

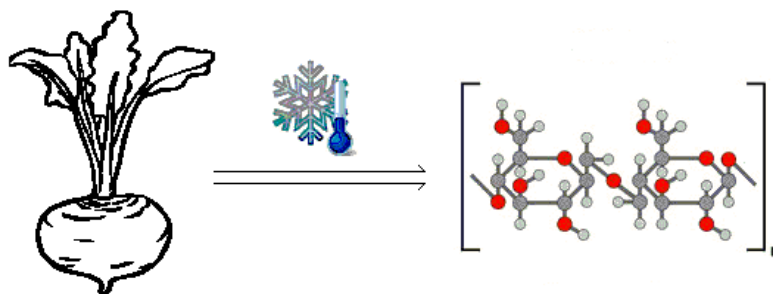
УДК 676.16

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ЖОМА САХАРНОЙ СВЕКЛЫ И ЕЕ СВОЙСТВА

Е.А. Кураמיшина, А.И. Курамин

Аннотация

Найдены условия получения микрокристаллической целлюлозы из жома сахарной свеклы (*Beta vulgaris*) по схеме, включающей стадии обработки кислотного гидролиза, щелочного гидролиза в присутствии сульфита натрия, перекисной отбелики и заморозки с последующей сушкой. Условия позволяют понизить содержание лигнина в продукте по сравнению с исходным жомом сахарной свеклы в 45 раз и получить образцы микрокристаллической целлюлозы со степенью полимеризации от 73 до 200, сорбционной способностью по йоду 60–100 мг I₂/г МКЦ и белизной 93–100%.



Ключевые слова: свекловичный жом, паренхиматозная целлюлоза, кислотный гидролиз, щелочной гидролиз, перекисная отбелика, микрокристаллическая целлюлоза, замораживание, сорбционная способность, белизна.

Ежегодно в Западной Европе при производстве сахара образуется около 10 млн т свекловичного жома (в пересчете на сухое вещество) [1]. Сахарные заводы России, перерабатывая ежегодно 25–26 млн т сахарной свеклы, в качестве вторичного ресурса производят около 21–22 млн т свекловичного жома. По различным оценкам около 60% жома остается невостребованным, неправильная утилизация которого наносит вред окружающей среде. При правильном подходе использование жома в современных условиях возможно по нескольким направлениям, одним из которых является получение целлюлозы [2].

Целлюлоза из свекловичного жома может иметь большой потенциал для ряда приложений, в которых важны особые реологические свойства в водной суспензии, которая отличается устойчивостью. В отличие от большинства препаратов целлюлозы, источником которых являются вторичные волокна клеточных стенок, целлюлоза, источником которой является свекловичный жом, является

типичной первичной целлюлозой клеточной стенки, ее также называют паренхиматозной клеточной целлюлозой [3].

Получение микрофибриллярной целлюлозы из источника паренхиматозной целлюлозы традиционными путями осложняется тем, что при этом происходит восстановление сетки водородных связей между отдельными нитями целлюлозы и ее коагуляция в процессе сушки при повышенной температуре. В результате такой коагуляции материалы из микрофибриллярной и более дисперсной целлюлозы не только понижают абсорбционную емкость, но и могут недостаточно быть эффективно очищены от сопутствующих веществ с помощью экстракций или промывок.

Для решения проблемы такой коагуляции предлагается процедура сушки с замораживанием, эффект которой основан на том, что в процессе заморозки водосодержащего целлюлозосодержащего сырья за счет увеличения в объеме замерзающих кристаллов воды происходит увеличение расстояния между вторичными целлюлозосодержащими стенками растительного материала вплоть до полного их разрушения и фрагментации на фибриллы [4]. К настоящему времени сообщалось о применении различных вариантов сушки с заморозкой, в том числе и лиофилизации, для обработки целого ряда целлюлозосодержащих сырьевых источников [4], однако о попытках использовать сушку с замораживанием целлюлозы жома сахарной свеклы не сообщалось.

В настоящей работе процесс сушки после стадии замораживания проводился при атмосферном давлении и температурном интервале +22...+30 °С.

Первоначальные эксперименты по получению микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) из высушенного жома сахарной свеклы проводились по следующей схеме: обработка 5%-ной серной кислотой (К) – промывка (П) – щелочной гидролиз в 1%-ном растворе NaOH при температуре кипения смеси и модуле 1:15 (Щ) – промывка – отбелка в 1%-ном растворе пероксида водорода при температуре кипения смеси и модуле 1:15 (О) – промывка (П) – сушка (С). В ряде случаев последовательность Щ–П–О–П повторялась неоднократно. Время щелочной обработки составляло 60 мин, время перекисной отбелки – 90 мин.

Основанный на этой последовательности операций метод получения микрокристаллической целлюлозы из жома сахарной свеклы оказался малоэффективным. Продуктом обработки свекловичного жома по схеме К–П–(Щ–П–О–П)_n–С является микрокристаллическая целлюлоза с высокой площадью внутренней поверхности, на что указывают следующие параметры полученного продукта: степень полимеризации, которая для различных образцов лежит в пределах 55–187 ед. и сорбционная способность по йоду, которая приобретает значения от 52 до 94 мг I₂/ г МКЦ.

Выход микрокристаллической целлюлозы, полученной по этому способу, составлял 3-6%, что, в принципе, можно объяснить низким содержанием самой целлюлозы в высушенном свекловичном жоме, составляющем 19–23% [5]. Кроме того, продукт, полученный по описанной выше схеме, отличался комковатостью и не поддавался измельчению с помощью шаровой мельницы.

Еще одним недостатком продукта, наработанного по схеме К–П–(Щ–П–О–П)_n–С, была его низкая степень белизны, составлявшая 68–60 ед. Полученные образцы обладали серовато-желтым оттенком, для них также в значительной

мере наблюдалось явление термически инициированной реверсии цветности – при нагревании полученных образцов до 105 °С их белизна понижалась и образцы приобретали цвет от интенсивно-желтого до темно-коричневого. Известно, что на стабильность белизны целлюлозы оказывают влияние остающиеся в ней после обработки остатки лигнина, ионы переходных металлов, жирные кислоты и экстрактивные вещества, при этом более высокое содержание этих веществ понижает устойчивость белого цвета [6].

Причиной потемнения полученного продукта при высокотемпературной обработке также могло являться то обстоятельство, что находящийся в свекловичном жоме фермент тиразиназа способствует каталитическому образованию пигментов-меланинов за счет окисления аминокислоты тирозина [7]. Однако исследование образцов, проявлявших наибольшую цветность и демонстрировавших наиболее сильную реверсию цветности, на содержание тирозиназы показало, что удельная фенолоксидазная активность этого фермента в окрашенных образцах составляет менее чем 1 нмоль фермента на 1 г продукта, а такой концентрации недостаточно для каталитического окисления тирозина и образования меланина [8], поэтому потемнение полученных образцов не может объясняться наличием в них тирозиназы.

Поскольку известно, что взвесь паренхиматозной клеточной целлюлозы в воде образует устойчивую однородную суспензию, можно предположить, что в целлюлозе, выделяемой из высушенного жома сахарной свеклы, реализуется прочная сетка водородных связей. Она обеспечивает сшивку соседних нитей целлюлозы и образование структурированных надмолекулярных каркасных образований, сорбирующих фрагменты лигнина и других соединений, отвечающих за окраску целлюлозы, что и обуславливает недостаточно эффективную очистку целлюлозы от компонентов, обеспечивающих ее цветность.

Один из подходов, который в настоящее время используется для предотвращения образования такого типа водородно-связанных супрамолекулярных каркасов, представляет собой замораживание целлюлозосодержащего продукта с последующей его сушкой, в ряде случаев лиофилизационной [9].

Такой подход основан на том, что в процессе заморозки водосодержащего целлюлозосодержащего сырья за счет расширения замерзающих кристаллов воды и увеличения их объемов происходит увеличение расстояния между вторичными целлюлозосодержащими стенками растительного материала вплоть до полного их разрушения и фрагментации на фибриллы. При сушке замороженного материала расстояние между нитями целлюлозы сохраняется, сетка водородных связей между отдельными молекулами целлюлозы восстанавливается не так эффективно, как при высокотемпературной сушке, в результате чего образуется микрофибрилярный целлюлозосодержащий материал, а межцепочечное расстояние увеличивается достаточно для того, чтобы промывка или экстракция позволила удалить большую часть компонентов, ответственных за окраску или реверсию белизны.

С целью проверки возможности применения такого подхода для получения высококачественной микрокристаллической целлюлозы из жома сахарной свеклы было решено провести получение МКЦ, разделяя отдельные стадии кислотной обработки, щелочного гидролиза и перекисной отбели, замораживанием.

Для этого модифицировали описанную выше схему получения, добавив в нее стадию замораживания сырого целлюлозосодержащего материала после промывок при температуре $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Наилучшие результаты были получены в ходе наработки конечного продукта по схеме: варка в кипящем 5%-ном растворе H_2SO_4 в течение 2 ч при модуле 1:15 – промывка до нейтрального значения pH – заморозка и выдерживание при температуре $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 90 ч – щелочной гидролиз в кипящем растворе, содержащем 0.4% NaOH и 0.2% Na_2SO_3 , при модуле 1:15 в течение 1 ч – промывка до pH 7.5–8.0 – заморозка и выдерживание при температуре $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 160 ч – пероксидная отбелка в кипящем растворе, содержащем 0.1% NaOH и 1.0% H_2O_2 при модуле 1:15 в течение 3 ч – промывка до нейтрального значения pH – заморозка и выдерживание при температуре $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 17 ч – щелочной гидролиз в кипящем растворе, содержащем 0.15% NaOH и 0.27% Na_2SO_3 при модуле 1:15 в течение 1 ч – промывка до нейтрального значения pH – заморозка и выдерживание при температуре $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 17 ч – пероксидная отбелка в кипящем растворе, содержащем 0.1% NaOH и 1.0% H_2O_2 при модуле 1:15 в течение 3 ч – промывка до нейтрального значения pH – заморозка и выдерживание при температуре $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 17 ч – щелочной гидролиз в кипящем растворе, содержащем 0.15% NaOH и 0.27% Na_2SO_3 при модуле 1:15 в течение 1 ч промывка до нейтрального значения pH – заморозка и выдерживание при температуре $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 65 ч – пероксидная отбелка в кипящем растворе, содержащем 0.1% NaOH и 1.0% H_2O_2 при модуле 1:15 в течение 3 ч – промывка до нейтрального значения pH – заморозка и выдерживание при температуре $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 17 ч – щелочной гидролиз в кипящем растворе, содержащем 0.15% NaOH и 0.27% Na_2SO_3 при модуле 1:15 в течение 1 ч промывка до нейтрального значения pH – заморозка и выдерживание при температуре $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 65 ч – пероксидная отбелка в кипящем растворе, содержащем 0.1% NaOH и 1.0% H_2O_2 при модуле 1:15 в течение 3 ч – промывка до нейтрального значения pH – заморозка и выдерживание при температуре $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 160 ч – сушка при температуре $+22\dots+30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Такая последовательность действий позволила получить образец микрокристаллической целлюлозы, способной подвергаться механическому измельчению. Выход продукта составляет 8.7%, что превышает выходы продуктов, полученных без стадий замораживания в 1.5–3 раза (как уже отмечалось, низкое значение выхода микрокристаллической целлюлозы может быть связано с общим низким содержанием целлюлозы в образце жома сахарной свеклы [5]). Сорбционная способность продукта по йоду составляет 74.2 мг $\text{I}_2/\text{г}$ МКЦ, средняя степень полимеризации – 146.

Полученные при использовании стадий замораживания образцы отличались также высокой степенью белизны, которая составляла 98–100%. В соответствии с результатами анализов последовательность операций, включающая замораживание, позволила значительно уменьшить содержание лигнина в образце, которое в исходном сырье – высушенном жоме сахарной свеклы – составляло 17.9%, а в полученных образцах МКЦ – не более 0.4%.

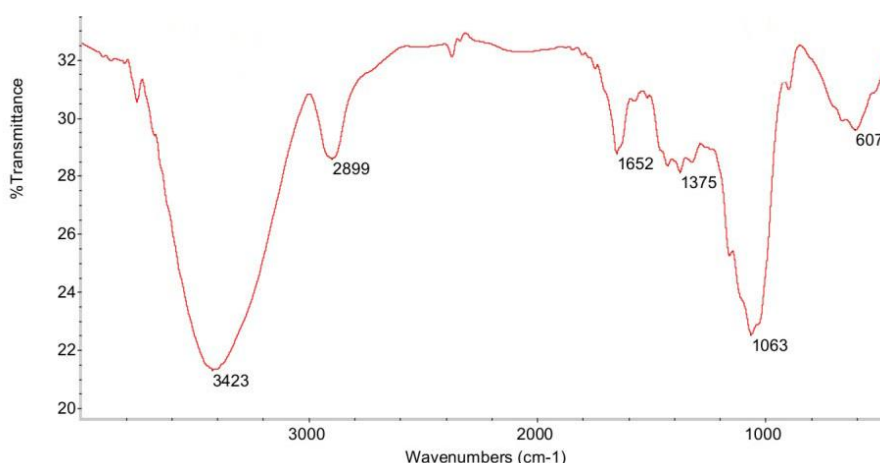


Рис. 1. ИК-спектр образца микрокристаллической целлюлозы, полученного с использованием замораживания на этапах выделения

Полученный образец микрокристаллической целлюлозы был изучен методом ИК-спектроскопии (рис. 1). Результаты этого исследования позволяют говорить о выделенном продукте как о микрокристаллической целлюлозе с высокой степенью кристалличности. В зарегистрированном спектре широкая полоса поглощения с максимумом 3423 см^{-1} соответствует валентным колебаниям гидроксильных групп целлюлозы, ее уширение обусловлено водородным связыванием связей —OH . Широкая и менее интенсивная полоса при 2899 см^{-1} отвечает валентным колебаниям C—H -связей метиленовых и метиновых групп целлюлозы. Колебания при 1652 см^{-1} отнесены нами к колебаниям связанной с целлюлозой воды, причем как относительно низкая интенсивность этого сигнала, так прямое определение влажности образца ($5\text{--}7\%$) говорят о высокой степени удаления воды из образца. Интенсивные колебания с максимумом 1063 см^{-1} мы отнесли к валентным колебаниям связей C—O . Наличие в спектре интенсивного сигнала с максимумом при 1375 см^{-1} (в области, соответствующей полосе кристалличности целлюлозы) и низкая по отношению с ним интенсивность сигнала в области 900 см^{-1} (в области, соответствующей полосе аморфности целлюлозы) [10] позволяют говорить о том, что полученный нами образец целлюлозы отличается высокой степенью кристалличности.

Получение МКЦ из свекловичного жома по разработанной схеме может масштабироваться. В настоящий момент проводится оптимизация условий получения микрокристаллической целлюлозы в условиях опытного производства.

Таким образом, показано, что использование замораживания позволяет провести получение высококачественной микрокристаллической целлюлозы из такого источника паренхиматозной целлюлозы, как высушенный жом сахарной свеклы (*Beta vulgaris*). Полученные с использованием замораживания образцы микрокристаллической целлюлозы отличаются высокой степенью белизны и, по результатам исследований методом ИК-спектроскопии, высокой степенью кристалличности.

Экспериментальная часть

В качестве сырья для получения микрокристаллической целлюлозы был выбран высушенный жом сахарной свеклы (*Beta vulgaris*). Содержание лигнина в сырье составляло 17.9% (определялось согласно методу, изложенному в [11]), смол и жиров – 0.06% (определялось согласно методу, изложенному в [12]), влажность – 7.6% (определялось согласно методу, изложенному в [13]).

Спектр ИК микрокристаллической целлюлозы зарегистрирован на Фурье-спектрометре Bruker Vector 22 в таблетке КВг в интервале волновых чисел 200–4000 см⁻¹ при разрешающей способности 1 см⁻¹ с накоплением 64 скана. Определение активности тирозиназы проводили с помощью метода превращения субстрата тирозиназы L-ДОФА в допахром [14], оптическую плотность образующегося допахрома определяли при длине волны 475 нм с помощью спектрофотометра УФ-видимой области Lambda 35 PerkinElmer.

Обработки целлюлозосодержащего материала состояла из следующих этапов: варка при температуре кипения смеси в 5%-ном растворе H₂SO₄ при модуле 1:15; промывка сырья до нейтрального значения pH с последующим чередованием стадий заморозки сырья при –13 °С; обработка полупродукта раствором гидроксида натрия в присутствии сульфита натрия (Na₂SO₃); промывка до pH 7.5–8.0; обработка пероксидом водорода; промывка продукта до нейтрального значения pH.

В большинстве случаев последним этапом обработки являлась заморозка с последующей сушкой в температурном интервале +22...+30 °С. Концентрация NaOH и Na₂SO₃ в различных экспериментах укладывалась в интервалы 0.3–0.5% и 0.1–0.3% соответственно (в ряде случаев Na₂SO₃ не применялся), гидромодуль был равен 1:15; концентрация пероксида водорода в различных экспериментах укладывалась в интервал 1.0–2.0%, гидромодуль был равен 1:15; промывки проводили при значении гидромодуля 1:15, последовательно используя промывку дистиллированной водой с температурой +60...+70 °С и промывку дистиллированной водой с температурой +22 °С.

Определение влажности полученной целлюлозы определяли согласно методу, изложенному в [13]; степень полимеризации полученной целлюлозы определяли согласно методу, изложенному в [14]; сорбционную активность полученных образцов в отношении йода определяли по схеме, аналогичной методу, изложенному в [15]; белизну полученной целлюлозы определяли сканированием с последующим компьютерным определением параметров окраски образца [17]. Выходы целлюлозы находятся в интервале 5–10%.

Литература

1. Dinand E., Chanzy H., Vignon M.R. Parenchymal cell cellulose from sugar beet pulp: preparation and properties // Cellulose. – 1996. – V. 3, No 1. – P. 183–188.
2. Демина Н.В., Донченко Л.В., Ковалева С.Е. Возможность использования вторичных сырьевых ресурсов свеклосахарного производства для дальнейшей переработки // Науч. журн. КубГАУ. – Краснодар: КубГАУ, 2006. – № 21 (05). – URL: <http://ej.kubagro.ru/2006/05/pdf/40.pdf>.

3. *Weibel M.K.* Parenchymal Cell Cellulose and Related Materials. Patent No. US 4831127. – 1989.
4. *Makoui K.B., Chatterjee P.K.* Freeze dried, cross-linked microfibrillated cellulose. Patent No. EP 0209884. – 1990.
5. *Колесников Н.В.* Хранение и использование свекловичного жома. – М.: Россельхозиздат, 1980. – 155 с.
6. *Потанов В.С., Шамко В.Е.* Отбелка целлюлозы. – М.: Лесн. пром-сть, 1976. – 152 с.
7. *Mantovani G., Monogato A., Nicolucci C., Vaccari G.* Process for manufacturing paper from sugar-beet pulp and paper thus obtained. Patent No. EP 0644293. – 1998.
8. *Романовская И.И., Шестеренко Ю.А., Севастьянов О.В., Брусиловский Ю.Э.* Способ элиминации фенола с использованием тирозиназы *Agaricus Bisporus*, иммобилизованной в альгинат // Химия и технология воды. – 2010. – Т. 32, № 1. – С. 107–115.
9. *Balaxi M., Nikolakakis I., Malamataris S.* Preparation of porous microcrystalline cellulose pellets by freeze-drying: effects of wetting liquid and initial freezing conditions // J. Pharm. Sci. – 2010. – V. 99, No 4. – P. 2104–2113. – doi: 10.1002/jps.21976.
10. *Котенева И.В., Сидоров В.И., Котлярова И.А.* Анализ модифицированной целлюлозы методом ИК-спектроскопии // Химия растительного сырья. – 2011. – № 1. – С. 21–24.
11. ГОСТ 11960-79. Полуфабрикаты волокнистые и сырье из однолетних растений для целлюлозно-бумажного производства. Метод определения лигнина. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 8 с.
12. ГОСТ 6841-77. Целлюлоза. Метод определения смол и жиров. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1998. – 6 с.
13. ГОСТ 16932-93. Целлюлоза. Определение содержания сухого вещества. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1995. – 8 с.
14. *Harisha S.* An Introduction to Practical Biotechnology. – New Delhi: Laxmi Publ., 2006. – P. 66–67.
15. ГОСТ 9105-74. Целлюлоза. Метод определения средней степени полимеризации. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1999. – 7 с.
16. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. – 8 с.
17. *Oncescu V., Mancuso M., Erickson D.* Cholesterol testing on a smartphone // Lab Chip. – 2014. – V. 14, No 4. – P. 759–763. – doi: 10.1039/C3LC51194D.

Поступила в редакцию
17.09.15

Курамшина Елена Алексеевна – кандидат химических наук, научный сотрудник – менеджер по качеству Испытательной лаборатории «Нефтепромхим», АНО ГЦСС «Нефтепромхим», г. Казань, Россия.

E-mail: kea_naro@mail.ru

Курамшин Аркадий Искандерович – кандидат химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

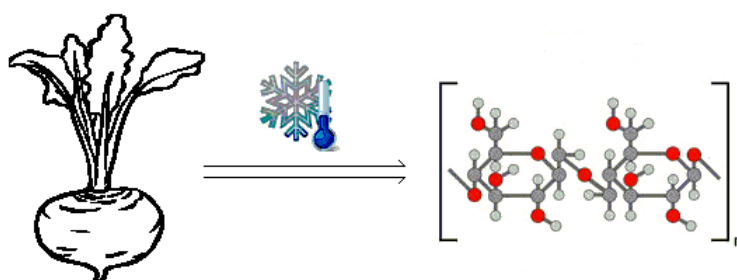
E-mail: fea_naro@mail.ru

PREPARATION OF MICROCRYSTALLINE CELLULOSE FROM SUGAR BEET PULP AND ITS PROPERTIES

A.I. Kuramshin, E.A. Kuramshina

Abstract

The preparation conditions of microcrystalline cellulose (MCC) from sugar beet pulp (*Beta vulgaris*) have been found. The preparation follows a scheme, which includes such steps as acid hydrolysis, alkaline hydrolysis in the presence of sodium sulfite, peroxide bleaching, and freezing with subsequent drying. The optimized conditions have allowed to achieve a 45-fold decrease in the content of lignin in the product as compared to the initial sugar beet pulp, as well as to obtain samples of microcrystalline cellulose with the polymerization degree of 73–200, sorption activity with respect to iodine of 60–100 mg I₂/g MCC, and brightness of 93–100%.



Keywords: sugar beet pulp, parenchymatous cellulose, acid hydrolysis, alkaline hydrolysis, peroxide bleaching, microcrystalline cellulose, freezing, sorption activity, brightness.

References

1. Dinand E., Chanzy H., Vignon M.R. Parenchymal cell cellulose from sugar beet pulp: preparation and properties. *Cellulose*, 1996, vol. 3, no. 1, pp. 183–188.
2. Demina N.V., Donchenko L.V., Kovaleva S.E. The possibility for using secondary resources from sugar beet industry for further processing. *Nauchn. Zh. KubGAU*, Krasnodar, KubGAU, 2006, no. 21 (05). Available at: <http://ej.kubagro.ru/2006/05/pdf/40.pdf>. (In Russian)
3. Weibel M.K. Parenchymal cell cellulose and related materials. Patent no. US4831127, 1989.
4. Makoui K.B., Chatterjee P.K. Freeze dried, cross-linked microfibrillated cellulose. Patent no. EP0209884, 1990.
5. Kolesnikov N.V. Beet Pulp Storage and Application. Moscow, Rossel'khozizdat, 1980. 155 p. (In Russian)
6. Potapov V.S., Shamko V.E. Pulp Bleaching: Industrial and Practical Edition. Moscow, Lesn. Prom-st., 1976. 152 p. (In Russian)
7. Mantovani G., Monegato A., Nicolucci C., Vaccari G. Process for manufacturing paper from sugar-beet pulp and paper thus obtained. Patent no. EP0644293. 1998.
8. Romanovskaya I.I., Shesterenko Yu.A., Sevast'yanov O.V., Brusilovskii I.E. The method of eliminating phenol with the use of tyrosinase *Agaricus bisporus* immobilized in alginate. *J. Water Chem. Technol.*, 2010, vol. 32, no. 1, pp. 61–65. (In Russian)
9. Balaxi M., Nikolakakis I., Malamataris S. Preparation of porous microcrystalline cellulose pellets by freeze-drying: effects of wetting liquid and initial freezing conditions. *J. Pharm. Sci.*, 2010, vol. 99, no. 4, pp. 2104–2113. doi: 10.1002/jps.21976.
10. Koteneva I.V., Sidorov V.I., Kotlyarova I.A. Analysis of modified cellulose by infrared spectroscopy. *Khim. Rastit. Syr'ya*, 2011, no. 1, pp. 21–24 (In Russian)
11. State Standard 11960-79. Fiber semi-products and raw materials of annuals for pulp and paper industry. Method for determination of lignin. Moscow, Izd. standartov, 1980, 8 p. (In Russian)

12. State Standard 6841-77. Cellulose. Method for determination of pitch and fats. Moscow, Izd. standartov, 1998. 6 p. (In Russian)
13. State Standard 16932-93. Pulps. Determination of dry matter content. Moscow, Izd. standartov, 1995. 8 p. (In Russian)
14. Harisha S. An Introduction to Practical Biotechnology. New Delhi, Laxmi Publ., 2006, pp. 66–67.
15. State Standard 9105-74. The determination method of polymerization average degree. Moscow, Izd. standartov, 1999. 7 p. (In Russian)
16. State Standard 6217-74. Wood crushed activated carbon. Specifications. Moscow, Izd. standartov, 2003, 8 p. (In Russian)
17. Oncescu V., Mancuso M., Erickson D. Cholesterol testing on a smartphone. *Lab Chip*, 2014, vol. 14, no. 4, pp. 759–763. doi: 10.1039/C3LC51194D.

Received
September 17, 2015

Kuramshina Elena Alekseevna – PhD in Chemistry, Research Fellow, Quality Manager, “Neftepromkhim” Testing Laboratory, ANCO MCCS “Neftepromkhim”, Kazan, Russia.
E-mail: kea_naro@mail.ru

Kuramshin Arkady Iskanderovich– PhD in Chemistry, Associate Professor, Department of High Molecular and Organoelement Compounds, Kazan Federal University, Kazan, Russia.
E-mail: fea_naro@mail.ru