

### 3. ДРЕВЕСИНОВЕДЕНИЕ, ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЕРЕВОПЕРЕРАБОТКИ

---

УДК 539.1:[878.017+630\*811]

Л.Л. Леонтьев, И.Д. Лобок, В.И. Иванов-Омский, А.С. Смолин

#### СИСТЕМЫ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В БЕРЕСТЕ

*Введение.* Ковалентные связи в молекулах различных веществ обеспечивают соединение различных атомов и характеризуются высокой энергией. Например, энергия связи С–С составляет 348 кДж/моль, С–О – 344 кДж/моль, С–Н – 414–435 кДж/моль, а связи О–Н – 460 кДж/моль.

Водородная связь (Н-связь) не отвечает за непосредственное «соединение» атомов в молекуле, но, связывая атомы различных частей молекул или разных молекул, играет большую роль в обеспечении стабильности структуры биологических систем и биологических процессов на тканевом уровне. В отличие от ковалентной связи, Н-связь характеризуется невысокой энергией – всего 10–20 кДж/моль. Вследствие этого валентная Н-связь может разрушаться и восстанавливаться под воздействием энергии теплового движения молекул при температурах, характерных для поверхности Земли. Именно это свойство водородной связи обеспечивает ее ключевые функции живого. Водородная связь обеспечивает необходимую гибкость и устойчивость биологических систем, являясь, таким образом, важнейшим элементом живых организмов. По этой причине развитие методов диагностики Н-связей, в частности методами инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопия), является важной и актуальной задачей современной биофизики. Одним из направлений этих исследований является изучение водородных связей в древесине и их изменчивость в различных структурах или под воздействием различных факторов [Шабиев и др., 2020; Иванов-Омский, 2014; Иванова и др., 2016; 2015; 2018; Фенгель, 1992; Лянг, Марчсэлт, 1959].

ИК-спектроскопия достаточно широко используется в исследовании молекулярной структуры растений, но ее применение традиционно ограничивается использованием измельченных в порошок образцов с последующей запрессовкой в прозрачную в ИК-области спектра среду, например,

КВт-матрицу. Эта процедура способна оказать влияние на молекулярную структуру образца.

Средствами ИК-спектроскопии возможно определение энергий Н-связей и их концентраций. При этом, спектроскопия древесины не дает возможности прямым образом дискриминировать гидроксильные группы.

В древесине водородные связи образуются как внутри молекул различных веществ между смежными звеньями полимеров, так и между разными молекулами одного или разных веществ.

Гидроксильные группы молекул смежных глюкозных звеньев молекулы целлюлозы образуют внутримолекулярные водородные связи. Эти связи фиксируют положение в пространстве звеньев в молекуле и определяют пространственную структуру всей макромолекулы целлюлозы.

Межмолекулярные водородные связи образуются в древесине и подобных материалах между ОН-группами соседних молекул целлюлозы в микрофибриллах, определяя всю микрофибриллярную структуру целлюлозы и древесины. Помимо микрофибрилл целлюлозы, межмолекулярные Н-связи образуются между различными веществами древесины, играя свою специфичную и важную роль. Так, водородные связи между гемицеллюлозами и целлюлозой обеспечивают фиксацию положения микрофибрилл в клеточной оболочке. Водородные связи между молекулами воды и веществами клеточной оболочки, в первую очередь гемицеллюлозами и целлюлозой, фиксируют положение молекул связанной воды в микрокапиллярах клеточных оболочек. Водородные связи могут возникать и между молекулами свободной воды, находящимися в полостях клеток.

Индивидуальность водородных связей проявляется в различии их энергий и плотности связей.

Изучение водородных связей в различных зонах древесины, в древесине различных пород, в различных видах продукции из древесины, например, бумаге, экспресс-методом ИК-спектроскопии Н-связей позволит получить сравнительные данные по характеристикам энергий связи и плотности связей в различных объектах.

*Методика исследования.* Использованный в настоящей работе метод инфракрасной спектроскопии водородных связей включал отбор и подготовку образцов, снятие спектров и их последующую обработку.

Образцы березовой бересты для исследований ИК-спектров отбирались в лесу с живых деревьев. Для спектрального анализа непосредственно перед измерениями из различных зон бересты отслаивались тонкие слои.

Для получения сопоставимых данных, методика спектрального анализа была идентичной методикам, используемым для спектрального исследования древесины.

Спектры снимались с помощью Фурье-спектрометра Shimadzu FTIR-8400S с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$  при 20 сканах.

Для дальнейшего исследования выбирался диапазон спектра с волновыми числами от 3000 до 3700 обратных сантиметров, то есть область поглощения гидроксильными группами, охваченными водородными связями.

Деконволюция этого фрагмента спектра проводилась с учётом расширения этого диапазона до метил метилена.

При разложении на гауссы первый гаусс показывает свободный гидроксил находящийся на  $3700 \text{ см}^{-1}$ . Следующие два гаусса находятся в районе  $3400 \text{ см}^{-1}$  и  $3300 \text{ см}^{-1}$ ; они показывают внутримолекулярные связи. Четвертый гаусс находится на  $3200 \text{ см}^{-1}$  и показывает самую сильную межмолекулярную водородную связь.

Благодаря используемому методу можно определить длину водородной связи, плотность водородных связей и плотность межмолекулярных связей, а также энергию данных связей.

*Результаты исследования.* На рис. 1 и 2 представлены результаты обработанных спектров с разделением на гауссы наружных и внутренних слоев бересты.

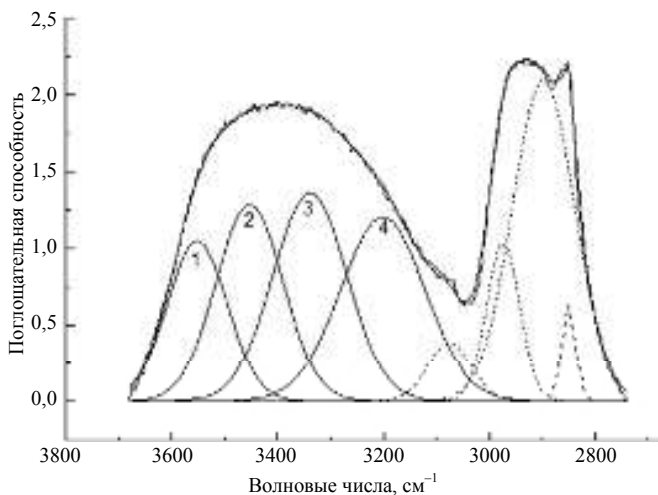


Рис. 1. Обработанные спектры наружных слоев бересты

Fig. 1. Processed spectra of the outer layers of birch bark

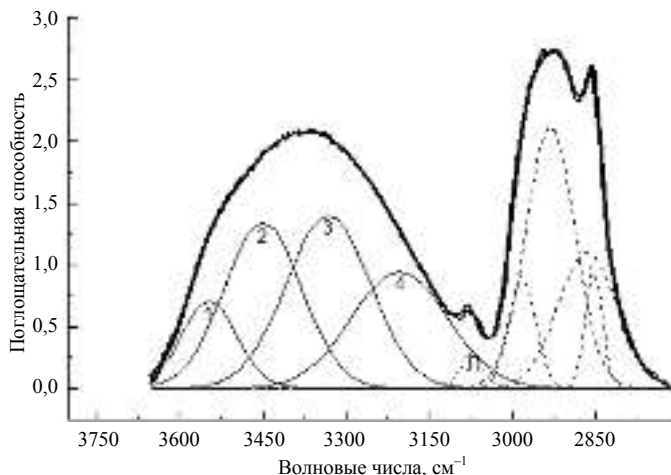


Рис. 2. Обработанные спектры внутренних слоев бересты

Fig. 2. Processed spectrum of inner layers of birch bark

Характеристики полученных гауссов, включающие максимум гаусса контура, площадь контура, длину Н-связи, сдвиг частоты контура, плотность Н-связи, энергию Н-связи и тип Н-связи, для бересты, конденсаторной бумаги и целлюлозы приведены в таблице.

### Характеристики полученных гауссов

#### Characteristics of the obtained Gaussian

Максимум гаусс контура, см <sup>-1</sup>	Площадь гаусс контура	Длина Н-связи, мкм	Сдвиг частот, см <sup>-1</sup>	Плотность Н-связи, %	Энергия Н-связи, кДж/моль	Тип водородной связи
Наружный слой бересты						
3553	151	0,289	97	17,9	3,95	слабая
3454	206	0,280	196	24,5	11,5	O(C <sub>2</sub> )H-O(C <sub>6</sub> )
3339,7	240	0,273	310	28,5	18,3	O(C <sub>3</sub> )H-O(C <sub>5</sub> )
3202	243	0,269	448	28,9	23,7	O(C <sub>6</sub> )H-O(C <sub>3</sub> )
Внутренний слой бересты						
3546	89	0,288	104	11,2	4,5	слабая
3449	235	0,279	200	29,6	11,8	O(C <sub>2</sub> )H-O(C <sub>6</sub> )

Окончание таблицы

Максимум гаусс контура, см <sup>-1</sup>	Площадь гаусс контура	Длина Н-связи, мкм	Сдвиг частот, см <sup>-1</sup>	Плотность Н-связи, %	Энергия Н-связи, кДж/моль	Тип водородной связи
3332	266	0,273	318	33,5	18,7	O(C <sub>3</sub> )H-O(C <sub>5</sub> )
3203	205	0,269	447	25,8	23,7	O(C <sub>6</sub> )H-O(C <sub>3</sub> )
Конденсаторная бумага						
3566	26	0,291	84	8,0	5,4	слабая
3473	69	0,281	177	27,0	10,8	O(C <sub>2</sub> )H-O(C <sub>6</sub> )
3357	111	0,274	293	33,0	16,8	O(C <sub>3</sub> )H-O(C <sub>5</sub> )
3242	86	0,270	408	33,0	20,2	O(C <sub>6</sub> )H-O(C <sub>3</sub> )
Целлюлоза (эвкалипт)						
3564	178	0,290	86	9,3	3,0	слабая
3459	576	0,280	191	30,2	10,5	O(C <sub>2</sub> )H-O(C <sub>6</sub> )
3331	729	0,273	319	38,1	18,8	O(C <sub>3</sub> )H-O(C <sub>5</sub> )
3216	425	0,269	434	22,3	23,3	O(C <sub>6</sub> )H-O(C <sub>3</sub> )

Несмотря на близкие значения характеристик гауссов в наружных и внутренних слоях бересты наблюдались определенные различия. Так, плотность слабых и сильных водородных связей была больше в наружных слоях бересты, чем во внутренних. На 2 и 3-м гауссах плотность водородных связей внутренних слоев бересты превышала плотность водородных связей наружных слоев.

Из этого следует, что соотношение плотностей водородных связей разной энергии в различных слоях бересты может существенно различаться.

Значительные различия наблюдаются по соотношению длины водородной связи к ее энергии в различных объектах (рис. 3). Так, если во внешних и внутренних слоях бересты они близки друг к другу, то в выделенной из древесины целлюлозе и конденсаторной бумаге, особенно в зоне сильных связей, они существенно расходятся.

Кроме этого, наблюдается отличие по энергии водородных связей в диапазоне слабой и сильной связей. В сульфатной целлюлозе энергия значительно превышает энергию Н-связи конденсаторной бумаги в диапазоне сильной Н-связи.

Существенные различия наблюдаются между берестой и целлюлозой (и конденсаторной бумагой) и в диапазоне спектра с более низкими волновыми числами и по соотношению этих зон (рис. 4, 5).

### Соотношение длины связи к её энергии

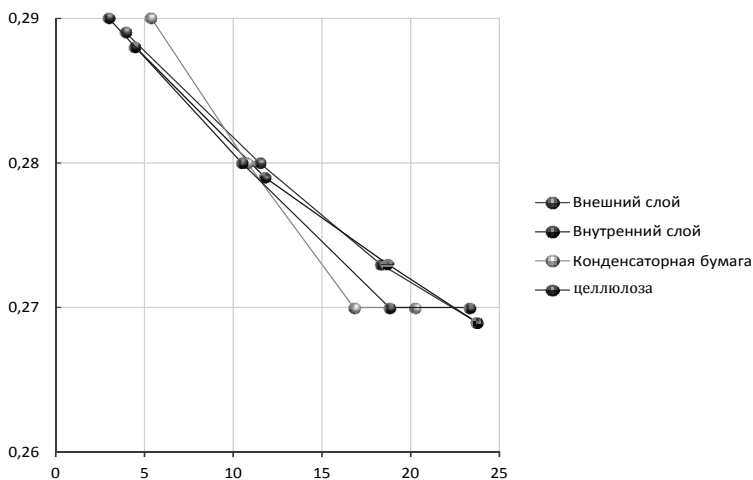


Рис. 3. Зависимость длины Н-связи от энергии типа связи во внешнем и внутреннем слоях бересты и в выделенной из древесины целлюлозе, и в высокотехнологичной небеленой конденсаторной бумаге

Fig. 3. Dependence of H-bond length on the energy of the bond type in the outer and inner layers of birch bark and in pure wood pulp, and in high-tech non-white capacitor paper

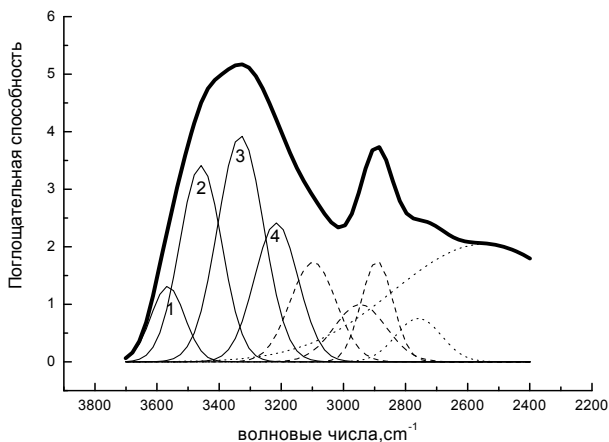


Рис. 4. Деконволюция ИК-спектра выделенной из древесины целлюлозы (древесина эвкалипта)

Fig. 4. IR spectrum deconvolution in pure wood cellulose (eucalyptus wood)

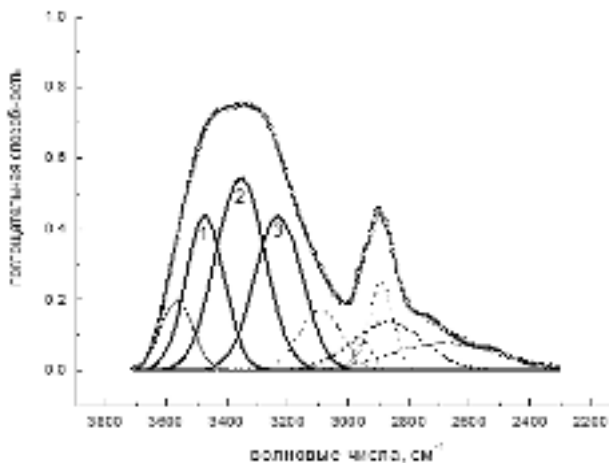


Рис. 5. Деконволюция ИК-спектра конденсаторной бумаги

Fig. 5. IR spectrum deconvolution of capacitor paper

Если конденсаторная бумага по химическому составу близка к целлюлозе, то береста представляет собой более сложный комплекс веществ. Несмотря на выявленные различия следует отметить, что и конденсаторной бумаге, и в целлюлозе, и в бересте водородные связи четко разделялись по энергии на четыре гаусса. Это может свидетельствовать либо о том, что содержание целлюлозы в исследованных образцах бересты достаточно высокое, либо о том, что водородные связи по энергии имеют сходное распределение в разных веществах древесного происхождения. Выяснение данного вопроса требует проведения дополнительного исследования химического состава березовой бересты.

### Библиографический список

Шабиев Р.О., Смолин А.С., Иванов-Омский В.И., Звонарева Т.К., Трапезникова И.Н. Ручной метод для исследования системы водородной связи бумаги, подходящей для контроля подготовки бумаги // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2020. Вып. 230. С. 100–113. DOI: 10.212 66/2079-4304.2020.230.100-113

Иванов-Омский В.И. ИК-спектроскопия водородных связей в D-глюкозе // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40 (18). С. 29–34.

Иванова Е.И., Герасюта С.М., Иванов-Омский В.И. Сравнение систем водородных связей в древесине и бумаге // ИВУЗ. Лесной журнал. 2016. Вып. I. С. 147–154 DOI: 10.17238/issn 0536-1036,1.С.147

Иванова Е.И., Смолин А.С., Звонарева Т.К., Иванов-Омский В.И. Исследование системы водородных связей в бумаге // Химия растительного сырья. 2015. DOI:10.14258/jcprfm/20151386

Иванова Е.И., Иванов-Омский В.И., Давыдова И.А., Гриненко Е.В., Леонтьев Л.Л., Селиховкин А.В. Изменение структуры водородных связей в древесине вяза в связи с повреждением струйчатым заболонником *Scolytus multistriatus* (Marshall Coleoptera: Curculionidae, Scolionidae, Scolytinae) // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2018. Вып. 222. С. 23–35

Фенгель Д. Характеризация целлюлозы с помощью деконволюции области валентных колебаний ОН-групп в Фурье ИК-спектрах // *Holzforchung*. 1992. Т. 46. С. 283–288,

Лянз С.И., Марчезлт Р.Х. ИК-спектры кристаллических полисахаридов. 1. Водородные связи в природной целлюлозе // *J. Polim. Sci.* 1959. Vol. 37. P. 385–395.

### References

Shabiev R.O., Smolin A.S., Ivanov-Omskii V.I., Zvonareva T.K., Trapeznikova I.N. Anewhands-on method to investigate the system of hydrogen bonds in paper. DOI: 10.212 66/2079-4304.2020.230.100-113. (In Russ.)

Ivanov-Omskiy V.I. ИК-спектроскопия водородных связей в D-глюкозе [IR Spectroscopy Bonds in D-Glucose]. *Pis'ma v Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki [Technical Physics Letters]*, 2014, vol. 40(18), pp. 29–34. (In Russ.)

Ivanova E.I., Gerasyuta S.M., Ivanov-Omsky V.I. Comparison of hydrogen bond systems in wood and paper. *IVUZ. Forest Journal*, 2016, is. I, pp. 147–154 DOI: 10.17238 / issn0536-1036.1.S. 147. (In Russ.)

Ivanova E.I., Smolin A.S., Zvonareva T.K., Ivanov-Omsky V.I. Research of the hydrogen bonds system in paper. *Chemistry of Plant Raw Materials*, 2015. DOI: 10.14258 / jcprfm / 20151386. (In Russ.)

Ivanova E.I., Ivanov-Omsky V.I., Davydova I.A., Grinenko E.V., Leontyev L.L., Selikhovkin A.V. Change in the structure of hydrogen bonds in elm wood due to damage by the jetted scrubber *Scolytus multistriatus* (Marshall Coleoptera: Curculionidae, Scolionidae, Scolytinae). *Bulletin of the St. Petersburg Forestry Academy*, 2018, is. 222, pp. 23–35. (In Russ.)

Fengel D. Characterization of cellulose using deconvolution of the region of stretching vibrations of OH groups in Fourier transform IR spectra. *Holzforchung*, 1992, vol. 46. pp. 283. (In Russ.)

Lyang S.I., Marcheselt R.H. IR spectra of crystalline polysaccharides. 1. Hydrogen bonding in natural cellulose. *J. Polim.Sci.*, 1959, vol.37, pp.385–395. (In Russ.)

Материал поступил в редакцию 18.06.2020

---

Леонтьев Л.Л., Лобок И.Д., Иванов-Омский В.И., **СМОЛИН А.С.** Системы водородных связей в бересте // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2020. Вып. 233. С. 189–198. DOI: 10.21266/2079-4304.2020.233.189-198



Произведено сравнение систем водородных связей во внешнем и внутреннем слоях березовой бересты, в сравнении с водородными связями в высококачественной бумаге и в образце выделенной из древесины целлюлозы. Интервал исследуемых частот от 3000 до 3700  $\text{cm}^{-1}$ , ограничен областью поглощения гидроксильными ОН-группами, частоты которых наиболее чувствительны к возникновению Н-связей. Для оценки параметров Н-связей проводилась деконволюция полос поглощения ОН-групп гауссовыми компонентами. Для корректного выделения поглощения гидроксильными группами первоначально деконволюции подвергается весь фрагмент, включающий в себя полосы поглощения как метиленовым, так и гидроксильными группами. В дальнейшем анализировались только параметры контуров деконволюции, относящейся к гидроксильным группам. Принималось, что каждый компонент деконволюции может быть ассоциирован с определенным типом водородной связи. Определялся сдвиг частот компонентов деконволюции относительно собственной частоты колебаний изолированной гидроксильной группы, не охваченной по этой причине водородной связью. Для определения энергии водородных связей использовались литературные данные по корреляции энергии водородной связи с частотным сдвигом. Относительная плотность водородных связей оценивалась по отношению площадей контуров деконволюции.

Ключевые слова: Фурье ИК-спектроскопия, система водородных связей, береста, конденсаторная бумага, целлюлоза, деконволюция на гаусс контуры, плотность Н-связей, энергия Н связи.

**Leontiev L.L., Lobok I.L., Ivanov-Omskiy V.I., **Smolin A.S.**** Hydrogen bonding systems in birch bark. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhniceskaj Akademii*, 2020, is. 233, pp. 189–198 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2020.233.189-198

A comparison was made of the hydrogen bond systems in the outer and inner layer of birch bark, as well as a comparison of high-quality paper with a sample of pure pulp. The range of frequencies under study from 3000 to 3700  $\text{cm}^{-1}$  is limited by the absorption region by hydroxyl OH groups, the frequencies of which are most sensitive to the occurrence of H bonds. To estimate the parameters of H-bonds, the absorption bands of OH groups were deconvolved by Gaussian components. In order to correctly isolate the absorption by hydroxyl groups, the entire fragment, which includes absorption bands of both methylene and hydroxyl groups, is initially deconvolved. In the future, only the parameters of the deconvolution contours related to hydroxyl groups were analyzed. It was assumed that each component of deconvolution can be associated with a certain type of hydrogen bond. The frequency shift of the components of the deconvolution was determined relative to the natural frequency of vibrations of the isolated hydroxyl group, which is therefore not covered by a hydrogen bond. To determine the energy of hydrogen bonds, we used literature data on the correlation of the hydrogen bond energy with a frequency shift. The relative density of hydrogen bonds was estimated by the ratio of the area of the contours of deconvolution.

**Keywords:** Fourier transform IR spectroscopy, hydrogen bonding system, birch bark, capacitor paper, cellulose, deconvolution to Gaussian contours, H-bond density, H-bond energy.

**ЛЕОНТЬЕВ Леонид Леонидович** – доцент кафедры защиты леса, древесиноведения и охотоведения Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, кандидат биологических наук.  
194021, Институтский пер, д.5, лит. У, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: leontyev-lta@mail.ru

**LEONTIEV Leonid L.** – PhD (Biology), Associate Professor of Dept. of Forest Protection, Wood Sciences and Game Management, St.Petersburg State Forest Technical University.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: leontyev-lta@mail.ru

**ЛОБОК Иван Дмитриевич** – студент Санкт-Петербургской государственной лесотехнической университета имени С.М. Кирова.

194021, Институтский пер, д. 5, лит. У, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: ivan.lobok@mail.ru

**LOBOK Ivan L.** – student, St.Petersburg State Forest Technical University.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: ivan.lobok@mail.ru

**ИВАНОВ-ОМСКИЙ Владимир Иванович** – профессор Физико-технического института имени А.Ф. Иоффе, доктор-физико-математических наук.

194021, Политехническая ул., д. 26, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: Ivanov-omsky@ioffe.mail.ru

**IVANOV-OMSKIY Vladimir I.** – DSc (Physical and Mathematical), Professor of Ioffe Physical Technical Institute.

194021. Polytechnicheskaya str. 26. St. Petersburg. Russia. E-mail: ivanov.ivom@mail.ioffe.ru

**СМОЛИН Александр Семенович** – профессор Санкт-Петербургского университета промышленной технологии и дизайна, доктор технических наук.

198095, ул. Ивана Черных, л. 4, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: smolin@grup.spb.ru

**SMOLIN Alexander S.** – DSc (Technical), Professor of St-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design.

191186. Ivan Chernykh str. 18. St. Petersburg. Russia. E-mail: smolin@grup.spb.ru