

УДК 543.42;530.145

Шайхуллина Р. М., кандидат физико-математических наук, доцент, Набережночелнинский институт ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», e-mail: raviya1@yandex.ru;

Галиакбаров А.Т., кандидат технических наук, Набережночелнинский институт ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»;

Шайхуллина М.М., Институт физики, ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ КОРРЕЛЯЦИОННОГО АНАЛИЗА ПРИ ИЗУЧЕНИИ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОВ КОМПОНЕНТ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Аннотация. Представлены данные корреляционного- кластерного анализа ИК Фурье спектров в области $700\text{-}30\text{ см}^{-1}$ компонент высокоэнергетических веществ - целлюлоз, различных по биологическому происхождению, способу получения, структурной модификации, а также нитратов целлюлоз трех модификаций. Установлены спектральные параметры, определяемые соотношениями интенсивностей полос поглощения $D1(344/363\text{ см}^{-1})$, $D2(560/520\text{ см}^{-1})$, $D3(544/520\text{ см}^{-1})$, которые могут служить характеристиками особенностей конформационного состояния оксиметильных групп, структурной модификации целлюлозы, мономерного состава нитрата целлюлозы. Кластерный анализ отмеченных спектральных параметров позволил выявить наиболее отчетливое формирование отдельных кластеров целлюлоз и нитратов целлюлоз трех модификаций.

Ключевые слова: целлюлоза; нитраты целлюлозы; ИК Фурье-спектры; кластерный анализ; конформации.

Введение

Целлюлоза и нитраты целлюлозы входят в состав высокоэнергетических материалов. Исследованиям физико-химических свойств этих полимеров посвящено немало работ [1-4]. Однако, данные по корреляции молекулярной структуры с колебательными спектрами, в особенности, в низкочастотном ИК диапазоне ограничены. В плане изучения физико-химических свойств высокоэнергетических веществ, таких как, молекулярно-структурная (в том числе, конформационная) неоднородность в

процессе реакции синтеза нитрата целлюлозы, их использования и термического разложения особое внимание привлекают спектро-структурные корреляции в области $700\text{-}30\text{ см}^{-1}$. ИК Фурье спектроскопия является одним из эффективных современных инструментальных методов *экспресс-анализа* структуры и свойств целлюлозы и нитрата целлюлозы. Полосы поглощения ИК Фурье спектров информативны при исследованиях пространственной ориентации, упаковки макромолекул, системы внутри- и межмолекулярных, в особенности, водородных связей целлюлозы [2].

Данная работа посвящена анализу ИК Фурье-спектров целлюлоз, различных по биологическому происхождению, способу получения, различных по структурной модификации (Ц, ЦП, ЦШ) и нитратов целлюлозы трех модификаций в области частот $700\text{-}30\text{ см}^{-1}$. Структурные формулы фрагментов макромолекул целлюлозы и нитрата целлюлозы представлены на рис.1.

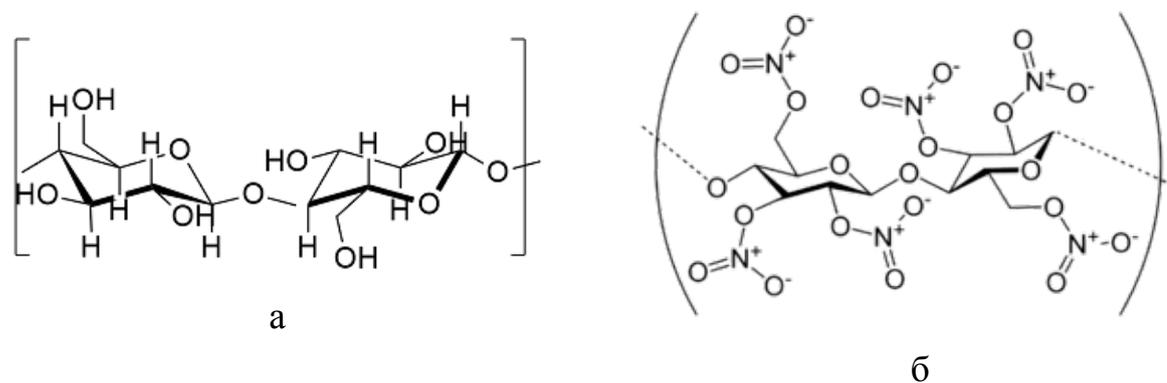


Рис. 1. Фрагмент макромолекулы целлюлозы (а) и нитрата целлюлозы (б) [2]

Экспериментальная часть

Экспериментальные спектры были получены на Фурье-спектрометре IFS-113V «Bruker». Образцы для регистрации спектров готовились в виде пленок прямого прессования волокон целлюлоз, согласно методике [2, с.14]. Математическая обработка спектров проводилась с использованием стандартного математического пакета программ Statgraphics.

Для кластерного анализа были рассмотрены спектральные параметры 9-ти образцов целлюлоз, различных по происхождению (хлопковая, древесная в виде волокна и бумаги), способу получения (сульфитная сульфатная, азотнокислая), модификации (I, II, III) и 30 - ти образцов нитратов целлюлоз, различных по степени замещения и структурной модификации (НЦ I, НЦ II и НЦ III).

Результаты и обсуждение

Анализ спектров целлюлоз

Спектральные различия анализируемых целлюлоз наиболее отчетливо выражены в области частот 300-400 и 500-580 см^{-1} . Из анализа спектров модельных соединений - β -D-глюкозы, целлобиозы [3, с.47-51], был сделан вывод о том, что колебания в отмеченных интервалах частот характерны для деформационных колебаний δ (ССО), δ (ССН), торсионных колебаний τ (СО), τ (СС). В частности, колебания при 300-400 см^{-1} определяются пространственной ориентацией боковых фрагментов пиранозного цикла - CH_2OH и OH групп. Соотношение интенсивностей полос поглощения в этой области частот используют для характеристики конформационного состояния оксиметильных групп. Отчетливая дублетная структура полос при 344 и 363 см^{-1} - характерный признак *gosh*-ориентации CH_2OH -групп.

Анализ спектров дисахаридов [3, с.52-55] показал, что полосы поглощения при частотах 520 и 560 см^{-1} чувствительны к ориентации глюкозных остатков целлюлозы вдоль гликозидной связи С-О-С.

При создании массива спектральных данных для математической обработки использовали отношения оптических плотностей полос поглощения D1 (363 см^{-1} /344 см^{-1}) и D2 (560 см^{-1} /520 см^{-1}) (табл.1).

Таблица 1.

Данные ИК Фурье спектров разных целлюлоз

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Относительная оптическая плотность, D	ХЦ	ДЦВ	ДЦБ	СФИ	СФА	АК	ХЦ I	ХЦ II	ХЦ III
D1 (363/344 см ⁻¹)	0,65	0,73	0,70	0,72	0,70	0,71	0,65	0,85	0,78
D2 (560/520 см ⁻¹)	2,18	2,22	2,06	2,02	2,41	2,32	2,18	0,61	1,35
Номер кластера	1	1	1	2	2	2	1	3	3

Результаты кластерного анализа по данным таблицы 1 представлены на рис. 2. Видно, что формируются три вида кластеров. Первый кластер состоит из спектральных данных целлюлоз, различных по биологическому происхождению, второй - по способу получения и третий - по кристаллической модификации. Последний кластер располагается обособленно, что свидетельствует о более сильном проявлении спектральных особенностей структурной модификации целлюлозы.

Таким образом, спектральные параметры D1 и D2 могут служить *оптическим зондом* установления происхождения целлюлозы и ее модификации.

CLUSTER SCATTERPLOT

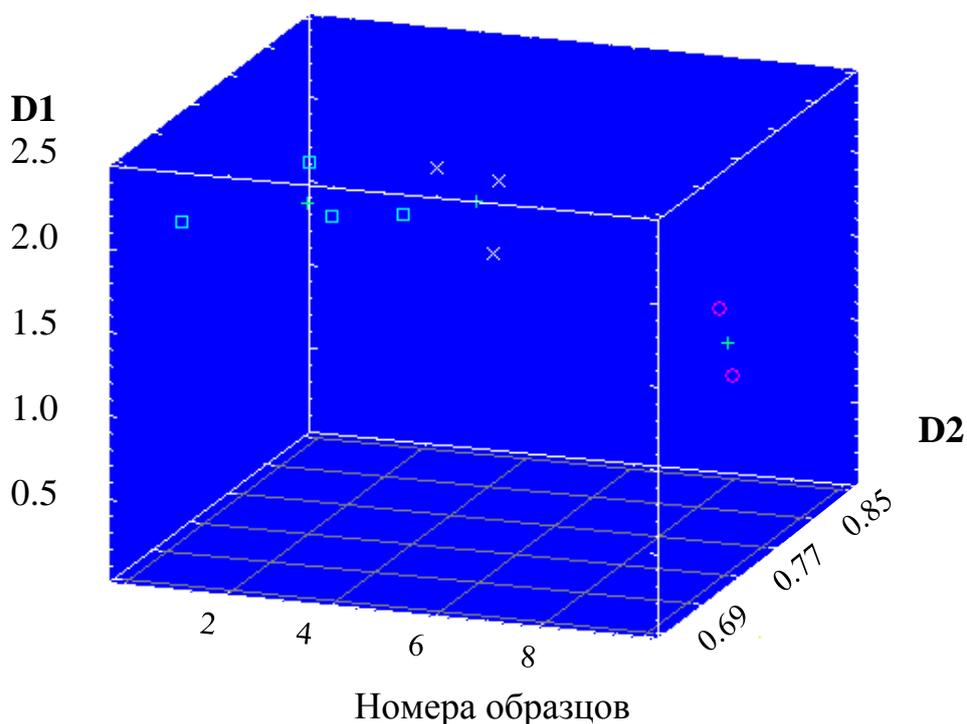


Рис. 2. Кластерный анализ целлюлоз: □- 1 кластер, X - 2 кластер, O - 3 кластер (содержание кластеров представлено в таблице 1)

Анализ спектров нитратов целлюлоз (НЦ)

Согласно квантово-химическим расчетам нитросоединений, выполненных в работах [4, с.56-60, 5], низкочастотные полосы поглощения в диапазоне $700-30\text{см}^{-1}$ определяются деформационными колебаниями $\delta(\text{CCO})$, (CON) , (ONO) , а также торсионными колебаниями $\tau(\text{CO})$, $\tau(\text{CC})$ и $\tau(\text{NO})$. В процессе нитрации целлюлозы уменьшается интенсивность поглощения при 560 см^{-1} , обусловленного изменением окружения гликозидной связи C-O-C, т.е. ориентацией мономерных звеньев полимера. При этом возрастает интенсивность поглощения при 544 см^{-1} , что является характерным признаком замещения первичных гидроксильных групп фрагмента CH_2OH на ONO_2 . Отчетливо выраженная триpletная структура полос поглощения при 490 , 504 и 544 см^{-1} , наблюдаемая при максимальной степени замещения нитратов целлюлозы, свидетельствует о формировании тринитратных мономерных звеньев. Отношение полос поглощения D3 ($544/520\text{см}^{-1}$) можно

использовать для анализа формирования нитрата целлюлозы. (Поглощение при 520 см^{-1} использовано нами в качестве внутреннего стандарта, т.к. мало реагирует на структурные изменения изучаемых полимеров). В таблице 2 представлены данные параметра D3, характеризующего формирование тринитратных мономерных звеньев в структуре НЦ и одновременно параметра D2, характерного для остаточных мономерных звеньев целлюлозы в зависимости от степени замещения НЦ.

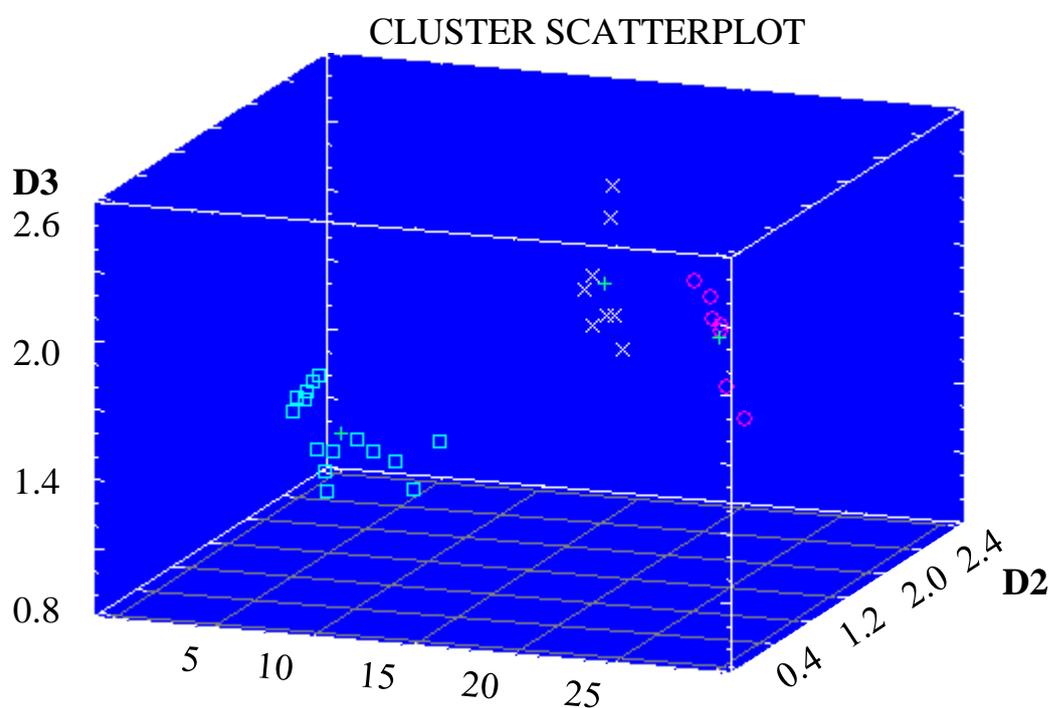
Таблица 2.

Результаты кластерного анализа НЦ

Номер образца	Степень замещения	D2 ($560/520\text{см}^{-1}$)	D3 ($544/520\text{см}^{-1}$)	Номер кластера
1	0,79	2,07	0,81	1
2	0,94	1,83	0,97	1
3	1,1	1,52	1,15	1
4	1,27	1,18	1,5	1
5	1,2	1,09	1,6	1
6	1,59	0,63	1,63	1
7	1,81	0,36	1,64	1
8	1,74	0,28	1,72	1
9	2,1	0,15	1,84	1
10	2,14	0,15	1,55	1
11	2,26	0,19	1,6	1
12	2,59	0,15	1,56	1
13	2,54	0,17	1,52	1
14	2,24	0,15	1,41	1
15	2,02	0,22	1,61	1
16	1,55	1,88	2,16	2
17	1,58	1,45	2,03	2
18	1,75	1,45	2,42	2
19	1,74	0,92	2,12	2
20	1,81	0,8	2	2
21	1,93	0,74	2,07	2
22	1,91	0,6	2,11	2
23	1,87	0,47	2	2
24	1,34	1,22	2,04	3
25	1,55	0,83	2,22	3
26	1,53	0,79	2,07	3
27	1,73	0,67	2,09	3
28	2,02	0,44	2,13	3

29	2,12	0,3	1,93	3
30	1,92	0,27	1,81	3

На рис.3 приведены результаты кластерного анализа НЦ. Наблюдается отчетливая кластеризация спектральных данных. В составе 1 кластера - образцы НЦ, полученные нитрованием Ц, 2 кластера - НЦ из ЦШ и 3 кластера - НЦ из Ц Ш. Т.е. при нитровании целлюлозы и формировании структуры НЦ образующийся полимер сохраняет «в памяти» кристаллическую структуру исходной целлюлозы.



Номера образцов

Рис. 3. Кластерный анализ НЦ: □- 1 кластер, X - 2 кластер, O - 3 кластер (содержание кластеров представлено в таблице 2)

Выводы

1. В низкочастотной области ИК Фурье спектров установлены спектральные параметры (D1 и D2), которые могут служить *оптическим зондом* определения биологического происхождения

целлюлозы, способа получения и структурной модификации (кристаллической упаковки целлюлозных макромолекул).

2. Кластерный анализ спектральных (D2, D3) в процессе нитрования целлюлозы трех структурных модификаций позволяет выявить корреляцию - *спектр- структура* НЦ в низкочастотном ИК диапазоне. Полученные результаты могут быть использованы при идентификации структурных особенностей в ходе *экспресс-анализа* полимера.

Литература

1. Роговин З.А. Химия целлюлозы / З.А. Роговин. - М.,1972. - 518с.
2. Панов В.П., Жбанков Р. Г. Внутри- и межмолекулярные взаимодействия в углеводах / В.П. Панов, Р. Г. Жбанков. - Минск.: Наука и техника, 1983. - 356 с.
3. Коваленко В.И., Сопин В.Ф., Храпковский Г.М. Структурно-кинетические особенности получения и термодеструкции нитратов целлюлозы / В.И. Коваленко, В.Ф. Сопин, Г.М. Храпковский. - Москва.: Наука, 2005. - 210 с.
4. Шляпочников В.А. Колебательные спектры алифатических нитросоединений / В.А. Шляпочников. - Москва.: Наука, 1989. - 134 с.
5. Шайхуллина Р.М., Храпковский Г.М., Зверева Е.Е. Квантово-химическое изучение молекулярной структуры и колебательных спектров метилнитрата и этилнитрата // Бутлеровские сообщения. - 2015. - Т 42. - №5. - С.152-161.

Shaikhullina R. M., Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Naberezhnye Chelny Institute of Kazan Volga Federal University

Galiakbarov A.T, Candidate of Technical Sciences, Naberezhnye Chelny Institute of Kazan Volga Federal University

Shaikhullina M. M., Institute of physics of Kazan Volga Federal University

APPLICATION OF METHODS OF CORRELATION ANALYSIS
IN THE STUDY OF FT-IR SPECTRA
COMPONENTS OF HIGH-ENERGY SUBSTANCES

Abstract. The data of correlation - cluster analysis of IR Fourier spectra in the region of 700-30 cm⁻¹ component of high - energy substances-cellulose, different in biological origin, method of production, structural modification, and cellulose nitrates of three modifications are presented. Set the spectral parameters determined by the ratio of the intensities of the absorption bands of D1(344/363cm⁻¹), D2(560/520cm⁻¹), D3(544/520cm⁻¹), which can serve as characteristics of the conformational state of the CH₂OH groups, the structural modification of cellulose, the monomeric composition of the cellulose nitrate. Cluster analysis of the mentioned spectral parameters revealed the most distinct formation of separate clusters of cellulose and nitrate cellulose of three modifications.

Key words: cellulose; cellulose nitrates; IR Fourier spectra; cluster analysis; conformations.