

CENTRAL ASIAN JOURNAL OF ARTS AND DESIGN

Journal homepage: <https://cajad.centralasianstudies.org>

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ СТЕБЛЕЙ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ (*Amaranthus*, *Silybum marianum*, *Tribulus terrestris*, *Citrullus*)

Д.Ш.Хамдамова, В.К. Умарова, М.Т.Примкулов

Аннотация: В данной статье представлена получение микрокристаллических целлюлоз из лекарственных растений. ИК-спектроскопия целлюлозы и микрокристаллической целлюлозы из стеблей лекарственных растений (*Amaranthus*, *Silybum marianum*, *Tribulus terrestris*, *Citrullus*). Изучены структурные особенности целлюлозы и микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) из стеблей лекарственных растений *amaranthus*, *silybum marianum*, *tribulus terrestris* и *citrullus* методом ИК-спектроскопий.

ARTICLE INFO

Article history: Received 11-Sep-2023
Received in revised form 15-Sep
Accepted 16-Oct-2023
Available online 17-Nov-2023

Ключевые слова:

целлюлоза,
микрокристаллическая
целлюлоза, гидролиз
целлюлозы, полосы
поглощения, валентные
колебания.

Введение: Природный полимер целлюлоза, ее производные и различные структурные модификации, в настоящее время является сырьём для изготовления широко используемых материалов в народном хозяйстве. Ее преимущества, по сравнению с синтетическими полимерами, – наличие практически неисчерпаемой сырьевой базы в природе. Последние годы учёные активно исследуют альтернативные источники сырья, для получения целлюлозы из однолетних растений, для различных целей [1,2]. Их структурные особенности изучают физическими методами. В частности, рентгенструктурные и ИК-спектроскопии.

Известно[3-5], что ИК-спектроскопия является уникальным инструментом для установления основных характеристик строения и свойства молекулярных соединений, определяемых их природой и системой внутри, и межмолекулярных взаимодействиях.

В связи с вышеизложенным, **целью данной работы** является изучение структурной особенности целлюлозы и микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) из стеблей лекарственных растений *amaranthus*, *silybum marianum*, *tribulustectestris* и *citrullus* методом ИК-

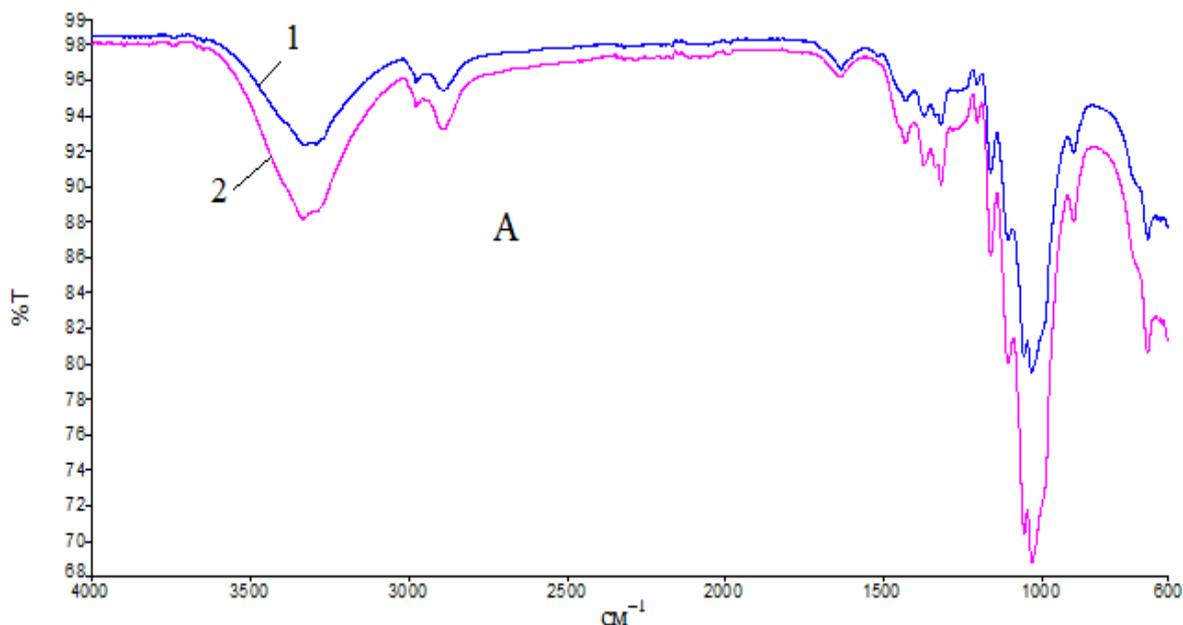
спектроскопий.

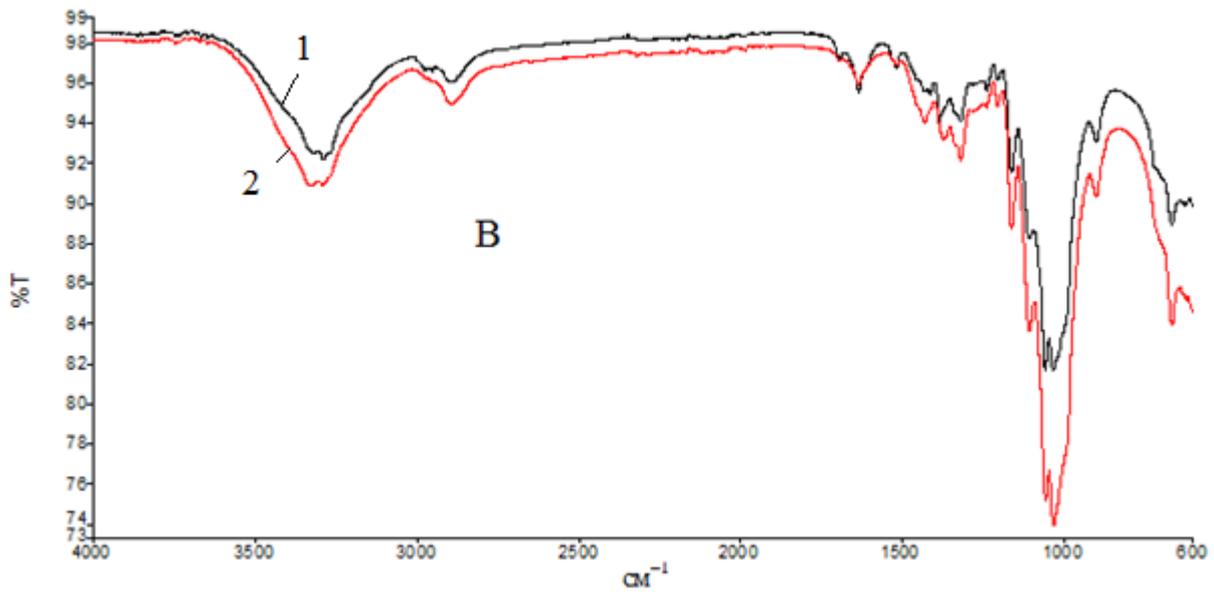
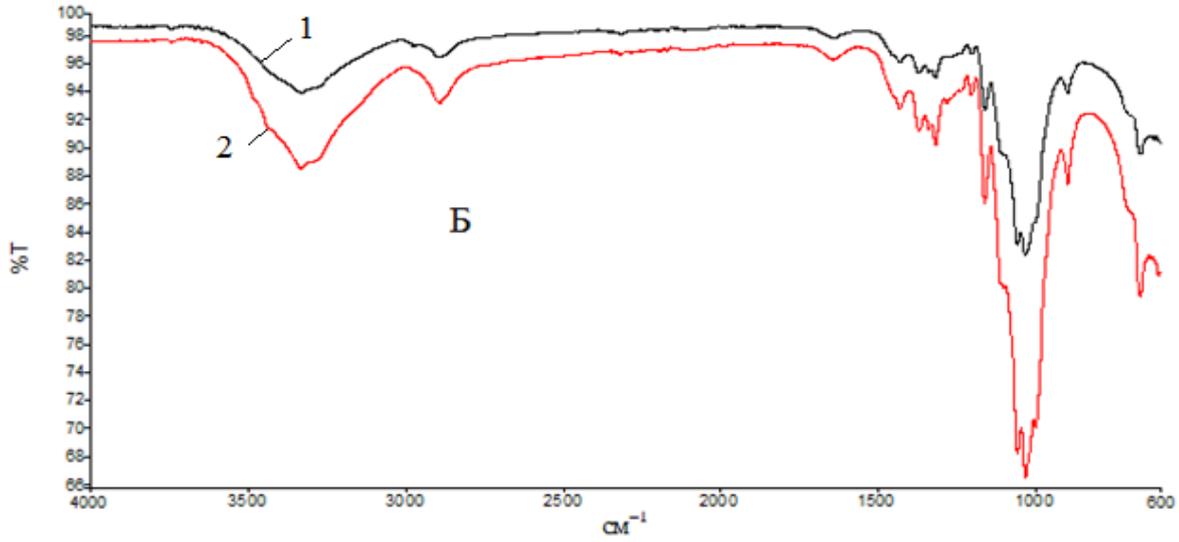
Экспериментальная часть

ИК-спектры образцов снимали на Фурье-спектрометре Perkin Elmer Spectrum IR Version лазерной установкой с длиной волны $\lambda = 632,99$ нм, в диапазоне от 600-4000 cm^{-1} с математическим обеспечением программы «OMNIC». Подготовка образцов осуществлялась путём взвешивания КВт в соотношении 1:80, с последующим прессованием смеси в пресс-форме, при давлении 20МПа. В результате чего получается полупрозрачная таблетка. Снимались, чтобы размер частиц был меньше длины волны ИК излучения.

В качестве исходного сырья использовали стебли лекарственных растений: 1. Расторопша (лат. *Silybum marianum*); 2. Якорцы стрéляющие, (лат. *Tribulus terrestris*); 3. Амаранта (лат. *amaranthus*); 4. Арбуз (лат. *citrullus*). Стебли растений заготовлены в конце вегетационного периода на территории Ташкентской области (Узбекистан). Выделение целлюлозной части из стебля методом варки. Перед варкой стебли измельчали до длины 5-7мм и кипятили в воде в течение 2 часов. После отделение твердой части массы от жидкости проводили варку. Варку стеблей проводили кислотным и щелочным способами [6]. После промывки полученной целлюлозы до pH 9-10, проводилась отбелка с 3% раствором перекиси водорода при 65-75°C в течение 2 часов. Для получения микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), гидролиз целлюлозы проводили в смеси 10% растворе серной кислоты и 10% перекиси водорода в соотношении 1:1, по объёму при кипячении в течение 2 часов.

ИК-спектроскопия образцов целлюлозы и МКЦ, приведены на рисунке 1.





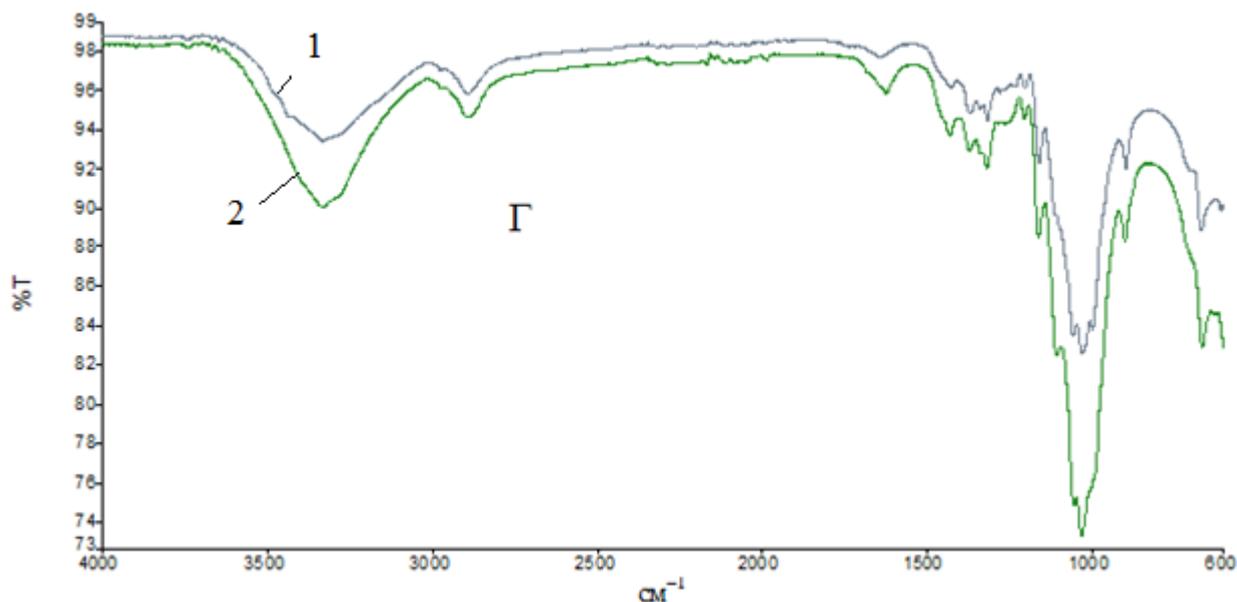


Рис.1. ИК-спектор целлюлозы (1) и микрокристаллической целлюлозы, (2) образцов амаранта (А), расторопша (Б), арбуза (В) и якорца (Г).

Известно, что целлюлоза определяется в основном поглощением трёх гидроксильных групп, находящихся в составе каждого глюкозидного звена. Из-за образования водородных связей между собой, кислородными атомами глюкозидных звеньев и кислородными мостиками, существует ряд стабильных кристаллических надмолекулярных структур, которые связаны между собой неупорядоченными областями полимера. Такое многообразие конфигурации молекулы обуславливает сильная полоса поглощения в ИК-спектрах. На рис.1 представлены ИК-спектры целлюлозы и микрокристаллической целлюлозы образцов амаранта, расторопши, арбуза и якорца. В спектрах во всех образцов МКЦ интенсивность поглощения несколько ниже на 4% (рис.1. кривая 2). Полосы поглощения, характеризующие основные свойства целлюлозы и микрокристаллической целлюлозы, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Полосы поглощения см⁻¹, в ИК-спектрах целлюлозы

Функциональные группы	Амаранта	Расторопши	Арбуза	Якорца
Целлюлозы				
ОН(с Н связью)	3331,09	3336,13	3291,80	3337,14
СН ₂	2900,4	2833,30	2900,04	2893,04
Ar(C ₆ H ₅)	1600,02	1583,30	1631,24	1583,60
>СН ₂	1315,60	1315,45	1316,02	1315,53
-С-ОН	1159,43	1159,09	1159,60	1159,89
-С-О-С-	1029,93	1030,37	1030,82	1029,49
МКЦ				
ОН(с Н связью)*	3336,17	3336,15	3291,80	3337,12

CH ₂	2892,02	2892,15	2900,00	2883,67
Ar(C ₆ H ₅)	1666,67	1666,67	1616,67	1666,67
>CH ₂	1315,43	1314,85	1315,49	1314,52
-C-OH	1159,46	1159,06	1159,60	1166,67
-C-O-C-	1029,12	1054,64	1029,67	1026,86

*Функциональные группы целлюлозы и МКЦ находятся в одном интервале полосы поглощения. Поэтому они одинаковы.

Для всех анализируемых образцов полосы поглощения соответствующим функциональным группам мало отличается между собой. Как для целлюлозы так и для МКЦ. Значения полосы поглощения находятся в пределах 3500-3000 см⁻¹, что соответствует гидроксильной группе с высокой интенсивностью водородных связей. Валентные колебания в метиленовых группах целлюлозы проявляются в области 3000-2800 см⁻¹. Полосы 2945 и 2853 см⁻¹ характеризуют, соответственно, ассиметричные и симметричные валентные колебания метиленовых групп [9]. Для количественной оценки структуры целлюлозы выбирают в качестве внутреннего стандарта используется полосу 2900 см⁻¹, с функциональной группой CH₂ с высокой интенсивностью и симметричном валентном.

Интенсивная полоса с максимумом около 1640 см⁻¹ для выбранных образцов целлюлозы и МКЦ принадлежат деформационным колебаниям ОН групп воды, присутствующей во всех образцах.

Полоса 1314-1315 см⁻¹ характеризует деформационные колебания С-Н связи. В области частот проявляются валентные колебания 1075-1020, 1150 см⁻¹ С-О, С-С, кольцевых структур, внешние деформационные колебания групп CH₂, СОН, ССО, ССН. Изменение в интенсивностях целлюлозы и МКЦ образцов из амаранта, расторопши, арбуза и якорца в областях 1030-1055 см⁻¹ незначительна.

Полосы поглощения ν , и интенсивность, T, % в ИК-спектрах и данные для расчета степени упорядоченности целлюлозы и МКЦ приведены в таблице 2.

Таблица 2

Полосы поглощения ν , и интенсивность, T, % в ИК-спектрах

Амаранта ν / T, %	Расторопши ν / T, %	Арбуза ν / T, %	Якорца ν / T, %
Целлюлозы			
2900,4 / 96,50	2833,30 / 96,50	2900,04 / 96,00	2893,04 / 94,65
1315,60 / 93,49	1315,45 / 94,99	1316,02 / 94,07	1315,53 / 92,02
МКЦ			
2892,02 / 93,27	2892,15 / 93,25	2900,00 / 94,50	2883,67 / 95,20
1315,43 / 90,11	1314,85 / 90,23	1315,49 / 92,13	1314,52 / 94,50

Степени упорядоченности целлюлозы и МКЦ K рассчитывали по методу Нельсона и О'Коннора [8]:

$$K = T_{1372} / T_{2900}, \text{ где } T - \text{интенсивность, \%}.$$

Результаты расчётов приведены в таблице 3.

При гидролизе образцов целлюлозы в смеси растворов (10%) серной кислоты и перекиси

водорода в соотношении 1:1, происходит деструкция целлюлозы, и приводит некоторые снижения упорядоченности волокнистых частиц целлюлозы. Что видно во всех образцах МКЦ. По данным рис.1-4 на спектрах образцов целлюлозы и МКЦ максимумы поглощения практически совпадают. Широкая полоса поглощения образцов целлюлозы в области 3340-3300 см^{-1} ИК-спектр целлюлозы, связана с валентными колебаниями гидроксильных групп, вовлечённых в водородные связи. Отмечено небольшое смещение максимума полосы образцов микрокристаллической целлюлозы, валентных колебаний ОН-групп, в высокочастотную область. Наименьшая часть контура этой полосы, при смещении максимума в сторону более высоких частот, свидетельствует об уменьшении доли групп, включённых в более сильные водородные связи, т.е. о разрыхлении структуры гидролизованной МКЦ, по сравнению исходной целлюлозы. Отношение интенсивностей полос при 1315 и 2900 см^{-1} в качестве показателя степени упорядоченности лучше отражает изменения, которые происходят в МКЦ.

Индекс симметричности оценивали по отношению левой (а) и правой (б) частей ширины (рис.2) полосы поглощения (ОН)-групп [4], измеренных от середины перпендикуляра, проведенного через максимум полосы поглощения ОН-групп.

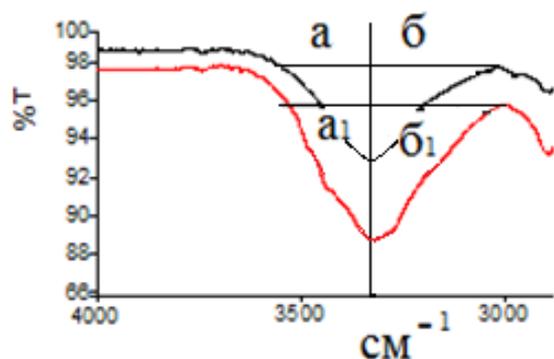


Рис.2. ИК-спектр полосы ОН-группы в диапазоне 3500-3000 см^{-1} МКЦ расторопши (для примера).

По расчётным данным, видно, что целлюлоза и МКЦ арбуза и якорца отличаются, от целлюлозы и МКЦ амаранта и расторопши (табл.3).

Таблица 3

Степени упорядоченности и индекса симметричности полосы поглощения ОН-групп образцов целлюлозы и МКЦ

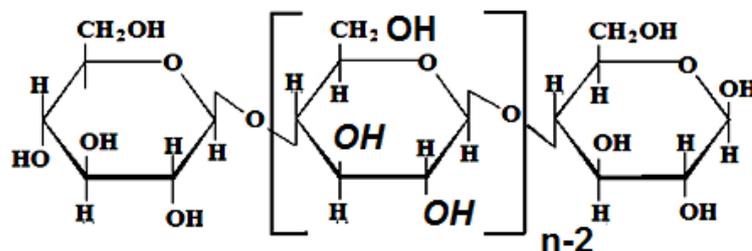
Образцы целлюлозы	Степень упорядоченности, К		Индекс симметричности полосы поглощения ОН-групп при $\text{max} = 1$.	
	Целлюлоза	МКЦ	Целлюлоза	МКЦ
Амаранта	0,969	0,966	0,750	0,750
Расторопша	0,984	0,968	0,706	0,705
Арбуз	0,980	0,975	0,667	0,611
Якорца	0,954	0,993	0,667	0,667

Примечание: 1. Индекс max симметричности = 1.

2. Индекс симметричности полосы поглощения ОН-групп хлопковой целлюлозы = 0,79 [4].

Индекс симметричности полосы поглощения ОН-групп целлюлозы и МКЦ амаранта и расторопши находится в пределах 0,705-0,750. А образцов целлюлозы и МКЦ арбуза и якорца

более низкие – 0,611-0,687. Это можно объяснить тем, что внутримолекулярные водородные связи наименее выражены в целлюлозе МКЦ арбуза и якорца, чем межмолекулярные. А также, биологические факторы – стебли арбуза и якорца, распростёртые по земле, а амаранта и расторопша – растут вверх, их высота достигает до 1,5м. Видимо, эти биологические факторы растений, также влияют на усиление молекулярных связей целлюлозы.



Выделенные в формуле целлюлозы: *OH* – внутримолекулярные водородные связи. *OH* – межмолекулярные водородные связи.

Индексы симметричности, более близкой к единице, – имеет целлюлоза из амаранта и расторопша, что говорит о более однородном распределении внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей. Кроме того, по форме полосы OH-групп можно узнать и о химической однородности полученных производных[9].

Выводы. На основании данных спектроскопического исследования, показано, что ИК-спектроскопии целлюлозы и микрокристаллической целлюлозы из стеблей лекарственных растений (*amaranthus*, *silybum marianum*, *tribulus terrestris*, *citrullus*), изучение их степеней упорядоченности образцов целлюлозы, они находятся в пределах 954-0,969, а МКЦ - от 0,966 до 0,993. Индекса симметричности полосы поглощения OH-групп образцов целлюлозы – 0,667-0,750, а МКЦ от 0,611 до 0,750. Более низкие индексы симметричности – у образцов целлюлозы и МКЦ арбуза и якорца.

Литература

1. Момзякова К.С., Дебердеев Т.Р., Вершинин М.С., Лексин В.В., Момзяков А.А., Дебердеев Р.Я. Получение наноцеллюлозы из недревесного растительного сырья. Химия растительного сырья. – 2019. - №3. – С. 15-21.
2. Атаханов А.А., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. Наноцеллюлоза: получение, свойства и возможные области применения (обзорная статья)// Химия и химическая технология. - Ташкент, 2009. -№2.-С.32-41
3. Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокомпозитов на их основе /под ред.Л.А. Алешиной, В.А. Гуртова, Н.В. Мелех.–Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2014. –240с. ISBN 978-5-8021-2157-3.
4. Шипина О.Т., Гараева М.Р., Александров А.А. ИК-спектроскопические исследования целлюлозы из травянистых растений. Ж.Вестник Казанского технологического университета, 2009.
5. Андреева, О.А. ИК спектроскопическое исследование льна, подвергнутого предварительной очистке / О.А. Андреева и .р. // Журнал прикладной химии . – 2002. Т. 75. – Вып.9. – С. 1545-

E-mail address: editor@centralasianstudies.org
(ISSN: 2660-6844). Hosting by Central Asian Studies. All rights reserved.

1548.

6. Иванова Н.В. Математическая обработка ИК спектра целлюлозы / Н.В. Иванова и др.// Журнал прикладной спектроскопии. – 1990. – Т.51. - №2. – С. 301-306.
7. Ҳамдамова Д., Умарова В., Примқулов М. Микрокристаллик целлюлоза технологияси. . – Тошкент: “Тафакур” 2021. – 208 б.
8. Nelson M.L., O`Connor R.T. // J. Appl. Polym. Sci. 1964. Vol. 8. P. 1311-1324 Ioelovich M., Leykin A., Figovsky O., Stu
9. Базарнова Н.Г. Методы исследования древесины и ее производных: Учеб. пособие / Н.Г. Базарнова и др.: Под ред. Н.Г. Базарновой. – Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. – 160с.
10. Инфракрасные спектры арбузной и тыквенной целлюлозы. Композицион материаллар илмий-техникавий ва амалий журнали. Тошкент ш., 2/2020, 39-42 бет. Ҳамдамова Д., Умарова В., Примқулов М.
11. Доривор ўсимлик поясидан микрокристаллик целлюлоза олиш технологияси. Композицион материаллар илмий-техникавий ва амалий журнали. Тошкент ш., 4/2020, 90-94 бет. Ҳамдамова Д., Умарова В., Примқулов М.
12. Obtaining cellulose from the medicinal plant milk thistle. Austrian Journal of Technical and Natural Sciences, Australia 2022, pp. 75-80. Dilnoza Hamdamova, Vasila Umarova, Maxmut Primkulov
13. Микрокристаллическая целлюлоза из стеблей лекарственных растений. Ўзбекистон фармацевтик хабарномаси илмий-амалий фармацевтика журнали. Тошкент ш., 2/2021, 31-36 бет. Ҳамдамова Д., Умарова В.К. Таджиева А.Дж. Хайдаров В.Р. Примқулов М.Т.
14. Получение микрокристаллической целлюлозы из лекарственных растений (amaranthus и silybum marianum). UNIVERSUM : Химия и биология 6 (96) 3 часть, Москва 2022, стр.43-49. Ҳамдамова Д., Умарова В., Примқулов М.
15. МКЦ асосида таблетка ишлаб чиқариш технологияси. Scholar Scientific Journal, 2023/22 august, pp.44-51. Ҳамдамова Д., Умарова В.К. Таджиева А.Дж. Примқулов М.Т.
16. Study on the microcrystalline cellulose from medicinal plants. E3S Web of Conferences 434, 03038 (2023) <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202343403038> ICECAE 2023. Dilnoza Hamdamova, Vasila Umarova, Maxmut Primkulov Arslon Khusenov