

ОБЗОР

СТРУКТУРА РАСТВОРОВ, СТЕКОЛ И ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ
ПО ДАННЫМ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2020 г. О. В. Януш¹, И. Э. Апакова², И. Г. Полякова¹, О. Ю. Деркачева²,
В. О. Кабанов², Е. А. Яшкевич², А. В. Федоров², Т. С. Гусарова (Маркова)². *

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
Высшая школа технологии и энергетики, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095 Россия

*e-mail: T.S.Gusarova@mail.ru

Поступила в редакцию 18.07.19 г.

После доработки 01.10.19 г.

Принята к публикации 05.12.19 г.

Представлены данные исследований растворов, оксидных стекол и природных полимеров по результатам обработки колебательных и электронных спектров методами математической статистики. Показано, что в рамках предложенного подхода удастся получать информацию о стехиометрии и концентрациях образующихся в стеклах и растворах молекулярных группировок постоянной стехиометрии и на этой основе интерпретировать и рассчитывать их свойства, а также предсказывать составы, отвечающие оптимальным значениям характеристик растворов, стекол и природных полимеров, интересных для практики. Предложенный подход к описанию структуры аморфных и аморфно-кристаллических (целлюлоза) веществ позволяет предсказывать кристаллические соединения в стеклообразующих системах без изучения фазовых диаграмм.

Ключевые слова: гетерогенная структура стекол, спектроскопия, методы математической статистики, расчет свойств, раствор бромида кобальта (II), целлюлоза, лигнин, $\text{TeO}_2\text{-PbO-P}_2\text{O}_5$

DOI: 10.31857/S0132665120020122

ВВЕДЕНИЕ

Колебательная спектроскопия является чрезвычайно чувствительным методом исследования ближнего и среднего порядка в стеклах, чем объясняется ее широкое применение в химических исследованиях. В начале 80-х годов О.В. Янушем с соавторами [1–7] был разработан подход к изучению колебательных спектров оксидных стекол, главным образом, спектров комбинационного рассеяния (КР), а также и инфракрасных (ИК). Спектры представляют собой сумму спектральных форм, принадлежащих группировкам постоянной стехиометрии (ГПС), возникающих в результате взаимодействия оксидов. Оказалось, что такой подход позволяет определять стехиометрию “наименьших” структурных элементов среднего порядка стекол, а именно ГПС, которые являются носителями их макроскопических свойств и дают возможность объяснять, рассчитывать и предсказывать зависимости свойств стекол от состава, в том числе и в областях их “аномального” поведения, а также предсказывать существование кристаллических соединений.

Несмотря на то, что колебательные спектры стекол и оксидов, известных в качестве стеклообразователей, интенсивно исследуются более 80 лет, удовлетворительная теория колебательных спектров отсутствует. В исследованиях авторы полагают, что колебания могут считаться в значительной мере локализованными на мостиковых X—O—X и немостиковых X—O связях (в данной работе X = Te), и допустимы раздельное рассмотрение и детальная классификация валентных колебаний сложных анионов. Отсутствие трансляционной симметрии в стеклах делает невозможным проведение расчетов частот и интенсивностей спектров методами, развитыми применительно к кристаллам. В колебательной спектроскопии стекол существуют эффекты, которые не могут быть объяснены только появлением мостиковых связей. Согласно современным воззрениям, полимерный каркас оксидных стекол не может быть представлен состоящим из исходных оксидов стеклообразователей и модификаторов. Тем не менее, колебательные спектры стекол во многих случаях изменяются с составом аддитивным образом, как если бы спектры принадлежали некоторым стабильным группировкам атомов. Этот факт убедительно доказан в ряде работ [8, 9]. Проведены систематические исследования колебательных спектров стекол около тридцати стеклообразующих систем. В [10] было получено распределение группировок от состава, позволившее рассчитать свойства калиево-силикатной системы, что говорит о действенности развиваемого нами подхода.

Долгое время считалось, что для “аномального” поведения свойств боратных [11, 12] и германатных [13, 14] стекол от состава координационное число катиона-стеклообразователя имеет первостепенное значение. В работах Сильвера и Брэя [15, 16] было предложено изучать образование и распределение различных тетраэдрических (октаэдрических, треугольных) базовых структурных единиц Q^n (где n — это число мостиковых кислородов) при добавлении оксида модификатора в германатные, силикатные и фосфатные стекла. Базовыми структурными единицами боратных стекол являются тетраэдры и треугольники с разным количеством мостиковых кислородов.

Для описания и расчета зависимостей свойств стекол от состава необходимо обладать сведениями о типе полиэдров и колец [17–20]. Результаты многочисленных исследований [21–23] показывают, что необходимо изучать влияние структур среднего порядка, оказывающих ключевое воздействие на свойства стекол в зависимости от их состава.

Существуют другие подходы к изучению структуры стекла. В конце 80-х годов М.М. Шульцем, Б.А. Шахматкиным и Н.М. Ведищевой была предложена родственная концепция солеподобных группировок (salt-like groupings [24, 25]), образующихся в расплаве и существующих в стекле, согласно которой концентрации группировок рассчитываются исходя из термодинамических данных кристаллов. В 90-е годы В.С. Минаевым [26] также на базе колебательных спектров предложен еще один подход к изучению “наногетероморфной структуры” халькогенидных стекол, построенных из молекулярных структурных единиц (“полиморфоидов”).

В настоящей работе показано, что развиваемый на основе данных колебательной спектроскопии подход можно успешно применять для изучения структуры оксидных стекол и предсказания кристаллических соединений, а также для описания структуры природных полимеров, в частности, целлюлозы. Использование результатов электронной спектроскопии на базе данного подхода позволяет описывать структуру растворов, активированных комплексами переходных металлов. Это дает возможность создавать высокоэффективные материалы с переменным светопропусканием [27, 28].

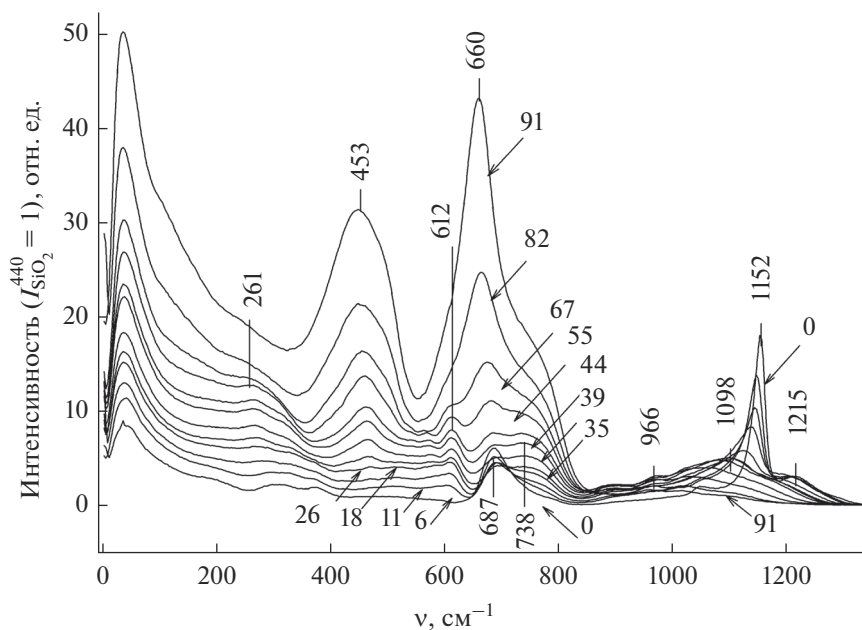


Рис. 1. Спектры КР стекол разреза $(100 - x)(0.5\text{PbO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5) \cdot x\text{TeO}_2$ в параллельной поляризации. Числа у кривых – содержание TeO_2 (мол. %), а числа у вертикальных штрихов – частоты (см^{-1}) [29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Система $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ по данным комбинационного рассеяния света. Продемонстрируем рассматриваемый подход на примере спектров КР стекол разреза $(100 - x)(0.5\text{PbO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5) \cdot x\text{TeO}_2$ ($0 \leq x \leq 100$, x – молярные проценты), в котором кристаллообразование до недавнего времени не изучалось. Составы и условия синтеза стекол приведены в [29].

Спектры КР стекол разреза $(100 - x)(0.5\text{PbO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5) \cdot x\text{TeO}_2$, записанные в параллельной (VV) поляризации, показаны на рис. 1. За единицу принята интенсивность спектра стеклообразного SiO_2 на частоте 440 см^{-1} , умноженная на Vn^2 (V – мольный объем, n – показатель преломления стеклообразного SiO_2). Методом Уоллеса–Каца [30] было показано, что ранг матрицы, строками которой являются интенсивности спектров КР на фиксированных частотах, равняется пяти. Экспериментальные спектры могут быть представлены различными линейными комбинациями пяти постоянных спектральных форм (ПСФ). Метод Уоллеса–Каца позволил также определить области псевдобинарности (стекла построены из ГПС только двух типов) в изучаемом разрезе [29].

На рис. 2 показано постоянство спектральных форм, выделенных из спектров разреза $(100 - x)(0.5\text{PbO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5) \cdot x\text{TeO}_2$. Интенсивности спектральных форм (с учетом множителя Vn^2) отвечают спектрам КР гипотетических стекол, целиком состоящих из соответствующих ГПС, если бы они были записаны в тех же условиях, при которых спектр плавленого кремнезема на частоте 440 см^{-1} имел интенсивность, равную 1.

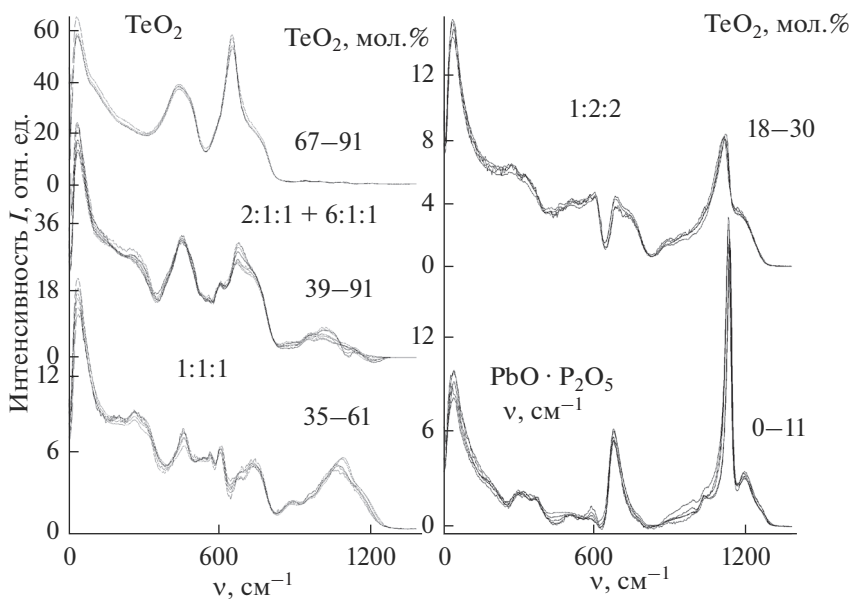


Рис. 2. Спектральные формы, принадлежащие группировкам постоянной стехиометрии TeO_2 , $2\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 6\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (2 : 1 : 1 + 6 : 1 : 1), $\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (1 : 1 : 1), $\text{TeO}_2 \cdot 2\text{PbO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ (1 : 2 : 2) и $\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, выделенных из спектров КР (VV). Указаны интервалы составов стекол (TeO_2 , мол. %), в которых были выделены соответствующие спектральные формы [33].

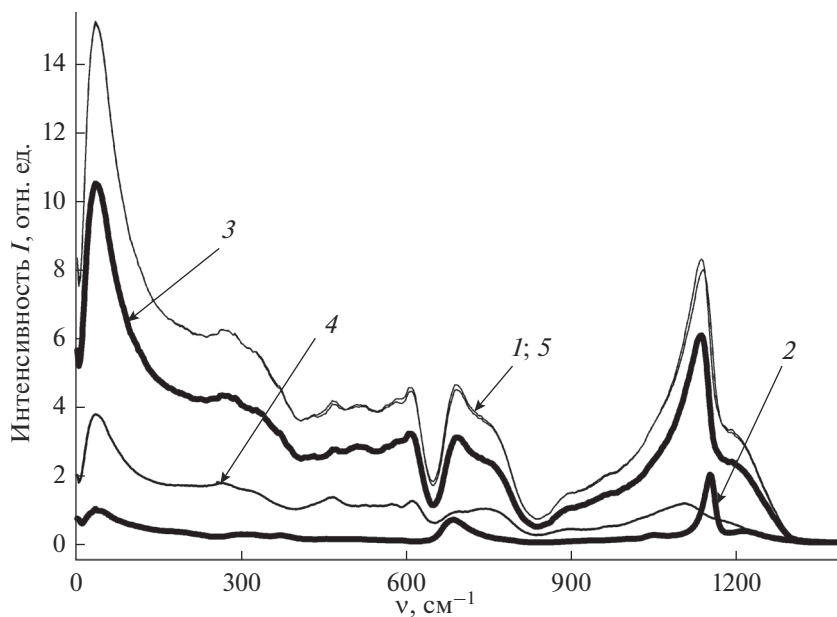


Рис. 3. Разложение спектра КР (VV) стекла $18.4\text{TeO}_2 \cdot 3.8\text{PbO} \cdot 37.8\text{P}_2\text{O}_5$ (1) на контуры ГПС составов $\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (2), $\text{TeO}_2 \cdot 2\text{PbO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ (3) и $\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (4), сумма контуров 2, 3 и 4 (5) [29].

Таблица 1. Парциальные свойства группировок постоянного состава, определенных из спектров КР стекол

ГПС	Молярная масса M_i , г/моль	Парциальные свойства ГПС	
		плотность d_i , г/см ³	показатель преломления n_i
PbO · P ₂ O ₅	182.6	4.748	1.73
TeO ₂ · 2PbO · 2P ₂ O ₅	178	4.895	1.78
TeO ₂ · PbO · P ₂ O ₅	174.9	5.016	1.85
2TeO ₂ · PbO · P ₂ O ₅	171.1	5.622	2.037
TeO ₂	159.6	5.485	2.09

Пример разложения экспериментальных спектров КР стекол данного разреза на составляющие их ПСФ приведен на рис. 3.

По результатам разложения всех экспериментальных спектров на составляющие их постоянные спектральные формы (аналогично продемонстрированному на рис. 3) была построена диаграмма интенсивностей этих спектральных форм в зависимости от состава стекол. Согласно развиваемому подходу, положения максимумов кривых на этой диаграмме отвечают стехиометрии группировок постоянного состава (ГПС) PbO · P₂O₅, TeO₂ · 2PbO · 2P₂O₅, TeO₂ · PbO · P₂O₅, 2TeO₂ · PbO · P₂O₅ + 6TeO₂ · PbO · P₂O₅ и TeO₂, каждой из которых соответствуют своя постоянная спектральная форма.

Полученная диаграмма интенсивностей ПСФ и использование уравнений баланса типа

$$\frac{I_{\text{TeO}_2}}{\sigma_{\text{TeO}_2}} + \dots + \frac{1}{2} \frac{I_{2\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5}}{\sigma_{2\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5}} + \frac{1}{3} \frac{I_{\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5}}{\sigma_{\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5}} + \frac{1}{5} \frac{I_{\text{TeO}_2 \cdot 2\text{PbO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5}}{\sigma_{\text{TeO}_2 \cdot 2\text{PbO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5}} = x_{\text{TeO}_2}, \quad (1)$$

где $I_{\text{ГПС}}$ – интенсивность полосы спектра КР ГПС, а $\sigma_{\text{ГПС}}$ – соответствующее значение сечения КР, позволили рассчитать диаграмму содержания выделенных ГПС (рис. 4а).

С целью независимой проверки демонстрируемого подхода были применены математические методы разрешения многомерных кривых к спектрам КР стекол изучаемого разреза [31–33]. Из рис. 5 следует, что постоянные спектральные формы ГПС и спектры “чистых компонентов” – устойчивых структурных фрагментов, полученных методами разрешения многомерных кривых – подобны. Заметим также, что диаграммы концентраций “чистых компонентов” (рис. 4б) и содержания ГПС (рис. 4а) практически совпадают. Полученные результаты доказывают справедливость нашего подхода.

Полученная диаграмма содержания ГПС позволяет рассчитать зависимости плотности и показателя преломления исследуемых стекол от состава, используя имеющиеся экспериментальные данные для определения парциальных свойств ГПС. Результаты расчета представлены в следующей таблице 1.

Как правило, стехиометрия кристаллов оказывается совпадающей со стехиометрией ГПС [14], а в ряде случаев анализ колебательных спектров стекол позволил предсказать возможность существования кристаллов, которые были открыты позднее (Na₂O · 8B₂O₃ [3], Na₂O · 4SiO₂ [4, 5]). Предложенный подход к описанию структуры аморфных веществ позволяет предсказывать кристаллические соединения в стеклообразующих системах без изучения фазовых диаграмм.

В данной работе с большой долей вероятности можно прогнозировать обнаружение кристаллов стехиометрии TeO₂ · 2PbO · 2P₂O₅, TeO₂ · PbO · P₂O₅ и 2TeO₂ · PbO · P₂O₅, а также, возможно, и 6TeO₂ · PbO · P₂O₅ (рис. 6). На рис. 6 представлены спектры КР поликристаллов порошков стекол разреза (100 – x)(0.5PbO · 0.5P₂O₅) · xTeO₂ [33]. По ме-

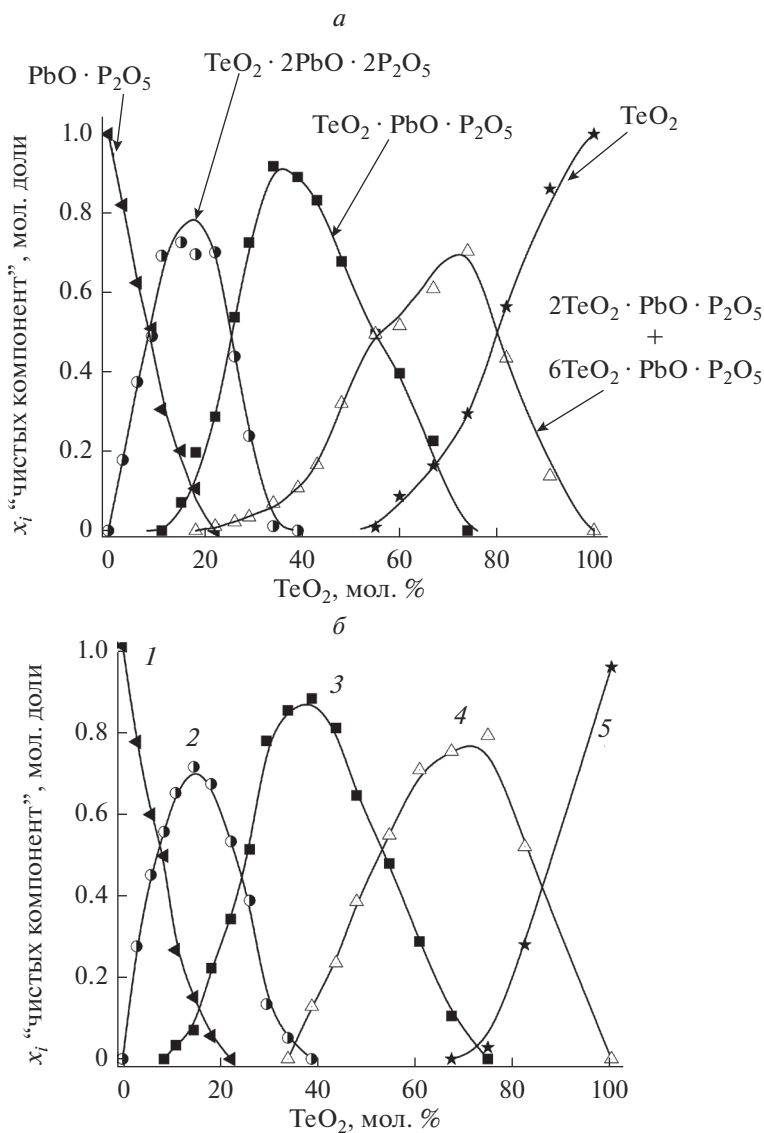


Рис. 4. Диаграммы содержания ГПС (*a*) и концентраций “чистых компонентов” (*b*) стекол разреза $(100 - x)(0.5\text{PbO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5) \cdot x\text{TeO}_2$ [33]. Точки – экспериментальные данные. Кривые проведены по точкам. Цифры у кривых (*b*) отвечают номерам “чистых компонентов” – устойчивых структурных фрагментов, полученных методами разрешения многомерных кривых.

ре возрастания содержания диоксида теллура происходит постепенное замещение спектра, отвечающего кристаллу метафосфата свинца, на спектр кристалла, отвечающего ГПС состава $\text{TeO}_2 \cdot 2\text{PbO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$. При дальнейшем увеличении концентрации TeO_2 наблюдается аналогичное замещение спектрами кристаллов $\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $2\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ и $\alpha\text{-TeO}_2$, составы которых также соответствуют стехиометрии вы-

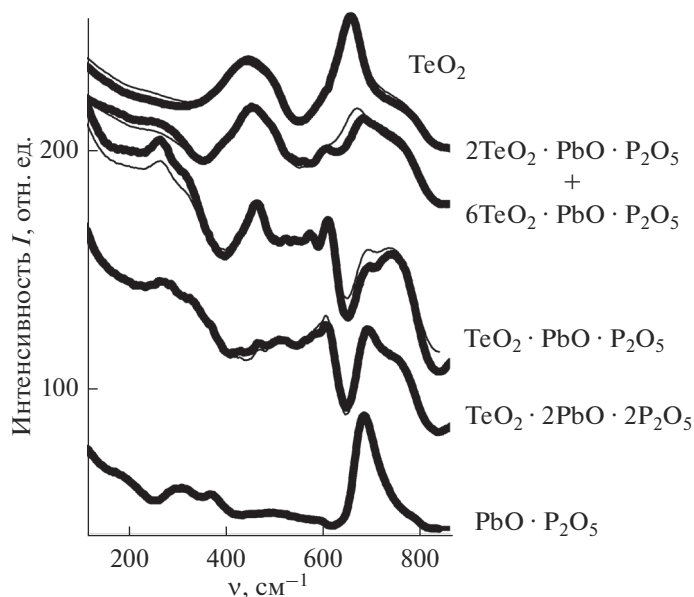


Рис. 5. Сравнение постоянных спектральных форм ГПС (показаны жирным шрифтом) и спектров “чистых компонентов”, полученных методами разрешения многомерных кривых [33].

деленных ГПС. При помощи описываемого подхода правильно предсказаны кристаллы, образующиеся в этом разрезе.

Исследования, проведенные рентгенофазовым анализом закристаллизованных стекол разреза $(100 - x)(0.5\text{PbO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5) \cdot x\text{TeO}_2$, позволили установить четыре новых тройных соединения в системе $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$. Порошки стекол выдерживали при температурах $500-540^\circ\text{C}$, что обеспечивало достаточно быструю полную кристаллизацию во всем интервале составов.

Одно из соединений, $\text{TeO}_2 \cdot 2\text{PbO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$, попадает непосредственно на изучаемый разрез, в результате чего метафосфат свинца и $\text{TeO}_2 \cdot 2\text{PbO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ образуют псевдобинарную систему, и, соответственно, на дифрактограммах в области составов $0-20$ мол. % TeO_2 происходит последовательное замещение метафосфата свинца на соединение $\text{TeO}_2 \cdot 2\text{PbO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$, точно также, как это имеет место в спектрах КР поликристаллов порошков исследуемых стекол. Соединение $\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ находится в изучаемом разрезе. Другие выделенные кристаллические соединения ($4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ и соединения, лежащие вне исследованного разреза) совпадают или очень близки к стехиометрии группировок постоянного состава, найденных из колебательных спектров стекол ($2\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ и $6\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$).

На рис. 7 представлена фазовая диаграмма $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{PbO} \cdot \text{TeO}_2$.

Кристаллы, предсказанные на основе концепции ГПС, были подтверждены рентгенофазовым анализом (рис. 8). Все выделенные соединения охарактеризованы рентгенографически. С участием этих соединений в пределах разреза образуются три псевдобинарные системы: две со свинцовофосфатной стороны ($\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2 \cdot 2\text{PbO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ и

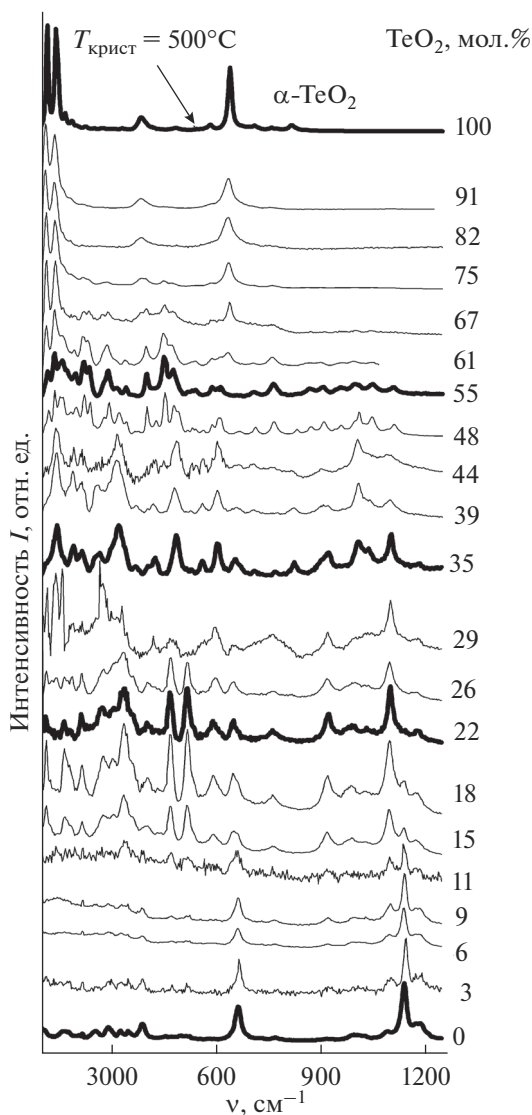


Рис. 6. Спектры КР поликристаллов порошков стекол разреза $(100 - x)(0.5\text{PbO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5) \cdot x\text{TeO}_2$. Числа у кривых – мол. % TeO_2 . Жирным шрифтом показаны спектры образцов, обогащенных одним типом кристаллов [33].

$\text{TeO}_2 \cdot 2\text{PbO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 - \text{TeO}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) и одна со стороны оксида теллура ($4\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 - \text{TeO}_2$).

На рис. 8б области бинарных систем обозначены сплошными линиями, схематически показывающими последовательную смену кристаллических фаз при изменении состава. Центральная часть разреза, отмеченная штриховыми и пунктирными линиями, представляет собой сечение нескольких треугольников сосуществующих фаз,

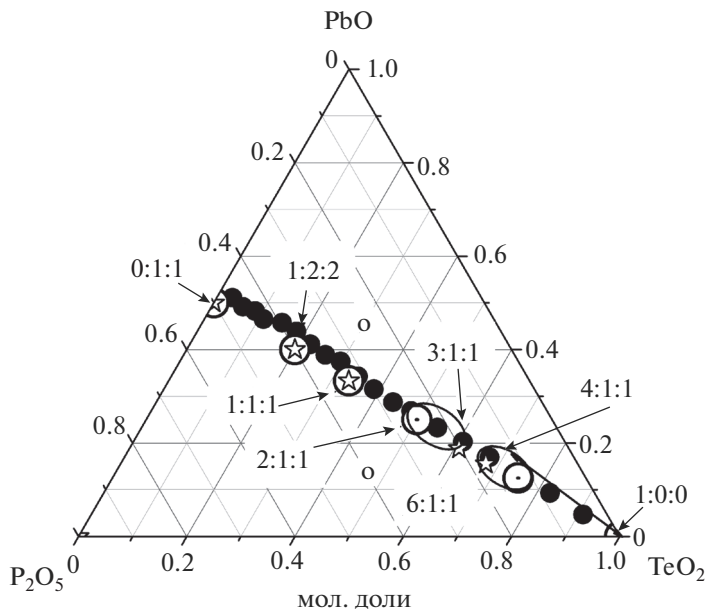


Рис. 7. Фазовая диаграмма $P_2O_5 \cdot PbO \cdot TeO_2$. ● – Составы исследованных стекол $(100 - x)(0.5PbO \cdot 0.5P_2O_5) \cdot xTeO_2$; ○ – составы найденных ГПС; ○ – вероятные соединения; ☆ – соединения, обнаруженные с помощью рентгенофазового анализа (на рисунке обозначена стехиометрия $[TeO_2]:[PbO]:[P_2O_5]$).

опирающихся на соединения $TeO_2 \cdot PbO \cdot P_2O_5$ (1 : 1 : 1) и $4TeO_2 \cdot PbO \cdot P_2O_5$ (4 : 1 : 1). Переход от составов, соответствующих этим соединениям, к следующим в направлении центра разреза, приводит к полному изменению рентгенограмм. Было показано, что данные рентгенограммы – смесь кристаллических фаз, отличных от уже исследованных. Можно предположить существование еще четырех тройных соединений, лежащих вне изучаемого разреза, и четырех треугольников сосуществования фаз, пересекаемых разрезом в его центральной части.

Мы полагаем, что каждое кристаллическое соединение вносит в расплав группировки своего типа, и, при движении по составу в пределах псевдобинарных систем, группировки последовательно сменяют друг друга. При переходе из бинарных областей, лежащих на краях разреза, в его центральную часть, мы ожидаем присутствия в расплавах сразу нескольких типов группировок, трех или более – в зависимости от расположения составов этих соединений относительно изучаемого разреза. Стекла в центральной части разреза неизбежно должны иметь более сложное строение, чем стекла с составами, лежащими в пределах краевых бинарных систем.

Структура растворов с комплексами переходных металлов по данным электронных спектров поглощения. Такой подход, успешно применяемый к спектрам стекол, позволяет исследовать структуру растворов, содержащих комплексы переходных металлов [34]. В этом случае наиболее информативными являются электронные спектры поглощения, обработка которых с помощью предложенного подхода позволяет получить сведения о стехиометрии и структуре образующихся комплексов, что дает возможность оптимизировать состав растворов и получать эффективные среды для светорегулирующего и энергосберегающего остекления [28, 35]. Триметилфосфат (ТМР) изве-

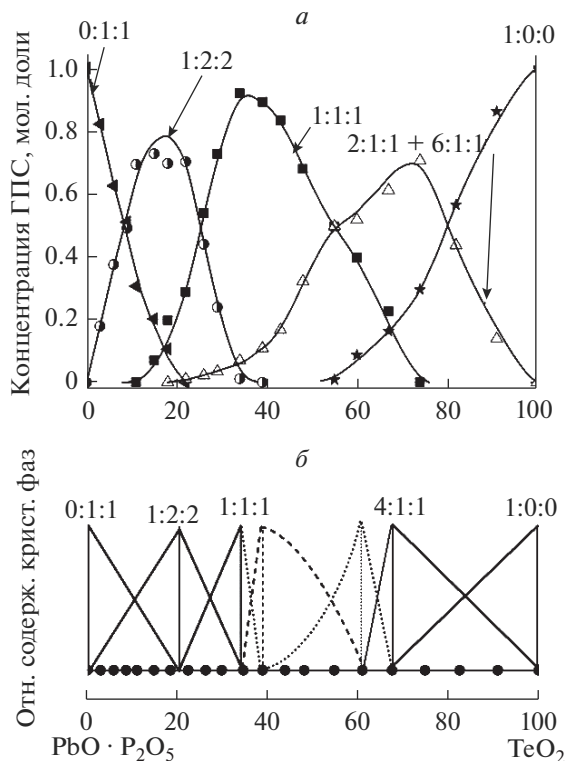


Рис. 8. Сравнение диаграммы содержания ГПС (*а*) и схемы фазовых превращений по данным рентгенофазового анализа (*б*) стекол разреза $(100 - x)(0.5\text{PbO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5) \cdot x\text{TeO}_2$. На диаграмме (*а*) точки – экспериментальные данные. Кривые проведены по точкам. На схеме фазовых превращений (*б*) черные точки – составы стекол. По вертикальной оси отложено условное содержание кристаллических фаз. Штриховыми линиями отмечены фазовые превращения с участием соединений, составы которых лежат вне исследуемого разреза.

стен как пластификатор полимеров, используемых для этой цели. Обладая высоким донорным числом и низкой сольватирующей способностью по отношению к галогенид-ионам, он позволяет изучить свойства всего многообразия комплексов [36], в частности, кобальта(II), и установить общие закономерности их взаимных превращений, что необходимо для оптимизации свойств материалов с переменным светопропусканием. В качестве модельной системы, где четко проявляется каждый тип комплекса, для демонстрации возможностей нашего подхода были выбраны растворы бромидных комплексов кобальта(II) в ТМР.

Синтез растворов бромида кобальта(II) в ТМР проводили при 60°C и исследовали “свежеприготовленные” образцы (измерения спектров производили в течение 1–2 ч. после синтеза) [37]. Спектральные формы индивидуальных комплексов выделяли из исходных электронных спектров с использованием метода Уоллеса–Каца [30], который сводился к определению числа линейно независимых строк матрицы, составленной из значений оптической плотности на фиксированных частотах по каждому экспериментальному спектру, что позволяло объективно оценить число комплексов, сосуществующих в растворах. Для более точного определения структуры полос поглощения анализировали четные производные от исходных спектров.

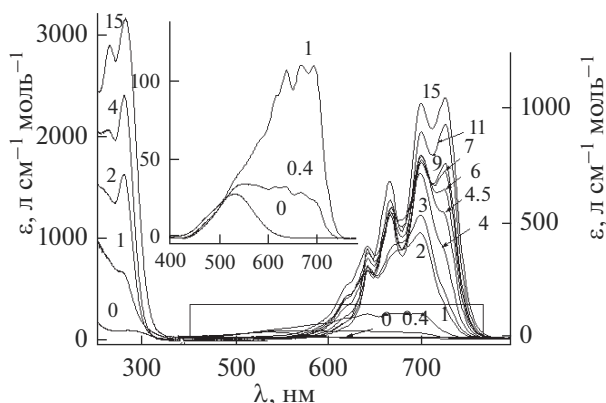


Рис. 9. Спектры поглощения растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{LiBr}-\text{TMP}$. $C_{\text{Co}} = 0.5$ моль l^{-1} . Цифры у кривых – соотношения исходных молярных концентраций Br/Co . Вставка: спектры при $\text{Br}/\text{Co} = 0-1$. Диапазон 200–350 нм – спектры ПЗ, а 400–900 нм – спектры $d-d$ -переходов. ε – молярный коэффициент экстинкции ($\text{l cm}^{-1} \text{ моль}^{-1}$), λ – длина волны (нм) [37].

Коэффициенты экстинкции наиболее интенсивных полос поглощения выделенных контуров, принадлежащих индивидуальным комплексам, были рассчитаны с помощью уравнения баланса:

$$\sum \frac{D_i}{\varepsilon_i} = C_{M_{\text{Co}^{2+}}}, \quad (2)$$

где D_i – оптическая плотность в максимуме полосы поглощения; ε_i – пиковый коэффициент экстинкции, ($\text{l cm}^{-1} \text{ моль}^{-1}$); $C_{M_{\text{Co}^{2+}}}$ – общая концентрация кобальта в растворе, моль/л.

Характер изменения спектров поглощения растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{LiBr}-\text{TMP}$ с увеличением концентрации бромид-ионов показан на рис. 9. В видимой области наблюдаются полосы поглощения, относимые к $d-d$ -переходам иона кобальта(II) в комплексах октаэдрической (${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$), диапазон 460–520 нм, либо тетраэдрической (${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$), диапазон 550–750 нм симметрии. В УФ-диапазоне расположены спектры переноса заряда (ПЗ), обусловленные “внутрилигандными переходами” (200–250 нм) [38, 39] и переходами между молекулярными орбиталями, локализованными, соответственно, на ионах лиганда и металла в комплексах кобальта(II) (250–320 нм) [40–42].

Изучение четных производных спектров и анализ методом Уоллеса–Каца [30] позволили выявить четыре типа комплексов во всем исследованном диапазоне концентраций бромид-ионов. В диапазоне соотношений $\text{Br}/\text{Co} = 4.5-15$ установлено существование всего двух форм ($[\text{CoBr}_4]^{2-}$ и $[\text{Co}(\text{TMP})\text{Br}_3]^-$). Примеры разложения спектров системы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{LiBr}-\text{TMP}$ на составляющие их контуры приведены на рис. 10.

В результате в видимой области были выделены спектральные формы, принадлежащие комплексам $[\text{Co}(\text{TMP})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Co}(\text{TMP})\text{Br}_3]^-$ и $[\text{CoBr}_4]^{2-}$, и менее надежно – спектральные формы, принадлежащие, ориентировочно, $[\text{Co}(\text{TMP})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{2+}$ и

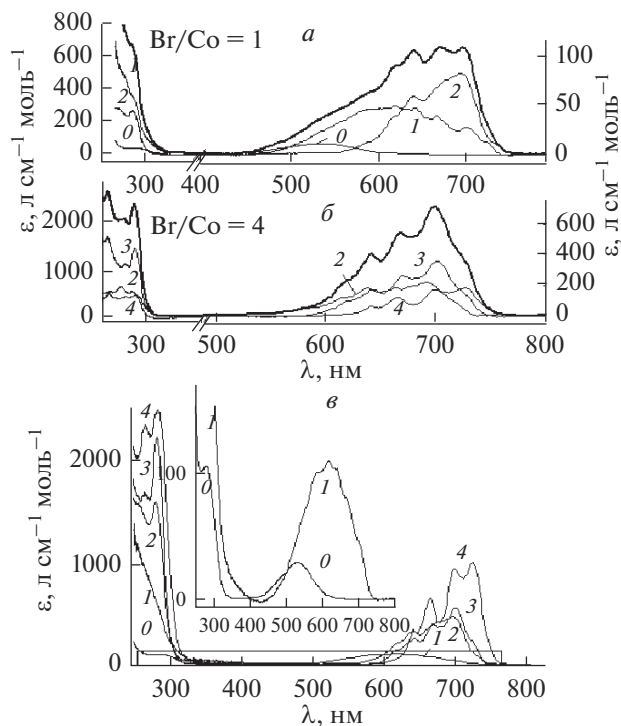


Рис. 10. Примеры разложения спектров поглощения (жирные линии) растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{LiBr}-\text{TMP}$, $\text{Br}/\text{Co} = 1$ (а) и 4 (б), на составляющие в видимой области ($d-d$ -переходы) и УФ (ПЗ). $C_{\text{Co}} = 0.5$ моль l^{-1} , контуры индивидуальных спектральных форм (в). Цифры у кривых – число бромид-ионов в комплексах: 0 – $[\text{Co}(\text{TMP})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{2+}$, 1 – $[\text{Co}(\text{TMP})_x(\text{H}_2\text{O})_{5-x}\text{Br}]^+$, 2 – $[\text{Co}(\text{TMP})_2\text{Br}_2]$, 3 – $[\text{Co}(\text{TMP})\text{Br}_3]^-$ и 4 – $[\text{CoBr}_4]^{2-}$. ϵ – молярный коэффициент экстинкции ($\text{l cm}^{-1} \text{ моль}^{-1}$), λ – длина волны (нм) [37].

$[\text{Co}(\text{TMP})_x(\text{H}_2\text{O})_{5-x}\text{Br}]^+$, в которых соотношение $\text{TMP}/\text{H}_2\text{O}$ пока не удалось определить. Проведенное таким образом разложение в видимом диапазоне при применении одной и той же процедуры обработки спектров во всем исследованном интервале длин волн (200–900 нм) автоматически приводит к получению постоянных (не зависящих от состава раствора) спектральных форм для выделенных комплексов как в видимой области, так и в УФ (рис. 10).

Спектральные формы полос поглощения, полученные в УФ и видимом диапазонах, представлены на рис. 10в, а диаграмма содержания комплексов, построенная с использованием уравнения (2) – на рис. 11.

Совпадение кривых содержания комплексов (рис. 11), полученных в результате анализа спектров ПЗ и $d-d$ -переходов, свидетельствует о принадлежности спектров в УФ и видимом диапазонах одним и тем же комплексам. При последовательном замещении лигандов триметилфосфата ионами брома во внутренней координационной сфере комплексов кобальта(II) тетраэдрической симметрии происходит постепенное увеличение коэффициентов экстинкции полос поглощения $d-d$ -переходов и ПЗ (приблизительно в два раза как для пиковых коэффициентов экстинкции низкочастотных максимумов в спектрах ПЗ, так и для интегральных коэффициентов экстинкции по-

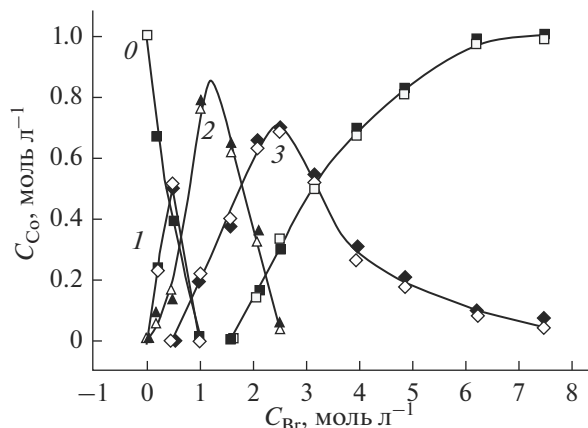


Рис. 11. Диаграмма содержания комплексов в растворах $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{LiBr}-\text{TMP}$, рассчитанная на основании результатов разложения спектров на составляющие в видимой области ($d-d$ -переходы – “заполненные” символы) и УФ (ПЗ – “незаполненные” символы). Цифры у кривых – число бромид-ионов в комплексах: 0 – $[\text{Co}(\text{TMP})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{2+}$, 1 – $[\text{Co}(\text{TMP})_x(\text{H}_2\text{O})_5-x\text{Br}]^+$, 2 – $[\text{Co}(\text{TMP})_2\text{Br}_2]$, 3 – $[\text{Co}(\text{TMP})\text{Br}_3]^-$ и 4 – $[\text{CoBr}_4]^{2-}$. $C_{\text{Co}^{2+}}$ – концентрация ионов кобальта(II) (моль л^{-1}), C_{Br^-} – концентрация бромид-ионов (моль л^{-1}) [37].

лос поглощения $d-d$ -переходов), сопровождающееся их длинноволновым смещением. Наблюдаемую корреляцию можно объяснить тем, что при ПЗ электрон переходит с молекулярной орбитали лиганда [40] на тот же самый возбужденный уровень d -оболочки Co^{2+} , что и при $d-d$ -переходе. Низкочастотный сдвиг полос поглощения $d-d$ -переходов можно интерпретировать как следствие ослабления поля лигандов по мере возрастания доли бромид-ионов в комплексе.

Установлено [37], что характер увеличения коэффициентов экстинкции по мере низкочастотного смещения частоты максимума ν_{max} полос $d-d$ -переходов и ПЗ (рис. 12) является общим для всех исследованных растворов и подчиняется соотношению

$$\ln \epsilon^{\text{int}} \sim (-\nu_{cg}) \quad (3)$$

где $\epsilon^{\text{int}} = \int_{400}^{800} \epsilon(\lambda) d\lambda$ – интегральный коэффициент экстинкции, а ν_{cg} – положение центра тяжести полосы поглощения $\lambda_{cg} = \int_{400}^{800} D(\lambda) \lambda d\lambda / \int_{400}^{800} D(\lambda) d\lambda$.

Объяснение этой общей зависимости может заключаться в увеличении степени перекрытия волновых функций по мере сближения собственных значений энергии, что приводит к возрастанию матричного элемента перехода, определяющего интенсивность полосы поглощения.

Структура целлюлозы по данным ИК-спектров поглощения. Подход, основанный на результатах обработки спектров методами математической статистики и продемонстрированный нами на примере спектров КР стекол и электронных спектров растворов, позволяет описывать структуру природных полимеров, таких как целлюлоза и лигнин [43].

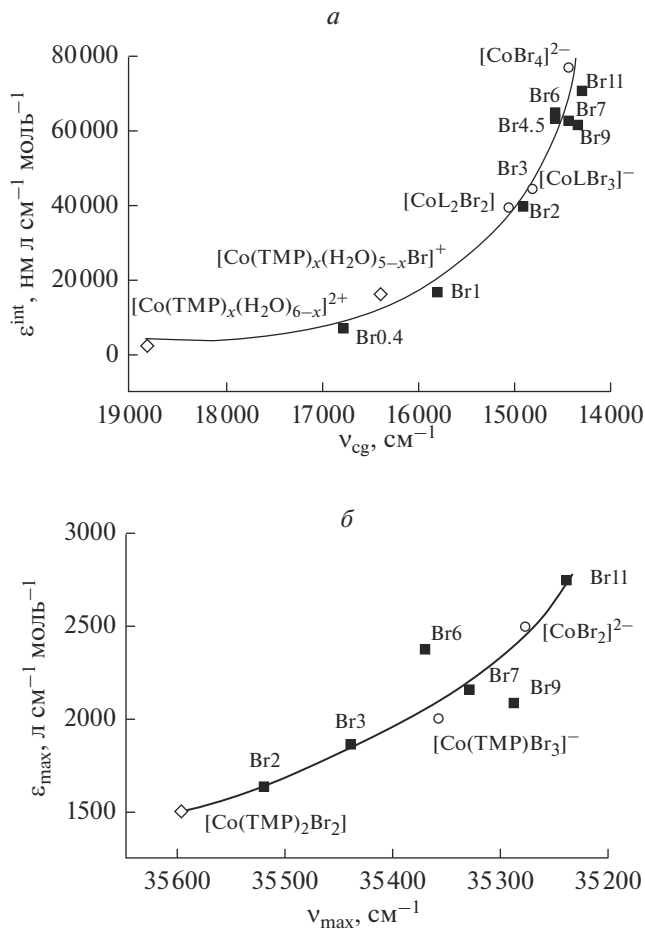


Рис. 12. Корреляция зависимостей коэффициентов экстинкции от положения максимума для полос *d-d*-переходов (а) и ПЗ (б) в выделенных контурах указанных комплексов (незаполненные символы) и исходных спектрах растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{LiBr}-\text{TMP}$ (заполненные символы, “BrN” означает соотношение исходных молярных концентраций Br/Co в растворах). ϵ_{int}^{int} – интегральный молярный коэффициент экстинкции (нм л см⁻¹ моль⁻¹), ν_{cg} – положение центра тяжести полосы поглощения (см⁻¹) (а); ϵ_{max} – молярный коэффициент экстинкции в максимуме (л см⁻¹ моль⁻¹), ν_{max} – частота максимума (см⁻¹) (б) [37].

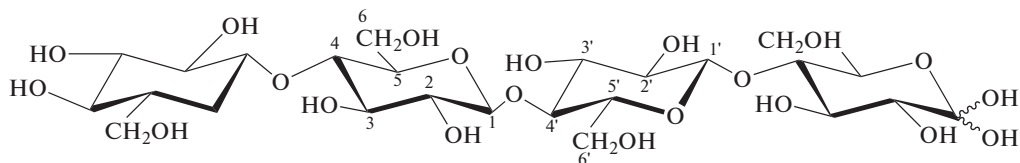


Рис. 13. Химическое строение цепи целлюлозы [49].

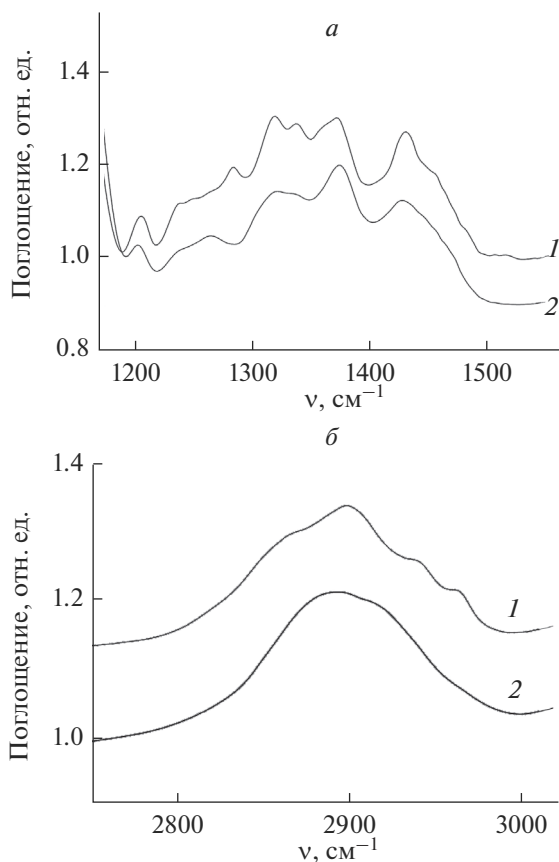


Рис. 14. ИК-спектры исходной беленой (1) и регенерированной целлюлозы (2) в спектральных диапазонах: 1170–1550 (а) и 2700–3500 (б).

Целлюлоза – главный структурный компонент клеточных стенок растений и представляет собой линейный гетероцепной полимер, построенный из D-глюкозных остатков, соединенных β -1,4 связями (рис. 13).

Известно, что целлюлоза может существовать, по меньшей мере, в четырех кристаллических модификациях – I, II, III и IV. Целлюлоза ЦI встречается в природных волокнах и пленках. Целлюлоза ЦII получается из нативной целлюлозы регенерацией из раствора или мерсеризацией (при обработке гидроксидом натрия). Полиморфные модификации целлюлозы III_I и III_{II} могут образовываться при обработке целлюлозы I и II в жидком аммонии. Целлюлоза IV_I или IV_{II} может быть получена обработкой ЦI или ЦII глицерином при повышенной температуре.

На основе ИК- и Раман-спектроскопии, используя определенные полосы поглощения, была разработана модель надмолекулярной структуры целлюлозы, которая позволяет рассчитывать долю упорядоченных и неупорядоченных областей природной целлюлозы (ЦI) и целлюлозы модификации ЦII [43–45]. Данная модель структурного состояния целлюлозы позволяет количественно оценивать конформационный переход из природной целлюлозы ЦI в регенерированную целлюлозу ЦII, фазо-

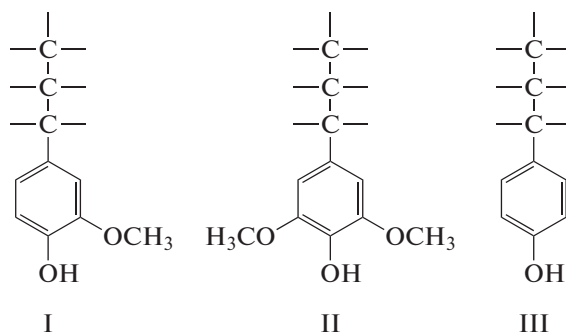


Рис. 15. Структурные единицы лигнина: гваяцилпропановая (I), сиригинилпропановая (II) и *p*-гидроксифенилпропановая (III) [49].

вый переход упорядоченных областей в неупорядоченные области при различных физико-химических воздействиях на целлюлозу.

Один из важных процессов обработки целлюлозы – процесс растворения и регенерации целлюлозы. В [46] представлено исследование процесса растворения целлюлозы в водном растворе ионной жидкости – хлориде 1-аллил-3-метилимидазолия. ИК-спектр поглощения исходной целлюлозы до растворения показан в двух спектральных диапазонах на рис. 14 (кривые 1). Исходный образец – беленая хвойная сульфатная целлюлоза с долей упорядоченных областей природной целлюлозы (ЦI) равной приблизительно 0,30.

При растворении целлюлозы в водном растворе ионной жидкости и последующей ее регенерации с образованием гидратцеллюлозы упорядоченная структура полимера претерпевает изменения с переходом из полиморфной модификации целлюлозы конформации ЦI в конформацию ЦII. На рис. 14 (кривые 2) представлен ИК-спектр регенерированной из раствора ионной жидкости целлюлозы.

Анализ спектра регенерированных волокон показал, что по положению полос поглощения и интенсивностям он является спектром целлюлозных волокон, имеющих конформацию ЦII [47, 48], при этом доля упорядоченных областей целлюлозы ЦII показала очень низкое значение – около 0,04.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии выявили, что при растворении в ионной жидкости происходит переход целлюлозных макромолекул из конформации ЦI в конформацию ЦII и увеличение доли аморфной целлюлозы.

Структура лигнина. В химии древесины является общепризнанным, что лигнин, один из основных компонентов древесины, представляющий собой сетчатый многофункциональный полимер, состоит из фенилпропановых структурных единиц (мономерных составляющих звеньев) – ФПЕ (рис. 15) [49]. Понятие “многофункциональность лигнина” означает наличие различных функциональных групп (гидроксильных, метоксильных, карбонильных, карбоксильных и т.д.) в его составе. Помимо различий в типе ФПЕ, в пропановых цепях ФПЕ одного и того же типа в пределах макромолекулы или сетки содержатся разные функциональные группы (гидроксильные, карбонильные, карбоксильные, двойные связи) и присутствуют связи разного типа с другими единицами.

При этом лигнин хвойных пород представляет собой гваяцилпропановые структурные единицы (гваяцильный лигнин), а лигнин лиственных пород, кроме гваяцилпропановых единиц, в значительных количествах включает в себя сиригинилпропановые

единицы. Кроме того в состав лигнинов в незначительном количестве входят *n*-гидроксибензилпропановые единицы.

Поскольку в структуре хвойного лигнина преобладает один тип структурных единиц (гваяцилпропановых), следует ожидать, что строение лигнинов хвойных пород должно быть близким, тогда как у лигнинов лиственных следует ожидать большего разнообразия [50], вероятно, из-за того, что в лиственном лигнине содержится смесь гваяцил- и сирингилпропановых структурных единиц. Как следствие различного строения, электронные (ультрафиолетовые) и колебательные (инфракрасные) спектры поглощения хвойных и лиственных лигнинов отличаются друг от друга.

УФ-спектры поглощения. Лигнин интенсивно поглощает излучение в УФ-области спектра, что обусловлено его ароматической природой.

Спектральные кривые УФ показывают сильный максимум поглощения при длине волны около 205 нм. С увеличением длины волны поглощение уменьшается, кривые имеют ярко выраженное плечо при 230 нм, минимум около 260 нм и характерный максимум около 280 нм. Дальнейшее плавное снижение в сторону области видимой сопровождается появлением плеча при 300–360 нм.

У хвойных лигнинов характерный максимум в области 280 нм наблюдается при 280–282 нм, в то время как у лиственных он сдвинут в область 275–279 нм. При этом интенсивность поглощения у лиственных лигнинов в этой области ниже, что можно объяснить высоким содержанием в них сирингильных единиц. В соответствии с теоретическими предсказаниями о том, что симметричное замещение смещает полосы поглощения бензола в меньшей степени, чем несимметричное, длинноволновые полосы лиственных лигнинов оказываются в более коротковолновой области и имеют заметно меньшую интенсивность, чем у хвойных лигнинов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены результаты исследования структуры оксидных стекол, растворов, и природных полимеров по результатам обработки их колебательных и электронных спектров методами математической статистики.

На основе исследования этими методами спектров КР стекол более чем 30-ти систем (силикатных, фосфатных, боратных, германатных и теллуридных) было показано, что их структура может быть представлена суперпозицией небольшого числа “группировок постоянной стехиометрии”, что позволяет рассчитать зависимости макроскопических свойств стекол от состава.

Применение метода продемонстрировано на примере стекол разреза $(100 - x)(0.5\text{PbO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5) \cdot x\text{TeO}_2$ ($0 \leq x \leq 100$) и показано, что КР спектры могут быть представлены различными линейными комбинациями пяти постоянных спектральных форм, принадлежащих ГПС $\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $\text{TeO}_2 \cdot 2\text{PbO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $2\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ + $+ 6\text{TeO}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ и TeO_2 . На примере стекол данного разреза, в котором кристаллообразование ранее не изучалось, было предсказано существование кристаллов со стехиометрией, отвечающей обнаруженным ГПС. Это было подтверждено результатами исследования методом рентгенофазового анализа закристаллизованных стекол.

Основанная на результатах обработки колебательных спектров стекол “концепция ГПС” позволяет определять элементы среднего порядка в стеклах, которые являются их “наименьшими структурными элементами” – носителями их макроскопических свойств и дает возможность объяснять, рассчитывать и предсказывать зависимости свойств стекол от состава, в том числе и в областях их “аномального” поведения.

Этот же подход, успешно примененный к спектрам стекол, позволяет исследовать структуру растворов, содержащих комплексы переходных металлов и представить ее как суперпозицию небольшого числа комплексов (являющихся, по сути, группировками постоянной стехиометрии). Полученные сведения о стехиометрии и структуре образующихся комплексов дают возможность оптимизировать состав растворов.

Обработка ИК- и спектров комбинационного рассеяния целлюлозы методами математической статистики позволила предложить четырехкомпонентную модель надмолекулярной структуры целлюлозы. Данная модель позволяет оценивать качества волокон целлюлоз различного происхождения по их колебательным спектрам. Колебательные спектры целлюлозных волокон содержат информацию о влиянии технологических факторов на их состав и структуру. Важно, что спектральные данные коррелируют с характеристиками продукции, традиционно проверяемыми в соответствии с требованиями ГОСТа и определяющими качество полуфабриката.

Аморфное (двух- и более компонентное) вещество имеет наногетерогенную структуру на уровне среднего порядка, которая и определяет его свойства. Эта структура, представляющая собой суперпозицию группировок постоянной стехиометрии, характерных для каждой из систем, может быть определена методами математической статистики, примененными к колебательным и электронным спектрам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.О., Януш О.В. О существовании структурных элементов определенного состава в оксидных стеклах // Физ. и хим. стекла. 1987. Т. 13. № 4. С. 524–535.
2. Мухитдинова И.А. Состав и свойства продуктов взаимодействия оксидов в неорганических стеклах: Дисс. ... канд. хим. наук. Л., 1986. 245 с.
3. Януш О.В., Кабанов В.О., Мухитдинова И.А. Исследование натриевооборотных стекол методом спектроскопии КР // Физ. и хим. стекла. 1988. Т. 14. № 3. С. 330–341.
4. Мухитдинова И.А., Януш О.В. Взаимодействие оксидов в стеклах натриевосиликатной системы по данным спектроскопии КР // Физ. и хим. стекла. 1989. Т. 15. № 1. С. 34–51.
5. Валов П.М., Кабанов В.О., Мухитдинова И.А., Януш О.В. Тез. докл.: Стеклообразное состояние: молекулярно-кинетический аспект. Ч. 1. Владивосток. 1991. С. 111–117.
6. Зубкова Л.В., Кабанов В.О., Пивоваров М.М., Януш О.В. Исследование структуры стекол системы V_2O_5 – GeO_2 методом спектроскопии комбинационного рассеяния // Физ. и хим. стекла. 1993. Т. 19. № 2. С. 235–249.
7. Yanush O.V. Comparison of silicate, germanate, borate and phosphate glasses structure on the base of constant stoichiometry groupings (CSG) concept // Proceedings of the 18th international congress on glass. 5–10 July, 1998. San Francisco. California. USA. ISBN 1-57498-053-X. P. 75–80.
8. Yanush O.V., Markova T.S. New interpretation of oxide glasses properties on the basis of constant stoichiometry groupings (CSG) concept, in *Properties and Structure of Oxide Glasses*, Klyuev V.P., Pevzner B.Z. Eds., Trivandrum, Kerala, India: Research Signpost, 2010, P. 1–44.
9. Гусарова Т.С., Анакова И.Э., Полякова И.Г., Сычева Г.А., Януш О.В. Наименьшие элементы структуры стекол, однозначно определяющие их свойства, по данным колебательной спектроскопии // Физ. и хим. стекла. 2015. Т. 41. № 1. С. 63–70.
10. Zakaznova-Herzog V.P., Malfait W.J., Herzog F., Halter W.E. Quantitative Raman spectroscopy: Principles and application to potassium silicate glasses // *J. Non-Cryst. Sol.* 2007. V. 353. № 44–46. P. 4015–4028.
11. Biscoe J., Warren B.E. X-ray diffraction study of soda-boric oxide glass // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1938. V. 21. P. 287–293.
12. Warren B.E. Summary of work on atomic arrangement in glass // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1941. V. 24. P. 256–261.
13. Иванов А.О., Евстропьев К.С. К вопросу о строении простейших германатных стекол // Доклады Академии наук СССР. 1962. Т. 145. № 4. С. 797–800.
14. Evstrop'ev K.S., Ivanov A.O. *Advances in glass technology*, V. 2 (Plenum Press New York. 1963). P. 79–85.

15. *Silver A.H., Bray P.J.* Nuclear Magnetic Resonance Absorption in Glass. I. Nuclear Quadrupole Effects in Boron Oxide, Soda-Boric Oxide, and Borosilicate Glasses // *J. Chem. Phys.* 1958. V. 29. P. 984–991.
16. *Silver A.H., Bray P.J.* 1960, Modern Aspects of the Vitreous State, Chapter 5, Butterworths, London.
17. *Henderson G.S., Fleet M.E.* The structure of glasses along the $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ join // *J. Non-Cryst. Sol.* 1991. V. 134. P. 259–269.
18. *Wang H.M., Henderson G.S.* The germanate anomaly: Is the presence of five- or six-fold Ge important? // *Phys. Chem. Glass.* 2005. V. 46. № 4. P. 377–380.
19. *Henderson G.S.* The Germanate Anomaly: What do we know? // *J. Non-Cryst. Sol.* 2007. V. 353. P. 1695–1704.
20. *Henderson G.S., Soltay L.G., Wang H.M.* Q speciation in alkali germanate glasses // *J. Non-Cryst. Sol.* 2010. V. 356. P. 2480–2485.
21. *Silva M.A.P., Messaddeq Y., Ribeiro S.J.L., Poulain M., Villain F., Brioso V.* Structural studies on TeO_2-PbO glasses // *J. Phys. Chem. Sol.* 2001. V. 62. P. 1055–1060.
22. *Krogh-Moe J.* An X-ray study of barium borate glasses // *Phys. Chem. Glass.* 1962. V. 3. № 6. P. 208–212.
23. *Yiannopoulos Y.D., Varsamis C.P.E., Kamitsos E.I.* Medium range order in glass and the ‘germanate anomaly’ effect // *Chem. Phys. Letters.* 2002. V. 359. P. 246–252.
24. *Vedishcheva N.M., Shakhmatkin B.A., Wright A.C.* Thermodynamic modelling of the structure of glasses and melts: single-component, binary and ternary systems // *J. Non-Cryst. Sol.* 2001. V. 293–295. P. 312.
25. *Vedishcheva N.M., Wright A.C.* Chemical structure of oxide glasses: a concept for establishing structure-property relationships, In book: “Glass. Selected Properties and Crystallization.” Ed. J.W.P. Schmelzer. Verlag Walter de Gruyter GmbH, Berlin, Germany. 2014. P. 269–300.
26. *Минаев В.С., Тимошенко С.П., Калугин В.В.* Наногетероморфная структура и релаксация некристаллического вещества. М.: МИЭТ. 2010. 144 с.
27. *Sone K., Fukuda Y.* Inorganic Thermochromism. Berlin: Springer-Verlag, 1987. 184 p.
28. *Arujunjan R.E., Markova T.S., Halopenen I.Y., Maksimov I.K., Tutunnikov A.I., Yanush O.V.* Smart thermochromic glazing for energy saving window applications // Proc. SPIE “Advanced optical materials and devices”. Tartu, Estonia, 6–9 July 2004. Tartu. 2005. V. 5946. P. 346–352.
29. *Апакова И.Э., Гончарук В.К., Масленникова И.Г., Полякова И.Г., Ананьев А.В., Максимов Л.В., Маркова Т.С., Януш О.В.* Средний порядок и физико-химические свойства стекол ($100 - x$)($0.5\text{PbO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5$) · TeO_2 с позиций концепции группировок постоянной стехиометрии // *Физ. и хим. стекла.* 2010. Т. 36. № 6. С. 811–827.
30. *Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л.* Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия. 1975. 200с.
31. *Esbensen K.* Multivariate Data Analysis – in Practice, CAMO Software AS, 2006. 598 с.
32. *Pomerantsev A.* Multivariate curve resolution (2009), <http://rcs.chph.ras.ru/Tutorials/mcr.htm>.
33. *Аракова И., Януш О., Деркачева О., Гончарук В., Масленникова И., Полякова И., Ананьев А., Максимов Л., Маркова Т.* Application of the constant stoichiometry grouping concept to the Raman spectra of $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2-\text{TeO}_2$ glasses // *J. Non-Cryst. Sol.* 2011. V. 357. P. 2675–2683.
34. *Хвостова Н.О., Каранетян Г.О., Януш О.В.* Комплексообразование кобальта(II) в ацетоне и некоторые возможности его практического применения // *Журн. прикладной химии.* 1983. Т. 56. № 5. С. 1053–1057.
35. *Кабанов В.О., Каранетян Г.О., Ермоленко Н.Н., Хвостова Н.О., Януш О.В.* Композиционный элемент для поддержания освещенности в помещениях в заданных пределах. – В кн.: научно-технический прогресс в производстве стекла. Тезисы докладов II Всесоюзного совещания. 1983. С. 167.
36. *Гутман В.* Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. 220 с.
37. *Маркова Т.С., Януш О.В.* Корреляция спектров переноса заряда и спектров d-d-переходов растворов бромид кобальта(II) в триметилфосфате // *Журн. прикладной химии.* 2008. Т. 81. Вып. 5. С. 744–750.
38. *Драго Р.* Физические методы в химии. В 2-х томах. М.: Мир, 1981. Т. 1, 2.
39. *Крюков А.И., Кучмий С.Я.* Фотохимия комплексов переходных металлов. Киев.: Наукова Думка. 1989. 240 с.
40. *Bird B.D., Day P.* Analysis of the Charge-Transfer Spectra of Some First-Transition-Series Tetrahalide Complexes // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 49. № 1. P. 392–403.

41. *Orgel L.E., M.A., Phil D.* Charge-transfer spectra and some related phenomena // Quarterly Reviews. 1954. V. VIII. № 4. P. 422–450.
42. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. М: Мир, 1987. Т. 1. 2.
43. *Сухов Д.А.* Анализ взаимосвязи строения и свойств целлюлозных волокон по их колебательным спектрам // Автореферат дисс. ... д. х. н. – СПб., 2002. 34 с.
44. *Sukhov D.A., Zhilkin A.N., Valov P.M., Terentiev O.A.* Cellulose structure in relation to paper properties // TAPPI J. 1991. V. 74. № 3. P. 201–204.
45. *Sukhov D.A.* Hydrogen bonds in natural and mercerized cellulose fibres based on Raman spectroscopic data // Fibre chemistry. 2003. V. 35. № 4. P. 277–282.
46. *Ишанходжаева М.М., Голеньков С.В., Деркачева О.Ю.* ИК спектры регенерированной листовенничной целлюлозы из раствора в хлориде 1-аллил-3-метилимидазолия // Химия растительного сырья. 2014. № 3. С. 105–110.
47. *Nelson M.L., O'Connor R.T.* Relation of Certain Infrared Bands to Cellulose Crystallinity and Crystal Lattice Type. Part II. A New Infrared Ratio for Estimation of Crystallinity in Celluloses I and II // J. Applied Polymer Science. 1964. № 8. P. 1325–1341.
48. *Дехант И.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. Л.: Химия, 1976. 472 с.
49. *Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В.* Химия древесины и синтетических полимеров. СПб.: Лань, 2010. 624 с.
50. Лигнины / Под ред. Сарканена К.В., Людвиг К.Х. М.: Лесная промышленность, 1975. 632 с.