

ФИЗИКА

УДК 541.65/.654

*О. Ю. Деркачёва, М. М. Ишанходжаева, А. В. Фёдоров***ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИК-СПЕКТРОВ ЛИГНИНОВ**

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
Российская Федерация, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4

Исследованы колебательные спектры листовых лигнинов (G-S типа) методами ИК-спектроскопии поглощения и квантово-химического расчёта. Методом теории функционала плотности в варианте B3LYP в базе 6-31+G(d,p) рассчитан ИК-спектр димерной модели листового лигнина, состоящей из ароматических колец сирингильного типа. Показано, что теоретический спектр этого димера достаточно хорошо описывает экспериментальный спектр диоксанлигнина в области частот 900–1800 см⁻¹. Сравнение теоретического спектра с экспериментальным спектром лигнина позволило точнее интерпретировать наиболее интенсивные полосы поглощения ароматических колец сирингильного типа, которые используются для оценки структуры природных и выделенных лигнинов. Выявлено, что интенсивные полосы при 1125, 1215, 1328, 1505 и 1600 см⁻¹ связаны с плоскостными колебаниями сирингильного кольца, изменением связей O-C-метоксильной группы и деформацией углов CCH-и COH-колец и алифатических цепочек. Рассмотренные колебания локализованы на одном кольце и его ближайшем окружении.

Ключевые слова: ИК-спектры поглощения, гваяцил-сирингильный лигнин, димер, квантово-химический расчёт, метод теории функционала плотности, DFT(B3LYP/6-31G(d,p)).

Для цитирования: Деркачёва О. Ю., Ишанходжаева М. М., Фёдоров А. В. Экспериментальное и теоретическое исследование ИК-спектров лигнинов // Вестник Санкт-Петербургского университета. Физика и химия. 2018. Т. 5 (63). Вып. 2. С. 78–85.
<https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2018.201>

*О. Yu. Derkacheva, M. M. Ishankhodzhaeva[†], A. V. Fedorov***EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY OF IR SPECTRA OF LIGNINS**

St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design,
4, ul. Ivana Chernykh, St. Petersburg, 198095, Russian Federation

Vibration spectra of hardwood lignin samples (G-S type of lignin) were investigated by IR-Fourier spectroscopy and quantum-chemical calculations. The density functional (DFT/B3LYP) method

with 6-31G(d,p) as basis set was applied to calculate IR spectrum of dimer model of hardwood lignin consisting of two aromatic rings of siringyl type. These calculations showed that frequencies of normal vibrations of this dimer with β -alkyl-aryl linkage are close to the experimental values of the IR absorption bands of dioxan lignin, and infrared spectrum of this model is similar to the experimental spectrum of hardwood lignin in the frequency range of 900–1600 cm^{-1} . Comparison of theoretical spectrum of dimer with experimental spectrum of dioxan lignin allowed to carry out more detail interpretation of the most intensive bands of absorbance of aromatic rings of siringyl type in experimental lignin spectra which they use to evaluate lignin structure. It was shown that the intensive bands at 1125, 1215, 1328, 1505 and 1600 cm^{-1} are connected with planar vibrations of siringyl rings, changing O-C bonds in methoxyl groups and deformation of CCH and COH angles of aromatic rings and aliphatic chains. All these vibrations are strongly localized on one ring and its closest environment.

Keywords: IR spectra, guaiacyl-siringyl lignin, dimer, quantum-chemical calculation, method of the density functional theory, DFT(B3LYP/6-31G(d,p)).

For citation: Derkacheva O. Yu., Ishankhodzhaeva M. M., Fedorov A. V. Experimental and theoretical study of IR spectra of lignins. *Vestnik of Saint Petersburg University. Physics and Chemistry*. 2018. Vol. 5 (63), iss. 2. P. 78–85. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2018.201>

Введение. Лигнины — группа полимерных веществ ароматической природы, синтезирующихся практически во всех высших растениях. Макромолекулы лигнина состоят из фенилпропановых единиц (ФПЕ) гваяцильного (G), сиригильного (S) и п-кумарового (H) типов [1]. На рис. 1 показан фрагмент лигнина, состоящий из трёх мономеров — двух сиригилпропановых единиц (S) и одной гваяцилпропановой единицы (G).

Соотношение между тремя типами ФПЕ зависит от условий синтеза лигнина. Ароматические структуры соединяются между собой различными эфирными и углерод-углеродными связями. К настоящему времени выявлено более 20 вариантов межмономерных связей, среди которых наиболее распространена β -алкил-арильная [1, 2]. Несмотря на применение разнообразных физико-химических методов анализа задача расшифровки структуры лигнинов остаётся нерешённой. Это связано с сильным изменением их первоначальной структуры при выделении лигнина из растительных тканей, а также с присутствием в выделенных образцах некоторого количества различных примесей.

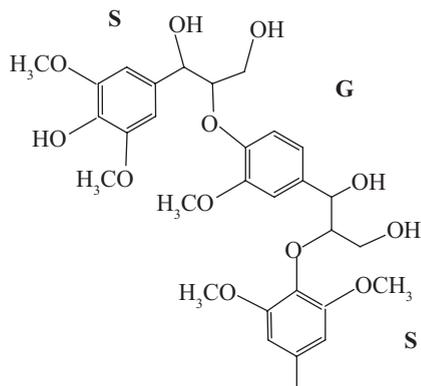


Рис. 1. Фрагмент молекулы лигнина S-G-S

Для анализа структуры природных и выделенных лигнинов широко применяется метод ИК-спектроскопии [3–9]. В связи со сложностью объекта интерпретация ИК-спектров лигнинов остаётся неоднозначной. С этим связана необходимость проведения квантово-химических расчётов ИК-спектров молекул, моделирующих фрагменты лигнина, и сравнение теоретических данных с экспериментальными результатами.

В настоящей работе представлены результаты анализа экспериментального ИК-спектра гваяцил-сиригильного лигнина и теоретического спектра сиригильного димера.

Материалы и методы. ИК-спектроскопия. ИК-спектр записан на ИК-фурье-спектрометре IFS-25 в диапазоне частот 400–4000 cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} , расстоянием между точками около 1 cm^{-1} , усреднением 150 cm^{-1} . Образец готовили в виде таблеток с использованием порошка KBr (примерно 2 мг лигнина, 300 мг порошка KBr).

Препарат лигнина. Исследованный лигнин был выделен из древесины эвкалипта (*E. globulus*) методом Пешпера [10] в среде вода–диоксан при температуре 90–95°C.

Квантовохимические расчёты. ИК-спектр модельной структуры в виде димера синрингилпропанового мономера (рис. 2) проводили с использованием программного пакета Gaussian03 [11] и программы GaussView. При квантовохимическом изучении использовали метод теории функционала плотности в варианте B3LYP в базисе 6-31+G(d,p). Учёт вклада в рассчитанные частоты нормальных колебаний димера ангармонических эффектов произведен с помощью поправочных коэффициентов [12].

Результаты и обсуждение. Анализ ИК-спектров лигнинов различного происхождения показал их сложную колебательную структуру — наличие множества сильно перекрывающихся полос поглощения [6, 9]. Это вызвано следующими причинами:

- множеством нормальных мод колебаний мономерного звена лигнина,
- статистическим характером появления мономеров в макромолекуле лигнина,
- случайным распределением связей между ними в различных лигнинах.

Из-за сложности и неопределённости структуры лигнина возникают проблемы с интерпретацией его полос поглощения. Для их решения необходимо моделировать спектры различных фрагментов, которые существуют в лигнинах [13].

Было проведено теоретическое исследование димера с β -арилэфирной связью между синрингилпропановыми единицами. Установлено, что природный лигнин образуется преимущественно за счёт β -арилэфирных связей между ароматическими структурными единицами, при этом в мятвыделенных лигнинах насчитывается 60–70 связей на 100 ароматических единиц [1–3].

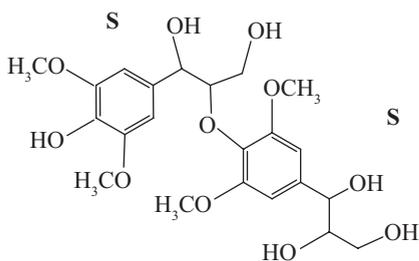


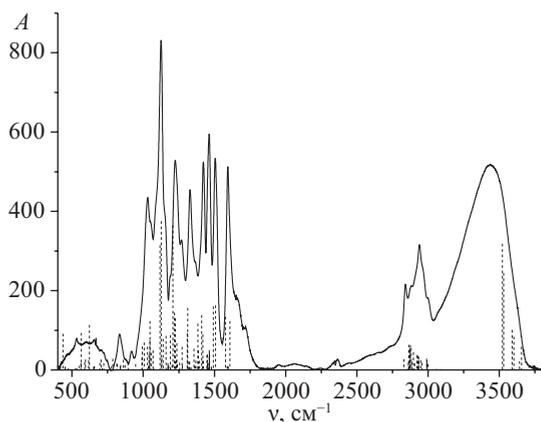
Рис. 2. Структура димера из двух синрингильных единиц с β -арилэфирной связью

Важно, что по данным ЯМР-¹³C-спектроскопии исследованный лигнин содержит 84 моля синрингильных ароматических колец, 14 молей гваяцильных единиц и 1 моль парагидроксифенильных единиц [10]. То есть данный лигнин достаточно близок по структуре к чистому синрингильному лигнину, поэтому вероятность появления такого димера в структуре диоксанлигнина эвкалипта достаточно высока. Таким образом, выбранный димер является одним из основных структурных фрагментов природного листовенного лигнина. Структура модели димера после оптимизации в программе Gaussian03 приведена на рис. 2.

На рис. 3 показаны ИК-спектр поглощения диоксанлигнина эвкалипта и теоретический ИК-спектр димера в виде вертикальных линий в области частот 400–4000 см⁻¹. Вертикальные линии расположены на частотах, соответствующих частотам нормальных мод колебаний димера, а высота линий отражает значение интегральной интенсивности каждой моды колебаний.

Чтобы сопоставить экспериментальные частоты полос поглощения и полученные при квантовохимическом вычислении частоты нормальных колебаний димера, был введен поправочный коэффициент, учитывающий ангармоничность колебаний [12]. Данный коэффициент был вычислен при сопоставлении частот ряда интенсивных полос поглощения. Реперными были выбраны полосы с максимумами около 1125, 1505 и 1600 см⁻¹. Поправочный коэффициент оказался равным 0,9717 для частот ниже 2600 см⁻¹ и 0,960 — для частот выше 2600 см⁻¹.

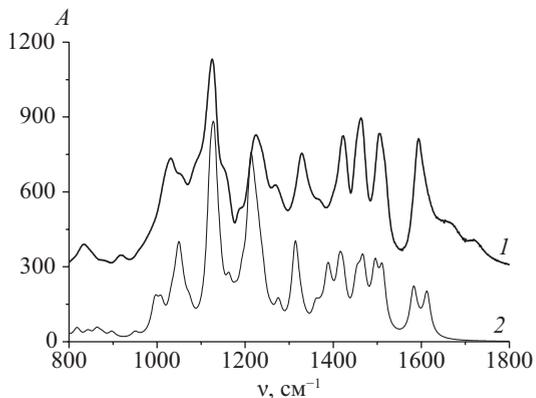
Рис. 3. Экспериментальный спектр диоксанлигнина эвкалипта и рассчитанные частоты и интенсивности нормальных мод колебаний димера (вертикальные линии)



Рассчитанных полос оказалось заметно больше, чем экспериментальных. Анализ экспериментального ИК-спектра показал, что полосы поглощения широкие и возникают, вероятно, в результате суммирования нескольких близко расположенных полос поглощения с шириной линий $20\text{--}70\text{ см}^{-1}$.

Чтобы нагляднее сравнить результаты квантовохимических вычислений и эксперимента на рис. 4 приведён ИК-спектр димера в виде кривой поглощения. Спектр димера получен в результате суммирования рассчитанных полос поглощения гауссовой формы, полуширина которых на половине высоты равна 10 см^{-1} . Амплитудное значение полос поглощения вычислялось на основании теоретически определённой интегральной интенсивности полосы поглощения, соответствующей данному нормальному колебанию и заданной полуширине гауссовой полосы. Для сопоставления с экспериментом ИК-спектр поглощения лигнина также представлен в области $800\text{--}1800\text{ см}^{-1}$.

Рис. 4. Экспериментальный спектр диоксанлигнина эвкалипта (1), и теоретический спектр модели S-S димера (2) в области частот $800\text{--}1800\text{ см}^{-1}$



Ранее [9] было выявлено 26 полос поглощения в спектрах лиственных лигнинов в области частот $740\text{--}1840\text{ см}^{-1}$ с максимумами при 804, 834, 863, 918, 980, 1011, 1030, 1054, 1092, 1125, 1156, 1186, 1217, 1236, 1268, 1328, 1373, 1422, 1452, 1465, 1502, 1517, 1592, 1612, 1659 и 1726 см^{-1} .

В настоящей работе внимание уделялось наиболее интенсивным полосам при 1125, 1217, 1328, 1510 и 1600 см^{-1} . Как и в экспериментальном спектре лигнина в диапазоне частот $800\text{--}1800\text{ см}^{-1}$, в моделированном спектре димера наиболее интенсивные полосы

наблюдаются при 1128 (885), 1214 (785), 1311 (408), 1492 (336) и 1579 (224) см^{-1} . В экспериментальном спектре интенсивные полосы наблюдаются при 1124 (552), 1223 (351), 1326 (305), 1505 (356) и 1593 (340) см^{-1} . В скобках показаны интенсивности этих полос в относительных единицах в спектрах диоксанлигнина и в модели. Данные интенсивные полосы представляют интерес, так как они неоднократно были использованы для оценки количества сирингильных единиц в структуре лигнина [6, 9].

Наиболее интенсивная полоса при 1125 (885) см^{-1} является маркером присутствия сирингильной ароматики. По расчётам, полоса формируется в результате наложения двух полос колебаний ароматических колец димера с близкими частотами: 1128,8 (375 — нефенольное кольцо) и 1119,5 (315 — фенольное кольцо) см^{-1} . На рис. 5 показаны векторы перемещений атомов при каждой моде колебаний. Видно, что оба колебания практически локализованы на одном из ароматических колец. Также видно, что данные моды колебаний связаны с плоскостным деформационным колебанием кольца и связи О-С метоксильной группы ($\text{C}_{\text{ар}}\text{-O-CH}_3$). В колебание с частотой 1119,5 см^{-1} вклад вносят также деформация угла $\text{C}_{\text{ар}}\text{OH}$ фенольной гидроксильной группы в плоскости кольца.

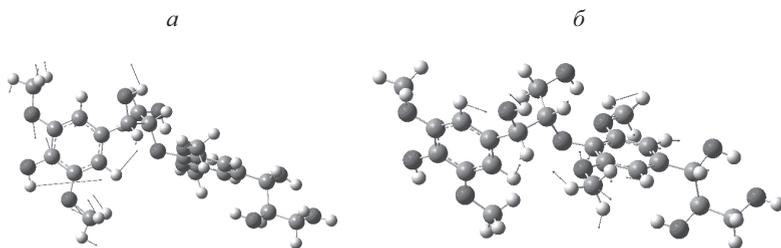


Рис. 5. Моды колебаний с частотами 1119,5 (а) и 1128,8 см^{-1} (б)

По расчётам, интенсивная полоса при 1225 см^{-1} формируется в результате суммирования трёх полос поглощения, возникающих в результате колебаний с частотами 1211,1 (364 — фенольное) и 1220 (145 — нефенольное) и 1228,1 (130 — нефенольное) см^{-1} . Наиболее интенсивная полоса при 1211,1 см^{-1} связана с плоскостными колебанием фенольного кольца и изменением угла $\text{C}_{\text{ар}}\text{-C}_{\text{ар}}\text{-H}$, деформацией угла фенольной гидроксильной группы в плоскости ароматики. В колебание с частотой 1220 см^{-1} вносят вклад плоскостные деформации нефенольного кольца и угла $\text{C}_{\text{ар}}\text{-C}_{\text{ар}}\text{-H}$, а также деформационные колебания СН-групп в алифатических цепочках (рис. 6). Было выявлено, что в полосу с частотой 1220 см^{-1} существенный вклад вносят также валентные колебания связи $\text{C}_{\text{ар}}\text{-O}$, участвующей в связи $\beta\text{-O-4}$ между двумя ароматическими кольцами. Колебания с частотой 1228,1 см^{-1} возникают в результате деформации нефенольного кольца и деформационных колебаний СН-групп в алифатических цепочках.

Полосу при 1330 см^{-1} часто используют как показатель присутствия сирингильной ароматики в структуре макромолекул лигнина. По квантовохимическим расчётам, полоса поглощения при 1330 см^{-1} возникает в результате колебаний при 1311,6 (92 — нефенольное кольцо) и 1314 см^{-1} (156 — фенольное кольцо). Мода колебаний с частотой 1311,6 см^{-1} соответствует плоскостной деформации нефенольного кольца, изменению связи $\text{C}_{\text{ар}}\text{-O}$ в метоксильной группе и деформации угла гидроксильных групп в алифатической цепочке. При колебании с частотой 1314 см^{-1} деформируется фенольное кольцо в своей плоскости, изменяется связь $\text{C}_{\text{ар}}\text{-O}$ в метоксильной группе и деформируется угол в связи $\text{C}_{\text{ар}}\text{-O-H}$ фенольной гидроксильной группы.

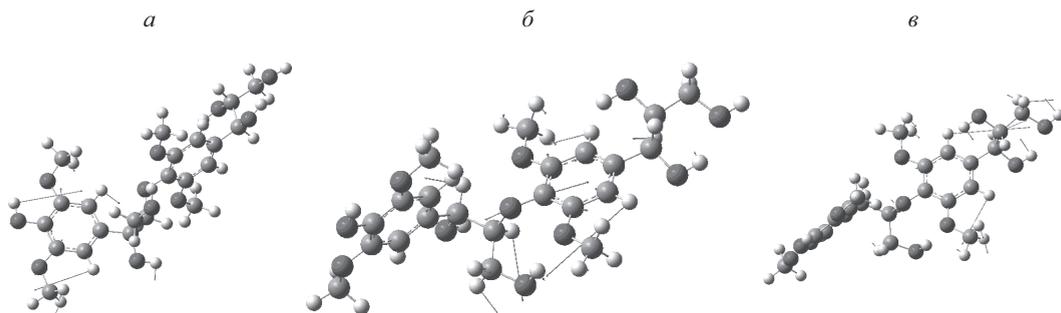


Рис. 6. Моды колебаний с частотами 1211,1 (а), 1220 (б) и 1228,1 см^{-1} (в)

Были рассмотрены также полосы плоскостных скелетных колебаний ароматического кольца при 1505 и 1600 см^{-1} . Эти полосы часто используют для определения типа лигнина и оценки его содержания в волокнах [9, 14].

Полоса около 1505 см^{-1} является суперпозицией двух полос поглощения при 1494,1 (160 — нефенольное кольцо) и 1510,7 см^{-1} (163 — фенольное кольцо). В связи с тем, что разница в частотах этих колебаний около 16,6 см^{-1} в теоретическом спектре модели наблюдается хорошо разрешённый дублет. В экспериментальном спектре в этой области также разрешаются по крайней мере две полосы.

Полоса в области 1600 см^{-1} формируется в результате суммирования четырёх полос поглощения, соответствующих четырём модам колебаний с частотами при 1581,6 (134 — нефенольное кольцо), 1592 (9,6 — нефенольное кольцо), 1600 (9 — фенольное кольцо) и 1612 см^{-1} (123 — фенольное кольцо). Двум чётко выраженным полосам при 1581,6 и 1612 см^{-1} , отстоящим друг от друга на 30,4 см^{-1} соответствуют близкие значения интенсивности. Это приводит к тому, что в теоретическом спектре димера наблюдается хорошо разрешённый дублет.

Отметим, что в димере отношение нефенольной ароматики к фенольной равно 1 : 1, а структура природного лигнина содержит гораздо больше нефенольной ароматики [1–3]. Следовательно, стоит ожидать, что сильно изменится соотношение интенсивностей двух полос, относящихся к одинаковой моде колебаний фенольного и нефенольного кольца в различных лигнинах. Это приведёт к изменению соотношения интенсивностей близко расположенных полос, что, в свою очередь, будет проявляться в сдвиге максимума суммарной полосы и изменении её интенсивности.

В целом данные расчёта в области частот 400–1800 см^{-1} показали, что частоты нормальных колебаний рассмотренного димера с β -алкил-арильной связью близки к экспериментальным значениям ИК-полос поглощения диоксанлигнина, а рассчитанные инфракрасные спектры данной структуры подобны экспериментальному спектру.

Заключение. Квантовохимический расчёт показал, что частоты нормальных колебаний сиригильного димера близки к экспериментальным значениям ИК-полос поглощения лигнина эвкалипта в области частот 800–1600 см^{-1} , и рассчитанный ИК-спектр данной структуры подобен экспериментальному спектру лигнина.

Сопоставление экспериментального ИК-спектра гваяцил-сиригильного лигнина и квантовохимического расчёта нормальных колебаний сиригильного димера позволило интерпретировать основные интенсивные полосы поглощения.

Расчёты димера показали, что в спектре диоксанлигнина эвкалипта интенсивные полосы около 1125, 1211, 1318, 1505 и 1600 см^{-1} связаны с плоскостными колебаниями

ароматического кольца с вкладом от деформации углов С-С-Н ароматического кольца и алифатических цепочек, а также от деформации угла СОН гидроксильных групп.

Выявлено, что рассмотренные моды колебаний локализованы на одном ароматическом кольце и его ближайшем окружении.

Таким образом, сопоставление теоретических спектров с экспериментальными позволяет уточнить эмпирические отнесения полос поглощения, что впоследствии даст возможность оценивать структуру природных и выделенных лигнинов различных классов.

Литература

1. Боголюцын К. Г., Лукин В. В., Косяков Д. С. и др., Физическая химия лигнина. Архангельск: Изд-во Арх. гос. тех. ун-та, 2009. 489 с.
2. Зарубин М. Я., Крутов С. М. Основы органической химии лигнинов. СПб.: Изд-во СПбГЛТА, 2010. 272 с.
3. Lin S. Y., Dence C. W. *Methods in lignin chemistry*. Berlin: Springer-Verlag, 1992, 578 p.
4. Huang Y., Wang Z., Wang L., Chao Y., Akiyama T., Yokoyama T., Matsumoto Y. Analysis of lignin aromatic structure in wood fractions based on IR spectroscopy // *J. Wood Chem. Technol.* 2016. Vol. 36, N 5. P. 377–382.
5. Faix O., Beinhoff O. FTIR spectra of milled wood lignins and lignin polymer models (DHPs) with enhanced resolution obtained by deconvolution // *J. Wood Chem. Technol.* 1988. Vol. 8, N 4. P. 505–522.
6. Faix O. Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy // *Holz-forschung*. 1991. Vol. 45. P. 21–27.
7. Rana R., Langenfeld-Heyser R., Finkeldey R., Polle A. FTIR spectroscopy, chemical and histochemical characterisation of wood and lignin of five tropical timber wood species of the family of Dipterocarpaceae // *Wood Sci. Technol.* 2010. Vol. 44, N 2. P. 225–242.
8. Cortrim A. R., Ferraz A., Gongalves A. R., Silva F. T., Bruns R. E. Identifying the origin of lignins and monitoring their structural changes by means of FTIR-PCA and SIMCA // *Bioresource Technol.* 1999. Vol. 68. P. 29–34.
9. Деркачёва О. Ю. Оценка содержания ароматических структур в лиственных лигнинах по ИК-спектрам поглощения // *Журн. прикл. спектр.* 2013. Т. 80, № 5. С. 688–694.
10. Evtuguin D. V., Neto C. P., Silva A. M. S., Domingues P. M., Amado F. M. L., Robert D., Faix O. Comprehensive study on the chemical structure of dioxane lignin from plantation eucalyptus globulus wood // *J. Agric. Food Chem.* 2001. Vol. 49. P. 4252–4261.
11. Gaussian 03 program. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2004.
12. Scott A. P., Radom L. Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of Hartree – Fock, Moller – Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory and semiempirical scale factors // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100, N 41. P. 16502–16513.
13. Карманов А. П., Ишангоджиева М. М., Деркачёва О. Ю. Экспериментальное и квантовохимическое исследование биосинтетических моделей лигнина — дегидрополимеров // *Изв. АН. Сер. химическая*. 2017. № 4. С. 643–647.
14. Деркачёва О. Ю., Цылкин Д. О. Оценка содержания лигнина в волокнах бумаги по данным ИК-спектроскопии отражения // *Журн. прикл. спектр.* 2017. Т. 84, № 6. С. 993–999.

References

1. Bogolytyn K. G., Lunin V. V., Kosyakov D. S. et al. *Fizicheskaya khimiya lignina* [*Physical chemistry of lignin*]. Arkhangelsk, Arkhangelsk State Technical University Publ., 2009, 489 p. (In Russian)
2. Zarubin M. Ya., Krutov S. M. *Osnovy organicheskoy khimii ligninov* [*Principles of the organic chemistry of lignin*]. Saint-Petersburg, Saint-Petersburg Forestry Academy Publ., 2010, 272 p. (In Russian)
3. Lin S. Y., Dence C. W. *Methods in lignin chemistry*. Berlin, Springer-Verlag, 1992, 578 p.
4. Huang Y., Wang Z., Wang L., Chao Y., Akiyama T., Yokoyama T., Matsumoto Y. Analysis of lignin aromatic structure in wood fractions based on IR spectroscopy. *J. Wood Chem. Technol.*, 2016, vol. 36, no 5, pp. 377–382.
5. Faix O., Beinhoff O. FTIR spectra of milled wood lignins and lignin polymer models (DHPs) with enhanced resolution obtained by deconvolution. *J. Wood Chem. Technol.*, 1988, vol. 8, no 4, pp. 505–522.

6. Faix O. Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy. *Holzforschung*, 1991, vol. 45, pp. 21–27.
7. Rana R., Langenfeld-Heyser R., Finkeldey R., Polle A. FTIR spectroscopy, chemical and histochemical characterisation of wood and lignin of five tropical timber wood species of the family of Dipterocarpaceae. *Wood Sci. Technol.*, 2010, vol. 44, no 2, pp. 225–242.
8. Cortrim A. R., Ferraz A., Gongalves A. R., Silva F. T., Bruns R. E. Identifying the origin of lignins and monitoring their structural changes by means of FTIR-PCA and SIMCA. *Bioresource Technol.*, 1999, vol. 68, pp. 29–34.
9. Derkacheva O. Yu. Estimation of aromatic structure contents in hardwood lignins from IR absorption spectra. *J. App. Spectroscopy*, 2013, vol 80, no 5, pp. 670–676.
10. Evtuguin D. V., Neto C. P., Silva A. M. S., Domingues P. M., Amado F. M. L., Robert D., Faix O. Comprehensive study on the chemical structure of dioxane lignin from plantation eucalyptus globulus wood. *J. Agric. Food Chem.*, 2001, vol. 49, pp. 4252–4261.
11. Gaussian 03. Wallingford CT, Gaussian Inc., 2004.
12. Scott A. P., Radom L. Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of Hartree — Fock, Moller — Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory and semiempirical scale factors. *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, no 41, pp. 16502–16513.
13. Karmanov A. P., Ishankhodzhaeva M. M., Derkacheva O. Yu. Eksperimental'noe i kvantovokhimi-cheskoe issledovanie biosinteticheskikh modelei lignina — degidropolimerov [Experimental and quantum chemical study of biosynthetic lignin models - dehydropolymers]. *Izv. AN. Ser. khimicheskaja [Russian Chemical Bulletin]*, 2017, no 4, pp. 643–647. (In Russian)
14. Derkacheva O. Yu., Tsyarkin D. O. Lignin content in paper fibers assessed using IR reflectance spectroscopy. *J. App. Spectroscopy*, 2017, vol. 84, no 6, pp. 1066–1071.

Статья поступила в редакцию 15 февраля 2018 г.

Контактная информация

Деркачёва Ольга Юрьевна — канд. хим. наук, доц.; e-mail: derkachevaou@rambler.ru

Ишанходжаева Мухабат Мухутдиновна (1943–2018) — д-р хим. наук, проф.

Фёдоров Андрей Викторович — канд. техн. наук, доц.; e-mail: fizika-rp@mail.ru

Olga Yu. Derkacheva — PhD, Associate Professor; e-mail: derkachevaou@rambler.ru

Mukhabat M. Ishankhodzhaeva (1943–2018) — Dr. Sci. in Chemistry, Professor.

Andrei V. Fedorov — PhD, Associate Professor; e-mail: fizika-rp@mail.ru