результаты, приведенные в диссертации, получены автором или при его непосредственном участии. Автор провел анализ научной литературы по направлению исследования, принимал участие в постановке задач, планировании экспериментов, адаптации известных методов анализа, приготовлении и исследовании образцов, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке статей к публикации.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы изложены в 18 печатных работах, в том числе в 10 статьях, 1 патенте на изобретение, 7 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 143 страницах, содержит 68 рисунков и 11 таблиц. Список цитируемой литературы включает 216 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены положения, вынесенные на защиту.

В первой главе представлен обзор литературных данных. В первом разделе рассмотрены особенности строения и реакционной способности диоксида кремния. Особое внимание уделено строению поверхности диоксида кремния, определяющей его реакционную способность при взаимодействии с органическими соединениями. Показано, что взаимодействие диоксида кремния с некоторыми органическими веществами, в частности с ортофенольными соединениями, в водных растворах оснований может быть применено для деполимеризации диоксида кремния и получения гипервалентных комплексов. Второй раздел посвящен особенностям строения и применению возобновляемого растительного сырья, содержащего диоксид кремния и полифенольные соединения. В третьем разделе рассмотрены особенности механохимических превращений, в частности диоксида кремния, механохимические подходы в модификации органических соединений, а также процессы, протекающие при механической обработке растительной матрицы. Анализ литературных данных показал, что, несмотря на большое количество работ в области механохимии диоксида кремния, данные о твердофазном взаимодействии с полифенольными соединениями отсутствуют, механохимические превращения соединений в растительной матрице являются малоизученной областью.

Во второй главе приведены характеристики используемых реагентов, описаны методики получения, химического анализа образцов.

Механическая обработка образцов проводилась в планетарно-центробежной мельнице АГО-2, аттриторе, роликовой мельнице РМ-20. Условия обработки образцов в АГО-2: расчетное ускорение рабочих тел составило 200 м/с^2, загрузка шаров – 200 г, соотношение масс шаров и навески реагентов – 50:1. В аттриторе обработку проводили при термостатировании барабана жидким азотом или водой, частота вращения − 200 об/мин, загрузка шаров − 2000 г, соотношение масс шаров и навески реагентов − 20:1. Для обработки в роликовой мельнице выбраны следующие режимы: частота вращения − 1000 об/мин, время пребывания обрабатываемого материала в зоне воздействия – 40-60 секунд.

В работе использованы методы лазерной дифракции (Микросайзер 201 А, Россия), тепловой десорбции аргона (Сорбтометр-М, Россия), электронной микроскопии (Hitachi TM-3000, Япония), ИК спектроскопии (Фурье ИК-спектрометр Infralum FT-801, Россия), спектроскопии КР (Bruker RFS100/S, Германия), люминесцентной спектроскопии (МСФУ-6, ЛОМО, Россия)

твердофазной ЯМР спектроскопии на ядрах ^{29}Si и ^{13}C (Bruker Avance-400, Германия), рентгенофазового анализа (Bruker D8 Advance, Германия) высокоэффективной жидкостной хроматографии (Милихром А-02, Россия), спектрофотометрии (UNICO-2800, США).

В третьей главе представлены экспериментальные данные по взаимодействию соединений модельных систем: полифенольных соединений с аморфным диоксидом кремния (силикагелем). Логика изложения построена путем постепенного усложнения модельных объектов: от простейшего двухатомного фенола – пирокатехина к объемным катехинам в матрице растительного сырья. По литературным данным, именно пирокатехин наилучшим образом деполимеризует диоксид кремния, к тому же в силу простоты строения он удобен для изучения механизма взаимодействия. Детально рассмотрено влияние механохимической обработки на концентрацию растворимых форм кремния, являющуюся косвенным доказательством получения комплексных соединений. Процессы, изученные на модельных системах, использованы для объяснения процессов, протекающих в биогенных системах.

Первый параграф третьей главы содержит результаты исследования взаимодействия полифенольных соединений с диоксидом кремния в водных растворах. Показано, что взаимодействие между реагентами, приводящее к увеличению растворимости диоксида кремния, происходит только в щелочной среде, в которой пирокатехин находится в депротонированной форме и может эффективно атаковать атом кремния для реализации механизма нуклеофильного замещения. В растворе с нейтральной реакцией наличие хелатирующих полифенолов не приводит к изменению концентрации растворимых форм кремния, так как пирокатехин в данных условиях является слабым нуклеофилом.

Применение ультразвуковой обработки в среде с pH 7 приводит к небольшому увеличению растворимости диоксида кремния, если в системе присутствует комплексообразующий пирокатехин. В данном случае возможно взаимодействие за счет протекания радикальных реакций. Однако с течением времени увеличение растворимости нивелируется вследствие окисления полифенольных соединений.

В случае нахождения полифенолов в матрице растительного сырья (катехины зеленого чая) превалируют поверхностные сорбционные процессы. Сорбированные органические соединения зеленого чая не только не могут эффективно взаимодействовать с атомом кремния, но также препятствуют нормальному протеканию процесса растворения. Кроме того известно, что в водной фазе катехины зеленого чая достаточно быстро деградируют, что уменьшает вероятность их прямого взаимодействия с диоксидом кремния. Следствием данных процессов является уменьшение растворимости диоксида кремния.

Во втором параграфе рассмотрено механохимическое взаимодействие диоксида кремния с пирокатехином и физико-химические последствия этого взаимодействия.

Выбраны оптимальные времена и интенсивности проведения механического взаимодействия, которые не приводят к деградации образцов, что подтверждено методом ВЭЖХ. Осуществлена совместная механохимическая обработка силикагеля и пирокатехина в различных соотношениях: 100:2, 10:1, 10:4, 1:1 соответственно. Исходя из растворимости механически активированных образцов выбрано оптимальное соотношение между диоксидом кремния и пирокатехином 10:1.

Совместная механохимическая обработка силикагеля с пирокатехином позволяет повысить растворимость диоксида кремния при нейтральной реакции среды в 3-5 раз по сравнению с образцами того же диоксида кремния, подвергнутого механической активации в тех же условиях, но без добавок (рисунок 1, слева). При обработке неактивированного диоксида кремния раствором пирокатехина не происходит заметного изменения растворимости, однако при растворении механически активированного диоксида кремния происходит увеличение растворимости спустя некоторое время после начала растворения. Эффект можно объяснить наличием активных центров с избыточной энергией (напряженных связей и свободных валентностей) на свежеобразованной поверхности обработанного диоксида кремния, с которыми может взаимодействовать пирокатехин.

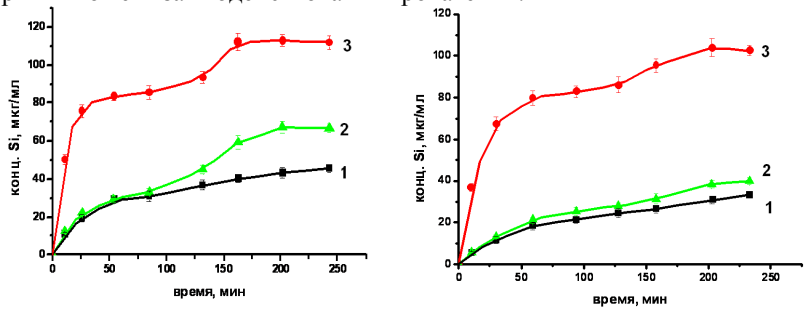


Рисунок 1 − Кривые растворения свежеприготовленных систем (слева) и после хранения (справа): 1 – активированный силикагель, 2 – активированный силикагель в растворе пирокатехина, 3 – совместно активированные силикагель и пирокатехин

Как известно, с течением времени активные центры релаксируют при взаимодействии с окружающей средой. Процессы релаксации приводят к тому, что растворимость активированного силикагеля в воде и в растворе пирокатехина уменьшается примерно на 30-40 %. Увеличения растворимости активированного диоксида кремния в растворе пирокатехина не происходит ввиду исчезновения активных центров (рисунок 1, график справа). Кривая

растворения для механокомпозита фактически не изменяется. Это связано с тем, что активные центры диоксида кремния взаимодействуют с пирокатехином с образованием поверхностных комплексов непосредственно в ходе механической обработки.

Диоксид кремния взаимодействует с органическими соединениями посредством силанольных групп на его поверхности. Для выявления их роли в твердофазном механохимическом взаимодействии проводили механическую обработку пирокатехина с диоксидом кремния, имеющим разную степень гидроксилирования (число Si-OH групп) поверхности.

Установлено, что концентрация растворимых форм кремния при растворении композита возрастает при увеличении степени гидроксилирования поверхности диоксида кремния. Верна и обратная зависимость – уменьшение числа силанольных групп при прокаливании приводит к уменьшению числа поверхностных комплексов, и, как следствие, растворимых форм кремния (рисунок 2). Показано, что степень гидроксилирования влияет на растворимость диоксида кремния только в присутствии полифенолов.

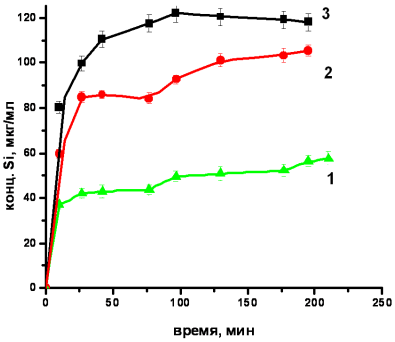


Рисунок 2 – Кривые растворения: 1 – совместно активированные прокаленный силикагель и пирокатехин, 2 – совместно активированные исходный силикагель и пирокатехин, 3 – совместно активированные гидроксилированный силикагель и пирокатехин

Эксперименты с предварительно гидроксилированными и дегидроксилированными образцами доказывают, что силанольные группы на поверхности определяют реакционную способность аморфного диоксида кремния с полифенольными соединениями при твердофазном взаимодействии. Изменяя степень гидроксилирования поверхности, можно контролировать степень протекания реакции.

С целью исследования полученных поверхностных комплексов проведен ряд физико-химических исследований. По данным твердофазного ^{29}Si ЯМР анализа установлено, что в ходе механической активации диоксида кремния с водой происходит увеличение числа силанольных групп (повышение интенсивности пика на 96 м.д.), образуются новые пики: пик на 115 м.д., который по литературным данным соответствует группам $\equiv SiO^-$, пик на 90 м.д., соответствующий группам $=Si(OH)_2$ (рисунок 3). При последующей механохимической обработке такого гидроксилированного диоксида кремния с пирокатехином наблюдаются сдвиг пика, соответствующего силанольным

группам с 96 на 98 м.д., уменьшение его интенсивности ниже исходного значения, что свидетельствует об уменьшении числа свободных силанольных групп и возможном взаимодействии с пирокатехином. Происходит полное исчезновение пиков, соответствующих основным центрам, и уменьшение интенсивности пиков силандиольных групп. Таким образом, показано, что при совместной механической обработке диоксида кремния пирокатехин взаимодействует в первую очередь с образующимися основными активными центрами и силанольными группами.

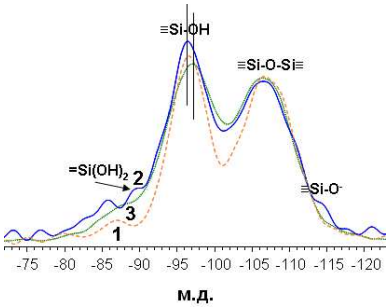


Рисунок 3 − Спектры ЯМР ^{29}Si образцов: 1 – исходный диоксид кремния, 2 – диоксид кремния, активированный с водой, 3 – механокомпозит на основе гидроксилированного диоксида кремния и пирокатехина

Для детализации взаимодействия проведен ^{13}C ЯМР анализ прививаемого соединения. Рассчитаны теоретические ЯМР спектры возможных продуктов взаимодействия пирокатехина с диоксидом кремния. Экспериментально полученный ^{13}C ЯМР спектр механокомпозита соответствует случаю образования Si-O-C связи между одной гидроксильной группой пирокатехина и силанольной группой диоксида кремния.

Данные ИК спектроскопии подтверждают вышеперечисленные эффекты. При проведении механохимического взаимодействия в ИК спектре продукта наблюдаются уменьшение пика силанольных групп диоксида кремния (3600-3750 см$^{-1}$), появление нового пика на 1275 см$^{-1}$, соответствующего образованию ароматической эфирной связи. Кроме того, наблюдается сдвиг сигналов валентных колебаний гидроксильных групп физически связанной воды в низкочастотную область с 3450 см$^{-1}$ до 3370 см$^{-1}$, что указывает на участие молекул воды в дополнительном водородном связывании.

Следовательно, механохимическое взаимодействие между диоксидом кремния и пирокатехином, вероятно, затрагивает активные реакционные центры силанольных групп и систему водородных связей. В результате происходит образование поверхностных комплексов с ковалентными связями и интермедиатов нуклеофильного замещения на основе водородных связей с участием воды или без такого участия.

При растворении композитов выход в раствор облегчен тем, что при механохимической обработке происходит деформация связей атома кремния в составе поверхностного комплекса.

В третьем параграфе приведены данные исследования механохимического взаимодействия диоксида кремния с более сложной

объемной молекулой – дигидрокверцетином, который имеет схожее строение и стереохимию с катехинами зеленого чая.

О взаимодействии дигидрокверцетина и диоксида кремния на стадии механической обработки свидетельствуют данные, полученные с использованием электронной люминесценции и ИК спектроскопии, а также кривые растворения диоксида кремния из механокомпозита.

При механической обработке дигидрокверцетина с диоксидом кремния в спектре люминесценции появляется новый пик на 480 нм с высокой интенсивностью, пик на 560 нм частично сохраняется (рисунок 4). Изменение длины волны люминесценции может свидетельствовать о возможном поверхностном взаимодействии дигидрокверцетина с диоксидом кремния.

Изменения в ИК спектрах композита аналогичны изменениям в системе диоксид кремния – пирокатехин.

О выходе в раствор комплексных соединений кремния с дигидрокверцетином свидетельствуют ряд изменений в спектре КР раствора механокомпозита (рисунок 5). Наиболее важным изменением является появление нового пика на 650 см$^{-1}$, относящегося к валентным колебаниям шестикоординированного кремния. Таким образом, в растворе вероятно нахождение именно шестикоординированных комплексов кремния с дигидрокверцетином.

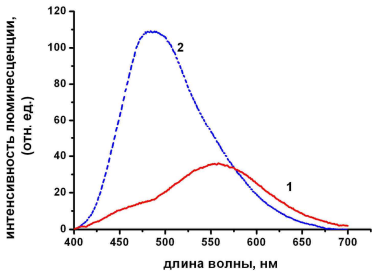


Рисунок 4 − Характерные спектры люминесценции: 1 – механически активированного дигидрокверцетина, 2 – совместно механически активированных дигидрокверцетина и диоксида кремния

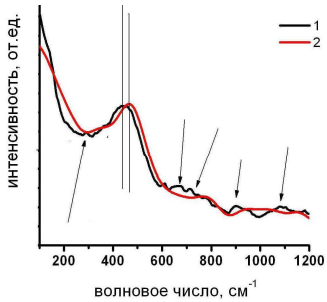


Рисунок 5 − Спектры КР растворов: 1 – механически активированного диоксида кремния, 2 – механокомпозита на основе диоксида кремния и дигидрокверцетина

Изменения в УФ спектре раствора композита подтверждают комплексообразование − происходит изменение соотношения интенсивностей характеристичных пиков дигидрокверцетина и их батохромное смещение.

Взаимодействие дигидрокверцетина с диоксидом кремния в ходе механической обработки приводит к увеличению растворимости исходных соединений в 2-3 раза (рисунок 5, таблица 1).

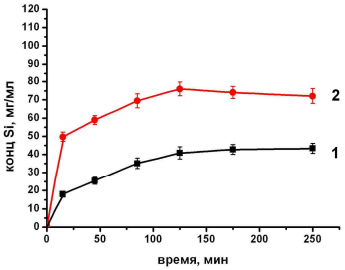


Рисунок 6 − Кривые растворения диоксида кремния: 1 – механически активированного, 2 – механически активированного с дигидрокверцетином

Таблица 1 − Концентрация дигидрокверцетина в водно-спиртовом растворе через 10 минут после начала растворения

Образец	Концентрация, М
Исходный дигидрокверцетин	$1*10^{-4}$
Механически обработанный дигидрокверцетин	$1,2*10^{-4}$
Дигидрокверцетин, обработанный с диоксидом кремния	$2*10^{-4}$

Растворимость диоксида кремния из механокомпозита на основе дигидрокверцетина меньше, чем из механокомпозита на основе пирокатехина, что можно объяснить размерным, стерическим факторами, малой растворимостью полифенола.

Четвертый параграф третьей главы посвящен изучению механохимического взаимодействия между диоксидом кремния и катехинами в матрице растительного сырья – зеленого чая.

Большая часть биологически активных соединений, в том числе и катехины, сосредоточена внутри клетки и изолирована от внешних физико-химических воздействий прочной клеточной стенкой. С учетом литературных и экспериментальных данных для обработки зеленого чая выбрана роликовая мельница, которая за счет сдвигового воздействия нарушает целостность клеточных стенок, не приводя к существенной деградации катехинов.

По данным РФА происходит существенная аморфизация (уменьшение индекса кристалличности с 51 до 32) целлюлозной составляющей растительных тканей, что свидетельствует о разупорядочении структуры. Разупорядочение структуры и образование протяженной границы раздела фаз обеспечивает полноту химических превращений, протекающих с участием содержащихся в клетке веществ.

Диоксид кремния в этом процессе играет роль не только реагента, но и абразивного вещества, которое способствует разрушению тканей и клеточных стенок. При этом одновременно с разрушением, вероятно, происходит перенос освободившихся катехинов на поверхность диоксида кремния, содержащего активные центры, с образованием поверхностных комплексов. При растворении композитов комплексы кремния переходят в раствор. Количество водорастворимых комплексов коррелирует с количеством

силанольных групп, посредством которых осуществляется взаимодействие с катехинами (рисунок 7).

Эффекты, наблюдаемые в системах с растительным сырьем, аналогичны эффектам, которые обнаружены на модельных системах, что позволяет говорить о единстве механизмов процессов и об образовании в обоих случаях растворимых комплексных соединений.

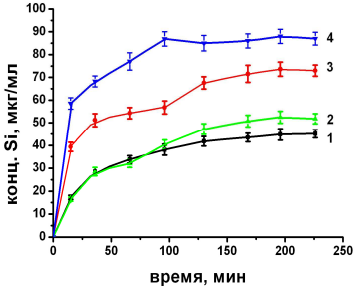


Рисунок 7 – Кривые растворения: 1 – активированный силикагель, 2 – активированный силикагель в экстракте зеленого чая, 3 – совместно активированный силикагель и порошок чая, 4 – совместно активированный гидроксилированный силикагель и порошок чая

Четвертая глава диссертации посвящена изучению физико-химических последствий механической обработки кремнийсодержащего растительного сырья – рисовой шелухи, определению оптимального режима обработки для проведения механохимического взаимодействия с полифенольными соединениями.

В первом параграфе четвертой главы приведены результаты исследования влияния типа механической обработки на физико-химические свойства рисовой шелухи.

Рисовая шелуха представляет собой сложный композит из лигноцеллюлозной матрицы и аморфного диоксида кремния, треть которого связана с органической матрицей [6].

Для проведения взаимодействия между биогенным диоксидом кремния и полифенольными соединениями необходимы морфологическое разделение фаз и активация поверхности диоксида кремния с образованием активных центров. Обработку шелухи проводили в разных температурных режимах (-196, 20, 98 °С), позволяющих реализовывать различные механизмы разрушения (хрупкого, смешанного, вязкого). В режиме преимущественно хрупкого измельчения достигается наибольшая удельная поверхность продукта, однако не происходит эффективная активация диоксида кремния. Об этом свидетельствует одинаковая растворимость диоксида кремния из данного образца и из образца, обработанного в режиме пластического течения, удельная поверхность которого в три раза меньше.

Показано, что механическую обработку рисовой шелухи предпочтительно проводить в смешанном режиме, в котором одновременно реализуются условия хрупкого измельчения и наблюдаются эффекты активации, вызванные пластической деформацией. О разрушении супрамолекулярной структуры в режиме хрупкого измельчения и смешанного

режима свидетельствуют электронные микрофотографии, размерные характеристики образцов и бимодальное распределение частиц по размерам, связанное с наличием двух разных типов частиц (рисунок 8).

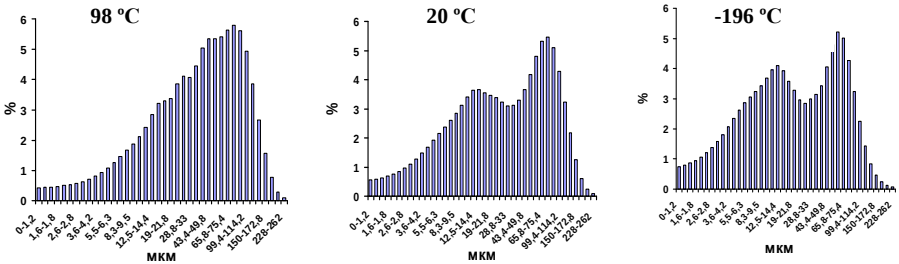
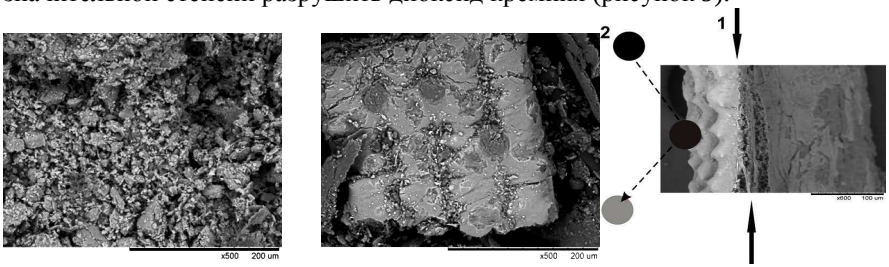


Рисунок 8 – Количественное распределение частиц по размерам для рисовой шелухи, обработанной в разных температурных режимах

В данном случае вероятно разделение лигноцеллюлозной и кремнеземной фаз, возможна частичная делигнификация. Разделение на разные типы тканей подтверждают химический, термический анализ, значительные различия в цвете фракций с разным размером частиц. Данными методами показано, что фракция с минимальным размером частиц обогащена диоксидом кремния, крупноразмерная – лигноцеллюлозой.

Проведено сравнение эффективности мельниц-активаторов с различным типом механического воздействия. Показано, что для разупорядочения структуры необходимы сдвиговые и истирающие воздействия, разрушающие межмолекулярные связи между тканями. Данные процессы реализуются при применении роликовых мельниц. Ударное воздействие планетарных мельниц менее эффективно, так как шары, ударяясь о прочную кремнеземную поверхность на более мягкой подложке из лигноцеллюлозы, не могут в значительной степени разрушить диоксид кремния (рисунок 9).



1 2 3

Рисунок 9 – Микрофотографии рисовой шелухи после обработки: 1 – в роликовой мельнице, 2 – в планетарной мельнице, 3 – предположительная схема воздействия роликовой мельницы (1) и планетарной мельницы (2) на рисовую шелуху

Во втором параграфе обсуждается возможность использования гидролиза с помощью фермента – целлюлазы для дополнительного разрушения целлюлозной матрицы и высвобождения диоксида кремния, а также для увеличения выхода растворимых сахаров из рисовой шелухи. Условия обработки выбраны согласно литературным данным об устойчивости и инактивации ферментов при механическом воздействии.

Установлено, что механическая обработка рисовой шелухи является эффективным методом активации ферментативного гидролиза. Активация происходит благодаря увеличению удельной поверхности с 0,4 до 2,3 $м^2/г$, частичному удалению диоксида кремния, защищающего снаружи целлюлозу, и уменьшению доли кристаллической части целлюлозы (уменьшение индекса кристалличности с 40 до 23 %), недоступной для воздействия фермента. Одновременно с деполимеризацией целлюлозной матрицы происходит увеличение растворимости диоксида кремния благодаря не только увеличению удельной поверхности, но и, вероятно, в силу разрушения комплекса с целлюлозой (таблица 2).

Таблица 2 − Влияние ферментативного гидролиза на конверсию водорастворимых соединений рисовой шелухи

Образец рисовой шелухи	Водорастворимые углеводы, %	Мономерные формы кремния, %
Исходная	0,5	0,011
После ферментативного гидролиза	0,7	0,015
После механической обработки	1,2	0,024
После механической обработки и ферментативного гидролиза	6,7	0,035
После механоферментативного гидролиза	10,3	0,054

Из представленных данных следует, что наибольший выход водорастворимых форм кремния и сахаров достигается при использовании механической обработки рисовой шелухи совместно с ферментом, который получает возможность проникнуть в недоступные ранее участки субстрата и инициировать химическую реакцию разрушения целлюлозной матрицы.

В третьем параграфе проведено исследование последствий механохимической обработки диоксида кремния рисовой шелухи в смесях с твердыми полифенольными соединениями. В случае использования рисовой шелухи в качестве источника диоксида кремния возможно применение непосредственно исходного растительного сырья или же выделение целевого компонента.

Диоксид кремния был получен из рисовой шелухи по методике, обеспечивающей максимальный выход и чистоту продукта. Полученный диоксид кремния подвергали механохимической обработке с

галлокатехинами в составе зеленого чая. Из рисунка 11 видно, что увеличение растворимости диоксида кремния из механокомпозита незначительно. Очевидно, что при прокаливании происходит отжиг гидроксильных групп на поверхности диоксида кремния, определяющих реакционную способность при механохимическом взаимодействии с полифенолами. Поэтому предпочтительно использовать гидроксилированный диоксид кремния непосредственно в матрице шелухи риса.

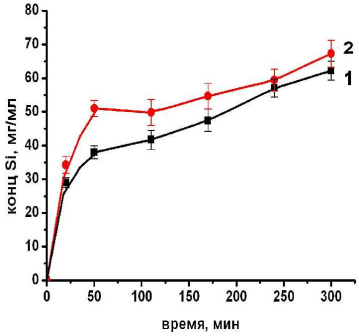


Рисунок 11 − Кривые растворения диоксида кремния, полученного из рисовой шелухи: 1 –активированный, 2 – активированный с порошком зеленого чая

Проведено механохимическое взаимодействие диоксида кремния в составе рисовой шелухи с пирокатехином и полифенолами зеленого чая. В ИК спектре композита на основе пирокатехина появляется новый пик на 1276 см$^{-1}$, соответствующий образованию ароматических эфиров, наблюдается расщепление пика с двойного (1053 см$^{-1}$, 1080 см$^{-1}$) до тройного, с появлением нового сигнала при 1102 см$^{-1}$, который может соответствовать образованию новой Si-O-C связи, происходит уменьшение сигналов силанольных групп (рисунок 12). Данные свидетельствуют о взаимодействии диоксида кремния рисовой шелухи с пирокатехином с образованием поверхностных комплексов.

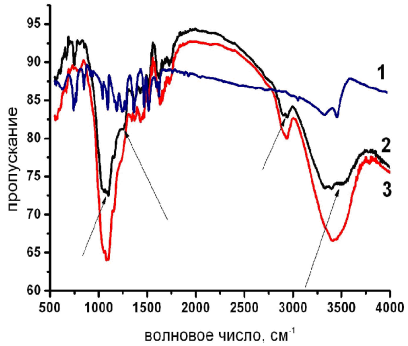


Рисунок 12 − ИК-спектр: 1 – пирокатехина, 2 – активированной рисовой шелухи, 3 – механокомпозита на основе рисовой шелухи и пирокатехина

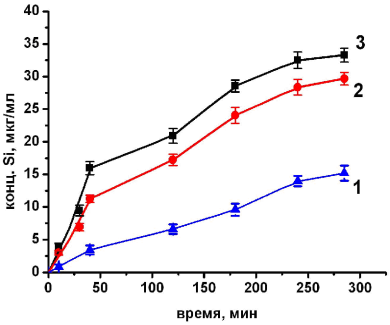


Рисунок 13 − Кривые растворения диоксида кремния из матрицы рисовой шелухи: 1 – активированной рисовой шелухи, 2 – из механокомпозита на основе рисовой шелухи и зеленого чая, 3 – из механокомпозита на основе рисовой шелухи и пирокатехина

Растворимость диоксида кремния из механокомпозитов (рисунок 13) в несколько раз выше, чем из активированной рисовой шелухи без добавок, что `свидетельствует о выходе в раствор водорастворимых комплексов и об аналогии с модельными системами.

Пятая глава посвящена технологическому применению результатов для получения кремнийсодержащих препаратов из растительного сырья. Предложена технологическая схема получения препарата:

1. Базовая обработка растительного сырья до частиц 3-5 мм.
2. Совместная механохимическая обработка рисовой шелухи с препаратом «ЦеллоЛюкс-F» и порошком зеленого чая.
3. Компактирование или экструзия дисперсий, полученных на втором этапе, для получения гранулированного продукта.

Предложенная механохимическая технология отличается рядом достоинств. Высокая экологичность достигается за счет применения возобновляемых растительных компонентов, отсутствия растворителей, жидких фаз и побочных отходов в технологии. Финансовые и трудовые затраты понижаются за счет применения дешевого, доступного биовозобновляемого сырья, простоты в эксплуатации и обслуживании производства, применения современного проточного механохимического оборудования. Состав механохимического продукта и способ его получения защищены патентом.

Испытания препаратов на основе растительного сырья при откорме сельскохозяйственной птицы продемонстрировали их эффективность (таблица 3).

Таблица 3 − Влияние препарата на прирост массы с/х птицы

Показатель	Контрольная группа	Опытная группа
Средняя живая масса на начало опыта, кг	1,2	1,1
Средняя живая масса через 30 дней выращивания, кг	2,2	2,2
Среднесуточный прирост, г	33,5	36,0
Средняя живая масса через 55 дней выращивания, кг	2,5	2,7
Среднесуточный прирост, г	16,0	22,1
Валовой прирост, кг	1,4	1,6
Потреблено корма на голову, кг	11,4	11,0
Затраты корма на 1 г прироста, г	8,1	6,8

Установлено, что целевой продукт благоприятно влияет на организм в целом, стимулирует обмен веществ, иммунитет, нормализует минеральный обмен, а также улучшает использование питательных веществ корма. Валовой прирост опытных гусей был выше на 16 % по сравнению с животными из контрольной группы. Затраты корма на 1 кг прироста снижаются на 17 %. Согласно подсчетам, скармливание целевого продукта позволит сократить

затраты корма на 1 г прироста живой массы и получить дополнительную прибыль на 1 голову в размере 41 рубль.

Проведены биологические испытания полученных продуктов в качестве антивирусных препаратов. Исследование антивирусной активности осуществляли в ФГУН ГНЦ ВБ «Вектор» (рук. д.б.н. Теплякова Т.В., д.б.н. Казачинская Е.И.) на РНК-содержащем вирусе Западного Нила (ВЗН) и ДНК-содержащем вирусе простого герпеса 2 типа (ВПГ-2) (таблица 4). Полученные результаты показывают существенную антивирусную активность исследованных препаратов, сопоставимую с рядом химиопрепаратов.

Таблица 4 − Исследование антивирусной активности композитов на основе полифенолов и диоксида кремния в отношении ВЗН и ВПГ-2 in vitro

Препарат на основе	Антивирусная активность	
	ВПГ-2, IC_{50} (мг/мл)	ВЗН, IC_{50} (мг/мл)
Диоксида кремния и дигидрокверцетина (10:1)	0,01	0,09
Диоксида кремния и пирокатехина (10:1)	0,012	0,012
Шелухи риса и зеленого чая (10:1)	0,007	0,25

Основные результаты работы и выводы

1. Впервые проведена твердофазная механохимическая реакция между аморфным диоксидом кремния и ортофенольными соединениями; определены оптимальные условия механохимического взаимодействия.

2. Предложен механизм взаимодействия между реагентами посредством силанольных групп диоксида кремния и гидроксильных групп полифенолов с образованием поверхностных комплексов; модификация поверхности диоксида кремния путем гидроксилирования позволяет управлять степенью превращения реакции.

3. Получение композитов, содержащих поверхностные комплексы, является эффективным методом повышения растворимости исходных соединений: аморфного диоксида кремния до 5 раз, дигидрокверцетина в 2 раза; композиты обладают стабильностью при хранении.

4. Исследованы физико-химические последствия механической обработки растительного сырья – рисовой шелухи и зеленого чая, содержащих диоксид кремния и полифенольные соединения; определены оптимальные режимы и параметры механического воздействия для активации целевых соединений.

5. Впервые предложено применение механоферментативной обработки рисовой шелухи для разрушения целлюлозной матрицы растительного сырья и повышения доступности аморфного диоксида кремния.

6. Изученные на модельных системах твердофазные реакции диоксида кремния с полифенолами и особенности механической обработки данного типа растительного сырья впервые применены для создания композитов на основе непищевого растительного сырья.

7. Обоснованы и запатентованы способы получения препаратов путем механохимической трансформации растительного сырья – отходов рисового и чайного производства; установлена достоверная биологическая активность препаратов, которые могут быть успешно использованы в качестве эффективных кормовых добавок.

Цитированная литература:

1. Okonko I.O., Adeola T., Aloysius F.E., Damilola O., Adewale O.A. Utilization of food wastes for sustainable development // EJEAFChe. 2009. V. 8. N 4. P. 263-286.
2. Dua R., Shrivastava S., Shrivastava S.L., Srivastava S.K. Green chemistry and environmentally friendly technologies // Middle East Journal of Scientific Research. 2012. V. 11. N 7. P. 846-855.
3. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твёрдых веществ // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 3. С. 203-216.
4. Dennis W., Barnum K. Catechol complex with silicon // Inorg. Chem. 1970. V. 9. P. 1942-1943.
5. Weiss A., Reiff G., Weiss A., Kenntnis Wasserbeständiger Kieselsäureester // Z. Anorg. Allg. Chem. 1961. V. 311. P. 151-179.
6. Земнухова Л.А., Николенко Ю.М. Исследование рисовой шелухи и продуктов ее переработки методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Журнал общей химии. 2011. Т. 8. № 4. С. 602-608.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК

1) Шаполова Е.Г., Королев К.Г., Ломовский О.И. Механохимическое взаимодействие диоксида кремния с хелатирующими полифенольными соединениями и получение растворимых молекулярных форм кремния // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. Т. 18. № 5. С. 663-668.

2) Шаполова Е.Г., Ломовский О.И. Механохимическая солюбилизация диоксида кремния полифенольными соединениями в составе растительного сырья // Химия растительного сырья. 2011. № 4. С. 85-92.

3) Шаполова Е.Г., Бычков А.Л., Ломовский О.И. Механическая активация процесса ферментативного осахаривания углеводов рисовой шелухи // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. Т. 20. С. 639-644.

4) Shapolova E.G., Bychkov A.L., Lomovsky O.I. Mechanoenzymatic treatment of rice husk // Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies. 2012. V. 6. N 1. P. 196-206.

5) Shapolova E.G., Bychkov A.L., Lomovsky O.I. Mechanochemical processing of agricultural wastes into complex feed additives for animals // Journal of International Scientific Publications: Ecology & Safety. 2012. V. 6. N 3. P. 65-77.

Статьи в сборниках трудов конференций

6) Шаполова Е.Г., Королев К.Г., Ломовский О.И Использование комплексов полифенольных соединений чая для механохимической солюбилизации диоксида кремния // Сборник докладов IV Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», Барнаул, 21-23 апреля 2009 г. Т. 2. С. 87-89.

7) Шаполова Е.Г., Королев К.Г., Ломовский О.И. Механохимическое взаимодействие диоксида кремния и хелатирующих полифенольных соединений для получения его растворимых форм // Материалы Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком Сигма», Омск, 16-24 мая 2010 г. С. 53-54.

8) Шаполова Е.Г., Ломовский О.И. Перспективы использования отходов рисового производства для получения препаратов, содержащих хелатированные формы кремния // Сборник докладов Международной конференции «Химическая технология», Москва, 18-23 марта 2012 г. Т. 2. С. 218-219.

9) Шаполова Е.Г., Ломовский О.И. Влияние механической обработки с разным типом воздействия на химическую и биологическую доступность рисовой лузги // Сборник докладов V Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», Барнаул, 24-26 апреля 2012 г. С. 99-100.

10) Шаполова Е.Г., Ломовский О.И. Механохимическое взаимодействие дигидрокверцетина с диоксидом кремния // Сборник научных трудов II Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике», Томск, 27-29 марта 2013 г. Т.2. С. 151-154.

Патенты:

11) Шаполова Е.Г., Ломовский О.И Кормовая мука из рисовой лузги и зеленого чая для сельскохозяйственных и непродуктивных животных и способ ее получения // Пат. РФ № 2438344 от. 13.09.2010.

Тезисы в сборниках трудов конференций

12) Шаполова Е.Г. Механохимическое взаимодействие диоксида кремния и хелатирующих полифенольных соединения для получения растворимых форм кремния // Материалы XLVII Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», Новосибирск, 13-15 апреля 2009 г. С. 5.

13) Шаполова Е.Г. Механохимическая солюбилизация биогенного диоксида кремния в составе рисовой шелухи // Материалы XLVIII Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», Новосибирск, 10-14 апреля 2010 г. С. 7.

14) Шаполова Е.Г., Ломовский О.И. Механохимическая солюбилизация диоксида кремния в составе рисовой шелухи // Тезисы докладов первой конференции серии ChemWasteChem: «Химия и полная переработка биомассы леса», Санкт-Петербург, 14-18 июня 2010 г. С. 115.

15) Shapolova E.G., Lomovsky O.I. Mechanochemical production of the preparations made of rice husk // Abstracts of the VII International Conference Mechanochemistry and Mechanical Alloying, Herceg Novi, Montenegro, August 31 − September 3, 2011. P. 21

16) Shapolova E.G., Lomovsky O.I. Mechanochemical activation of the reaction between silica and catechol // Abstracts of the Thirteenth Annual Conference YUCOMAT, Herceg Novi, Montenegro, September 5-9, 2011. P. 81.

17) Шаполова Е.Г. Твердофазная механохимическая технология получения препаратов из отходов рисового и чайного производства для животноводства и птицеводства // Материалы Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», Новосибирск, 13-19 апреля 2012 г. С. 195.

18) Shapolova E.G., Bychkov A.L., Lomovsky O.I. Mechanically assisted enzymatic hydrolysis of rice husk compounds. // Abstracts of the 4th Annual Russian-Korean Conference «Current Issues of Natural Products Chemistry and Biotechnology», Novosibirsk, Russia, September 18-21, 2012. P. 147.

Благодарности

Автор глубоко признателен научному руководителю профессору, д.х.н. О.И. Ломовскому за помощь и поддержку на всех этапах работы. Автор горячо благодарит за помощь в получении результатов и их обсуждение д.ф.-м.н. И.Ю. Просанова, д.х.н. О.Б. Лапину, к.х.н. А.А. Политова, к.х.н. К.Г. Королева, к.х.н. А.Л. Бычкова, м.н.с. И.О. Ломовского, ведущего инженера С.Ю. Абрамова и признателен всем сотрудникам Лаборатории химии твердого тела ИХТТМ СО РАН за помощь и поддержку.

Шаполова Елена Геннадиевна

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С ОРТОФЕНОЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ДЛЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ НЕПИЩЕВОГО ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.
Подписано в печать _____. Заказ №___.
Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.
Отпечатано на полиграфическом участке Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5