



## Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2998>

Поступила в редакцию 09.06.2020

Принята к публикации 15.08.2020

Опубликована онлайн 30.09.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 543.645.9

## Гидратация и межмолекулярные взаимодействия в карбоновых кислотах

© 2020 В. Ф. Селеменев<sup>а</sup>, О. Б. Рудаков<sup>б</sup>, Н. В. Мироненко<sup>а</sup>, С. И. Карпов<sup>а</sup>, В. Н. Семенов<sup>а</sup>, Н. А. Беланова<sup>✉а</sup>, Л. А. Синяева<sup>а</sup>, А. Н. Лукин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Воронежский государственный университет,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

<sup>б</sup>Воронежский технический университет,  
ул. 20-летия Октября, д. 84, Воронеж 394006, Российская Федерация

### Аннотация

В настоящее время наиболее точные и надежные результаты по изучению межмолекулярных взаимодействий для низкомолекулярных соединений и их полимерных аналогов можно получить при комбинации УФ-, видимого и ИК-спектров. Однако при интерпретации результатов межмолекулярных взаимодействий в карбоновых кислотах такой комбинированный метод используется не всегда. Поэтому целью работы явилось исследование межмолекулярных процессов в карбоновых кислотах и их гидратационных свойств методами УФ-, видимой и ИК-спектроскопии.

В работе представлены результаты исследований межмолекулярных взаимодействий и гидратации в карбоновых кислотах методами УФ-, видимой и ИК-спектроскопии, микроскопической методики кривых набухания/сжатия гранул сорбентов со слабокислотными –COOH-группами в реакциях обмена  $R-COOH+NaOH \leftrightarrow R-COO^-Na^++H_2O$ . Установлено, что в димерах воды наблюдается Н-связь, обусловленная кулоновской, обменной, переноса заряда, поляризационной, дисперсионной составляющими для полной энергии водородных связей. Апробированы формулы для расчета энергии Н-связи, энтальпии, силовых постоянных Н-связи и ОН-связи, удлинения ковалентной связи. Предложена формула для расчета расстояния  $R_{CH_2...O}$  длины Н-связи между донором и акцептором протона по данным валентных колебаний в ИК-спектрах карбоновых кислот. Уточнены характеристические частоты валентных и деформационных колебаний отдельных Н-связей и функциональных групп в жирных кислотах. Впервые подтверждена возможность образования 5-ти и 6-ти членных циклов, обусловленных образованием Н-связей между  $CH_2$ -группами цепи и –COOH-концевыми группами карбоновых кислот.

Установление электронных и колебательных характеристических частот в УФ- и ИК-спектрах использовано для определения межмолекулярных взаимодействий в ионитах КВ-2 и КВ-4. Микроскопический и микрофотографический способы исследования набухания отдельных гранул карбоксильных катионитов позволили зафиксировать наличие внешней оболочки  $R-COO^-...Me^+$  и внутренней оболочки  $R-COOH$  при реакциях обмена:  $R-COOH+Me^++OH^- \leftrightarrow R-COO^-...Me^++H_2O$ .

**Ключевые слова:** УФ-спектроскопия, ИК-спектроскопия, спектроскопия в видимой области, карбоновые кислоты, межмолекулярные процессы.

**Источник финансирования:** Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020-2022 годы, проект № FZGU-2020-0044.

**Для цитирования:** Селеменев В. Ф., Рудаков О. Б., Мироненко Н. В., Карпов С. И., Семенов В. Н., Беланова Н. А., Синяева Л. А., Лукин А. Н. Гидратация и межмолекулярные взаимодействия в карбоновых кислотах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(3): 373–387. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2998>

✉ Беланова Наталья Анатольевна, e-mail: [belanovana@mail.ru](mailto:belanovana@mail.ru)



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Оценка аналитического метода всегда должна учитывать три важнейших критерия – правильность, чувствительность и стоимость. К сожалению, в современном индустриальном мире далеко не все и не всегда осознают, что без аналитической химии вряд ли удастся совместить важнейшие критерии оценки технологических решений в производстве. Ведь аналитика из разряда первоначально вспомогательной дисциплины вырастает до уровня всеобщей востребованной междисциплинарной отрасли, что говорит о воссоздании аналитической химии как науки.

Большую часть сведений о строении исходных компонентов и физико-химических свойствах целевого продукта можно получить с использованием спектроскопии. Следовательно, спектроскопия есть наука о взаимодействии между материей и светом. Электромагнитный спектр распространяется от обладающего огромной энергией космического излучения до рентгеновского, ультрафиолетового, видимого излучения и далее – до ИК-излучения и маломощных радиоволн [1–4]. Эмиссия  $\gamma$ -лучей, длина которых составляет всего  $10^{-11}$  см, происходит в результате ядерных реакций. Рентгеновские лучи (с длинами волн  $10^{-8}$  см) образуются в результате электронных переходов между внутренними оболочками так называемых ядерных электронов (табл. 1).

Для электронного возбуждения молекул, колебания атомов в молекулах и возбуждения вращения молекул оказывается достаточной только одна (относительно небольшая) спектральная область с длинами

волн от  $10^{-1}$  до  $10^{-6}$  см. Эту область УФ-, видимого и ИК-излучения именуют «оптическим спектром». При длинах волн ниже 800 нм (то есть в УФ- и видимой областях спектра) энергии излучения достаточно, чтобы вступить во взаимодействие с электронами молекул [1–3]. При этом возбуждаются только валентные электроны соединений. Причем, более сильно связанные  $\sigma$ -электроны (табл. 1) простых (одинарных) связей поглощают в области более коротких длин волн, чем более слабо связанные  $\pi$ -электроны кратных связей и  $n$ - (несвязывающие) электроны гетероатомов.

Колебания молекул для своего возбуждения требуют более низкой энергии по сравнению с УФ- и видимой областями спектра, то есть осуществляется при более длинных волнах. При этом одновременно возбуждаются вращения молекул и речь должна идти о вращательно-колебательных спектрах [1–4]. Минимальная энергия излучения требуется для вращения молекулы вокруг трех инерциальных осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Следовательно, при длинах волн выше 80 нм речь должна идти о вращательно-колебательно-электронных спектрах.

В настоящее время наиболее точные и надежные результаты по изучению межмолекулярных взаимодействий для низкомолекулярных соединений и их полимерных аналогов можно получить при комбинации УФ-, видимого и ИК-спектров. Однако при интерпретации результатов межмолекулярных взаимодействий в карбоновых кислотах такой комбинированный метод используется не всегда. Кроме того, ими в редких случаях учитывается влияние растворителя (сольватация и гидратация) как одного

**Таблица 1.** Классификация спектральных областей

Спектр	Взаимодействие	Область спектра	Длина волны
Рентгеновский спектр	Внутренние электроны	Рентгеновские лучи	0.01–1.0 нм
Электронный спектр	Электроны $\sigma$ -связей ( $sp^3$ -орбитали)	УФ в вакууме	10–190 нм
	Электроны $\pi$ -связей ( $sp^2$ -орбитали)	УФ	190–380 нм
	$n$ -электроны ( $sp$ -орбитали)	Видимая область	380–800 нм
Колебательный спектр	Высшие гармонические колебания	Ближняя ИК	0.8–2.5 мкм
	Колебания молекул	Средняя ИК	2.5–50 мкм
Вращательный спектр	Вращение молекул	Дальняя ИК	50–500 мкм
		Микроволны	0.5–3.0 мм

$\sigma$ ,  $\sigma^*$  связывающие и разрыхляющие орбитали;  
 $\pi$ ,  $\pi^*$  связывающие и разрыхляющие орбитали

из факторов, определяющих характер межмолекулярных реакций в растворах и полимерах. Поэтому целью работы явилось исследование межмолекулярных процессов в карбоновых кислотах и их гидратационных свойств методами УФ-, видимой и ИК-спектроскопии.

## 2. Экспериментальная часть

Исходя из задач исследования, в работе были использованы методы, широко применяемые для обнаружения тех или иных структурных образований в растворах целевых веществ с применением спектроскопии. УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV 2401. Простейшую интерпретацию спектра проводили на основе одной длины волны, при этом оптическую плотность измеряли в максимуме спектра с последующим вычислением концентрации [3–7].

Характер кинетических кривых набухания  $f = V_\tau / V_n$  ( $V_\tau, V_n$  – объем гранулы в момент времени  $\tau$  и в исходном объеме в Н-форме) сорбентов со слабокислотными –COOH-группами служил критерием происходящих в фазе ионообменника изменений. Поэтому для изучения взаимодействия сорбента с –COOH-группами использована микроскопическая методика [8–9]. Характер кинетических кривых набухания – концентрации отдельных гранул сорбента изучался в специальных кюветах из плексигласа под микроскопом МИР-12 и МБИ-6. Размеры гранул фиксировались с точностью до  $\pm 0.002$  мм.

Инфракрасные спектры жидкостей получали непосредственно при анализе вещества либо в неразбавленном виде, либо в виде смесей с растворителями. Твердые образцы для исследований готовили в виде суспензий с маслами; в виде тонких пленок на поверхности пластинок из NaCl, KBr, CaF<sub>2</sub> в виде прессованных таблеток с галогенидами щелочного металла. Образцы измельчали в агатовой ступке до размеров частиц менее 0.5 мкм. Подготовку образцов для анализа проводили по методике [5] и снимали спектры на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Bruker Vertex 70 на одноходовой приставке НПВО «Platina». Наиболее распространенным способом подготовки образцов в ИК-спектроскопии считается прессование их с KBr [6–9]. Для изготовления таблеток применяли пресс-форму [6] до тех пор, пока кристаллы KBr не образуют прозрачную матрицу, в которой равномерно распределен порошок исследуемого вещества.

Зависимость энергии Н-связи ( $E_{вз}$ ) и отдельных ее составляющих от расстояния R(O...O) представлена на рис. 1. Кривые вычислены для димера воды [10] и показывают, что на больших расстояниях доминирует кулоновская энергия ( $E_{кул}$ ) двух соседних молекул с недеформированными электронными оболочками [2, 4].

Вблизи равновесия энергия Н-связи складывается из кулоновского ( $E_{кул}$ ) и обменного ( $E_{обм}$ ) вкладов [2, 4, 10], где  $E_{обм}$  связана с учетом тождественности электронов взаимодействующих молекул в случае перекрывания их волновых функций.

Следует заметить, что наряду с кулоновской  $E_{кул}$  и обменной  $E_{обм}$ , в энергию Н-связи ( $E_{вз}$ ) вносят вклад энергия поляризационного взаимодействия ( $E_{инд}$ ); энергия переноса заряда ( $E_{пз}$ ), определяющая понижение энергии Н-связи в результате перераспределения электронной плотности внутри подсистемы (поляризация) и между подсистемами (перенос заряда) [2, 4, 10]; дисперсионная энергия ( $E_{дисп}$ ), учитывающая корреляцию в трансляции электронов различных молекул. Таким образом,

$$E_{вз} = E_{кул} + E_{обм} + E_{инд} + E_{пз} + E_{дисп} + E^{(n \geq 3)}. \quad (1)$$

В зависимости от значения энергии Н-связи делятся на слабые, средние и сильные [1–7]. Образование водородной связи значительно изменяет

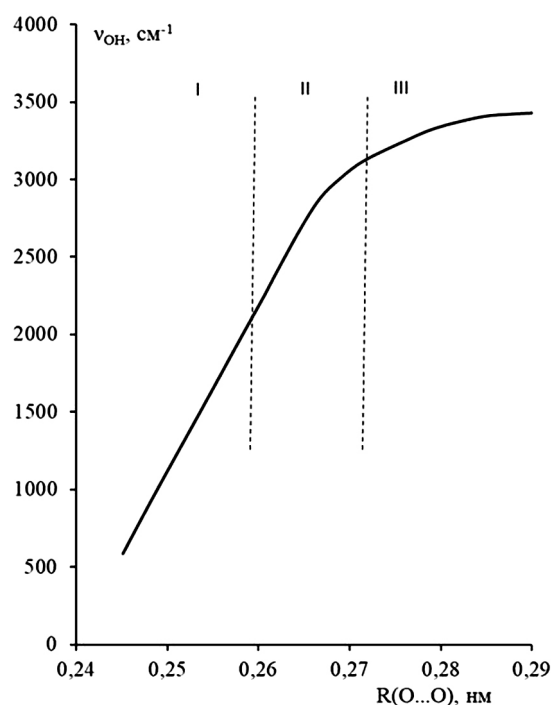
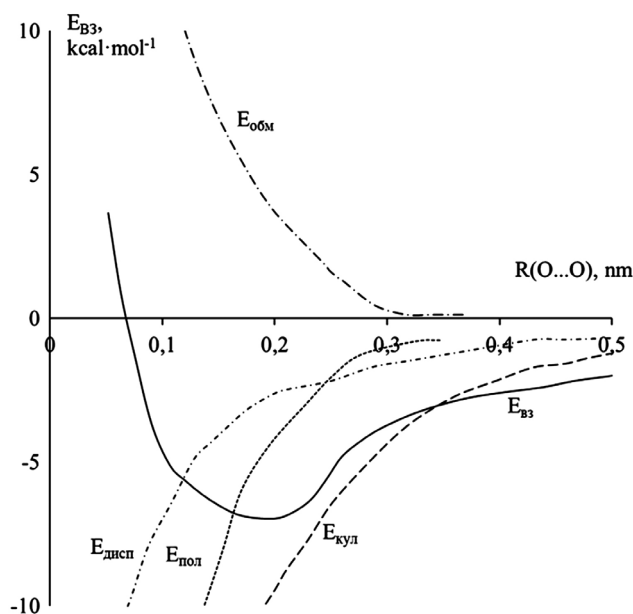


Рис. 1. Зависимость полной энергии Н-связи  $E_{вз}$  и отдельных ее составляющих в димере H<sub>2</sub>O от R(O...O) [7, 8]

свойства молекул ассоциатов  $R_1A-H...BR_2$  (прежде всего группы  $A...H$ ). Экспериментально (рис. 2, табл. 2) установлено уменьшение частоты валентного колебания связи  $A-H$  ( $R_1O...OR_2$ ) на 10–2600  $cm^{-1}$  в зависимости от силы водородной связи.



**Рис. 2.** Корреляция между частотой колебания связи  $O-H$  и равновесным расстоянием  $R_0(O...O)$  в кристаллах [8]

Необходимо отметить, что характеристические частоты поглощения групп атомов в карбоновых кислотах, полученных в [11] (табл. 3), в целом не отличаются от данных, представленных нами (табл. 4 и рис. 3, 4).

Однако результаты, приведенные в табл. 4 и рис. 3, 4, позволили обосновать отнесение валентных и деформационных колебаний к конкретным функциональным группировкам, а также предложить новые механизмы образования циклических структур с  $H$ -связями в карбоновых кислотах.

Определенные трудности в интерпретации ИК-спектров карбоновых кислот возникают в том случае, когда полосы поглощения  $-COOH$  и  $-CH_2$ -групп накладываются друг на друга (табл. 5). Поэтому является обоснованным предварительное сравнение УФ-спектров (рис. 3а и 4в), в которых наблюдаются электронные переходы (схема 1) с характеристическими колебаниями групп в ИК-спектрах (рис. 3а, 3б, 4б).

Из схемы 1 следует, что максимумы 2962 и 2834  $cm^{-1}$  являются характеристическими и для  $-OH$ -связей в ассоциатах с карбоксильными группами и для  $-CH_2$ - в «гидрофобных» цепочках карбоновых кислот [2–6]. Кроме этого «совмещенными» полосами поглощения для  $-CH_2$ ;  $C-O$ ;  $-OH$  в  $COOH$ -группировках оказались максимумы при 1525, 1379, 1300, 1245, 960–944, 737  $cm^{-1}$ .

**Таблица 2.** Формулы для расчета параметров водородного мостика по величинам смещения в ИК-спектрах

№	Параметр	Символ	Единица измерения	Формула для расчета	Источник
1	Энергия $H$ -связи	$E_H$	кДж/моль	$-\Delta\nu / \nu_{OH}^0 = E_H \cdot 1.6 \cdot 10^{-2}$	[1]*
2	Энтальпия	$\Delta H$	кДж/моль	$-\Delta H = 2.9 \cdot \Delta A^{1/2}$ ; $\Delta\nu = [\Delta A^{1/2}]^2 \cdot 80$	[2]
3	Силовая постоянная $H$ -связи	$K_H$	$cm^{-2}$	$K_H = (5.5 \pm 1.2) \cdot 10^4 \cdot E_H$	
4	Силовая постоянная $OH$ -связи	$K_{OH}$	$cm^{-2}$	$-K_{OH} = 8.63(5.5 \pm 1.2) \cdot 10^4 \cdot E_H - 12.879 \cdot 10^6$	[3, 4]
5	Длина водородного мостика	$R_{OH...O}$	Å	$\Delta\nu = 4.4 \cdot 10^5 (2.84 - R_{O...O})$	
		$R_{OH...N}$	Å	$\Delta\nu = 6.92 \cdot 10^2 (3.04 - R_{O...N})$	
		$R_{NH...O}$	Å	$\Delta\nu = 5.48 \cdot 10^2 (3.21 - R_{N...O})$	
		$R_{NH...H}$	Å	$\Delta\nu = 1.05 \cdot 10^5 (3.38 - R_{N...N})$	
		$R_{CH_2...O}$	Å	$\Delta\nu = 0.89 \cdot 10^2 (3.42 - R_{CH_2...O})$	
6	Удлинение ковалентной связи	$\Delta r_{OH}$	Å	$\Delta r_{OH} = 5.3 \cdot 10^2 \cdot \Delta\nu$	

\* $\nu^0$  для  $R_{OH...O} = 3700 cm^{-1}$ ;  $\nu^0$  для  $R_{OH...N} = 3400 cm^{-1}$  [2, 6];  $\nu^0$  для  $R_{NH...O} = 3750 cm^{-1}$ ;  $\nu^0$  для  $R_{NH...H} = 3300 cm^{-1}$  [1, 2, 5, 6];  $\nu^0$  для  $R_{CH_2...O} = 3200 cm^{-1}$  [1, 2, 5, 6].



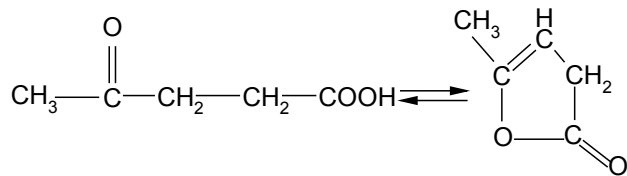
Таблица 3. Характеристические частоты поглощения групп атомов жирных кислот [2–8]

Частота колебаний $\nu$ , $\text{см}^{-1}$			$\Delta\nu^*$ , $\text{см}^{-1}$	Отнесение колебаний
[7, 9, 13]	Стеариновая кислота	Олеиновая кислота		
3010 2962	– 2956	3008 –	–2; –6	$\nu =\text{CH}$ – в $\text{RCH}=\text{CHR}'$ (транс); $\text{CH}_3(\nu_{\text{as}})$
2925	– 2911	2918 –	–7; –14	$\nu_{\text{as}}^* \text{CH}_2$
2853	– 2843	2844 –	–9; –10	$\nu_s^{**} \text{CH}_3$ ; $\nu_s \text{CH}_2$
2726	2686	2883	–40; –43	–ОН в $\text{COOH}$ (связанная)
1720	1698	1705	–22; –12	$\nu \text{C}=\text{O}$ в $\text{COOH}$
1467 1421 1400	1471 1431 1413	1472 1433 1413	4; 5; 10; 12; 13	$\delta_{\text{as}}^* \text{CH}_3$ ; ножн. $\text{CH}_2$ в цепоч. $\delta_{\text{as}} \text{CH}_2$ (ножничное); $\delta_{\text{as}}$ , если $\text{CH}_2$ наход. с $\text{C}=\text{O}$ ; $\text{CH}$ в $-\text{C}=\text{CH}$
1375	1379	1382	4; 7	$\delta_s \text{CH}_3$ ; $\delta -\text{O}-\text{H}$
1300	1312	1316	12; 16	$\text{CH}_2$ веерные; $-\text{COOH}$ в димерах
1245–1180	1252–1182	1266–1192	Группа полос	$\text{CH}_3$ ; $\text{CH}_2$ маятниковые с неразветвленной цепью; имеющие на конце $\text{COOH}$ -группы
1125–1120	1104	1104	–21; –21	$\nu\text{OH}$ в $\text{C}-\text{O}$ группах с пяти или шестичленными циклами
935	944; 886	953; 895	9; 18	Широкие полосы неплоских $\delta$ колебаний $\text{OH}$ в $\text{COOH}$
750; 720	817; 737	817; 744	67; 67	$(\text{CH}_2)_n$ -маятниковые
–	608	612		$\delta \text{CH}$ в циклах

\*  $\nu$ ,  $\delta$  – валентные и деформационные колебания соответственно;

\*\*  $\text{as}$ ,  $\text{s}$  – ассиметричные и симметричные колебания соответственно.

Это затрудняет расшифровку спектров, но в то же время и несет определенный положительный эффект. Одним из примеров может служить установление формы существования левулиновой кислоты (открытой или лактонной), если в спектре найдены полосы 3260, 2970, 2930, 2870, 2850, 1720, 1705, 900  $\text{см}^{-1}$  [7].



Для открытой структуры характеристическими являются максимумы  $\text{C}=\text{O}$  в кетонной (1720  $\text{см}^{-1}$ ) и карбоксильной (1705  $\text{см}^{-1}$ ); 3260  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu \text{OH}$ ) и 900  $\text{см}^{-1}$  ( $\delta \text{OH}$  кислоты). Частоты 2970, 2930  $\text{см}^{-1}$  и 2870, 2850  $\text{см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям метильной  $\text{CH}_3$  и метиленовой

$\text{CH}_2$  групп. Для циклической структуры должны были проявиться полосы  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{O}$  лактонная (1800–1785  $\text{см}^{-1}$  и 1735  $\text{см}^{-1}$  соответственно) [2–5].

Обращает на себя внимание четкое проявление группы полос поглощения 1433–1104  $\text{см}^{-1}$  (табл. 4, схема 1), что характеризует переход от плоской конформации (ножничные  $\delta$  и маятниковые  $\gamma_r$  колебания) в гидрофобных «хвостах» к неплоской конформации (веерные  $\gamma_w$  и торсионные  $\gamma_t$ ) из-за «смешения» валентных колебаний  $\nu_s$  и  $\nu_{\text{as}}$   $\text{OH}$ -полярных групп с  $\gamma_r$  и  $\gamma_t$  деформационных колебаний  $\text{CH}_2$ -групп метиленовой цепи [3, 5, 8]. Каждый такой переход сопровождается поглощением кванта света определенного значения. Осуществление  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  переходов требует наибольшей энергии (схема 1), и соответствующие полосы поглощения наблюдаются в вакуумной УФ-области ( $\lambda < 200 \text{ нм}$ ).

**Таблица 4.** Характеристические частоты поглощения групп атомов карбоновых кислот [2–8]

[2–8]	Частота колебаний $\nu$ , $\text{см}^{-1}$						Отнесение колебаний
	Уксусная кислота	$\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Стеариновая кислота	$\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Олеиновая кислота	$\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1}$	
3550			3583	-33			Свободная OH-группа; Связан. 2-мя H-связями ( $\nu \text{CH}_2$ ); Связан. 3-мя H-связями ( $\nu \text{CH}_3$ ); Связан. OH в димерах ( $\nu \text{CH}_2$ ); OH-связанные в димерах
3005	3028	-23	3125	-120	3052	-47	
2925	2925	0	2927	-2	2918	+7	
2853	2857	+4	2843	-10	2844	-9	
2726	2686	-40	2726	0	2683	-43	
1720	1700	-20	1680	-40	1692	-28	$\nu \text{C}=\text{O}$ в $\text{COOH}$ ; $\nu_{as} \text{COO}^-$ ; $\nu_{as} \text{COO}^-$
–	–	–	1600	–	1606	–	
1525	–	–	1525	0	1551	+26	
1430	1466	+33	1480	+50	1472	+42	$\nu_s \text{COO}^-$ , $\Delta \text{CH}_2$ ножничн. в цепочках, если $\text{CH}_2$ соседствует с $\text{C}=\text{O}$ или $\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$
	1438	+8	1400	-30	1435	+5	
1375*	1350	+25	1379	-4	1380	-5	$\delta \text{CH}_3$ в димерном кольце; $\gamma_w$ веерные; $-\text{COOH}$ в димерах; $Q = \nu \text{C}-\text{O}$ ; $\delta \text{CH}_2$ крутильное в димерном кольце $\gamma_r \text{CH}_2$ с неразветвл. цепью с $\text{COOH}$ концевыми
1300	1300	0	1320	-20	1305	-5	
1245	1266	-21	1263	-18	1238	+7	
1192	1192	0	1195	-3	1192	0	
1125	1104	-21	1104	-21	1104	-21	$\nu \text{OH}$ в C-OH-группах с 5-ти или 6-ти членными циклами
940	940	0	926	+14	953	-13	Любая OH-группа; $\gamma_t$ крутильные в димерном кольце; плоские валентные колебания $Q(\text{C}-\text{C}) = \nu_s$ маятник; $\gamma_r \text{CH}_2$ метилен. цепи
750	744	+6	728	+22	756	-6	$\gamma \text{OCO}$ ; $\gamma \text{CCC}$ ; $\gamma \text{OCC}$ в димерн. кольцах карбоновых кислот
646	642	+4	636	+10	638	+8	

Обозначения колебаний:

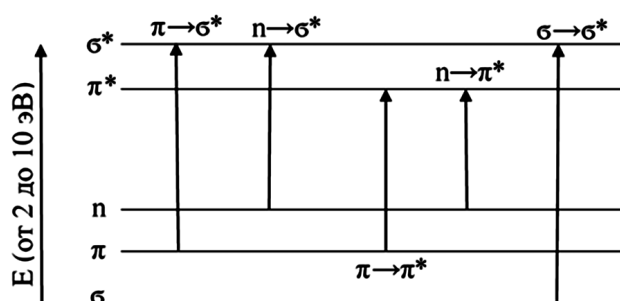
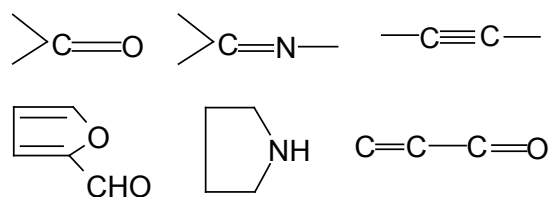
 $Q = \nu_s; \nu_{as}$  – валентные симметричные и антисимметричные; $\delta_s; \delta_{as}$  – деформационные ножничные симметричные и антисимметричные; $\gamma_w; \gamma_t; \gamma_r$  – веерное, крутильное и маятниковое; $\Delta$  – деформационные колебания скелета цепи; $\nu \text{C}=\text{O}=\nu \text{C}-\text{O}=\nu \text{OCO}$ ;  $\gamma \text{OCC}$ ;  $\gamma \text{CCC}$  – колебания в димерном кольце; $\gamma \text{OCC}$ ;  $\gamma \text{CCC}$  – неплоские колебания в вытянутой цепи\*переход от плоской к неплоской конформации из-за смещения  $\nu \text{OH}$  полярного колебания с  $\gamma_t$  и  $\gamma_r$  в метиленовой цепи групп  $-\text{CH}_2-$ .

Схема 1

Поглощение света в видимой и поглощение УФ-света в ближней ультрафиолетовой об-

ласти является доказательством  $\pi$ - и  $n$ -электронного состояния. Такие функциональные группы как:

называются хромоформными и являются причиной поглощения в УФ-области [2–6].

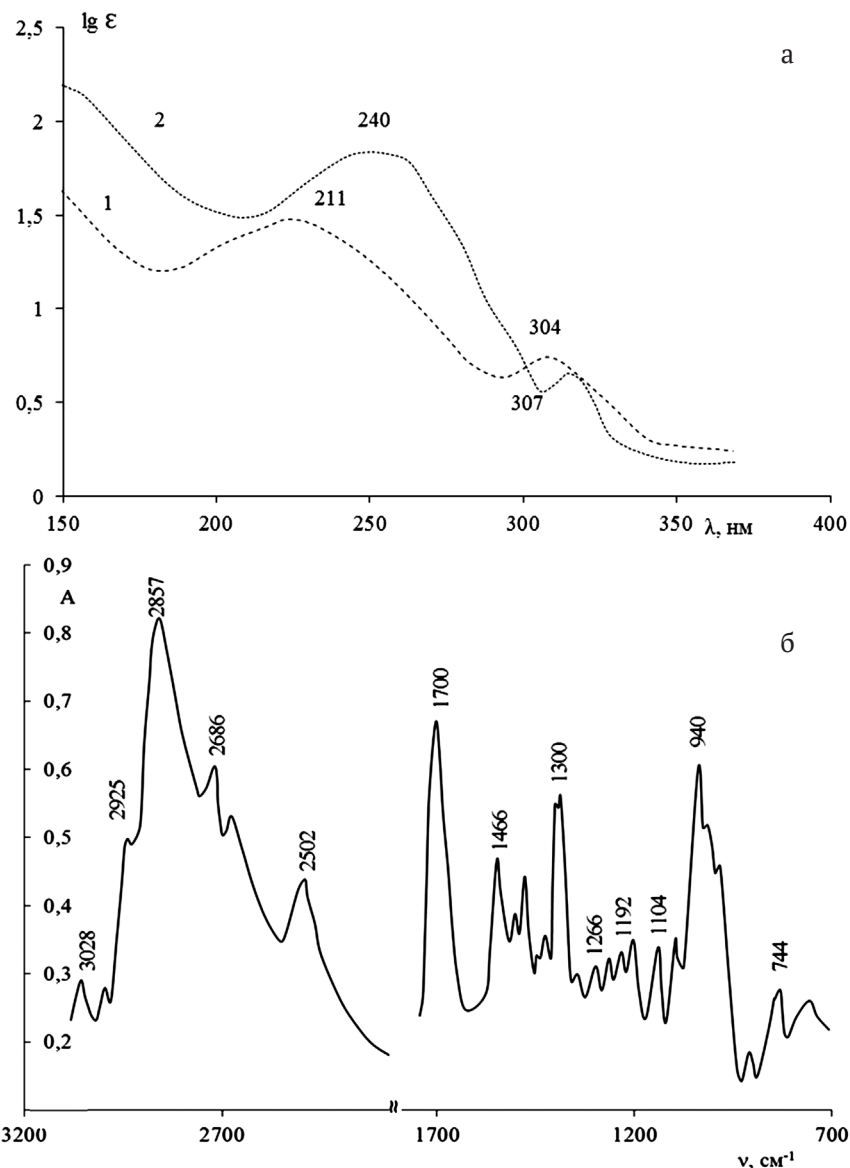


Рис. 3. УФ- (а) и ИК-спектры (б) уксусной (1) и олеиновой кислот (2)

Следует отметить, что подобные переходы являются одной из причин образования димеров не только концевыми группами –COOH (схема 2):

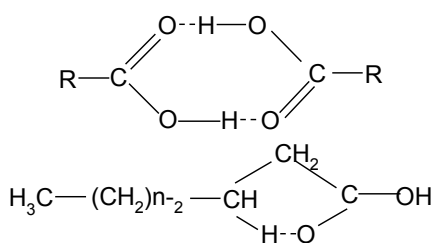


Схема 2

но и появлением 5-ти членных циклов за счет возникновения водородных связей между метильными CH<sub>2</sub>-группами гидрофобных цепочек и кислородом карбоксильных групп [2, 3, 11]:

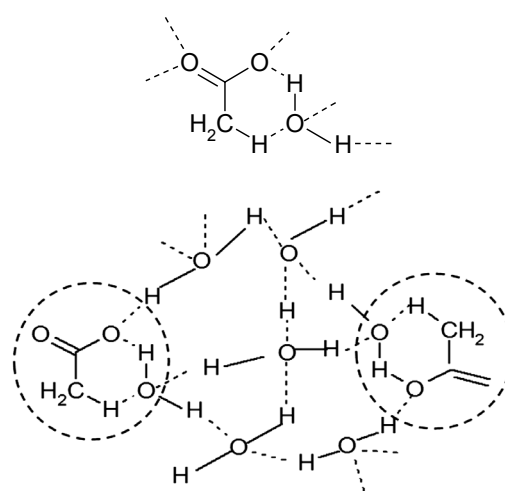
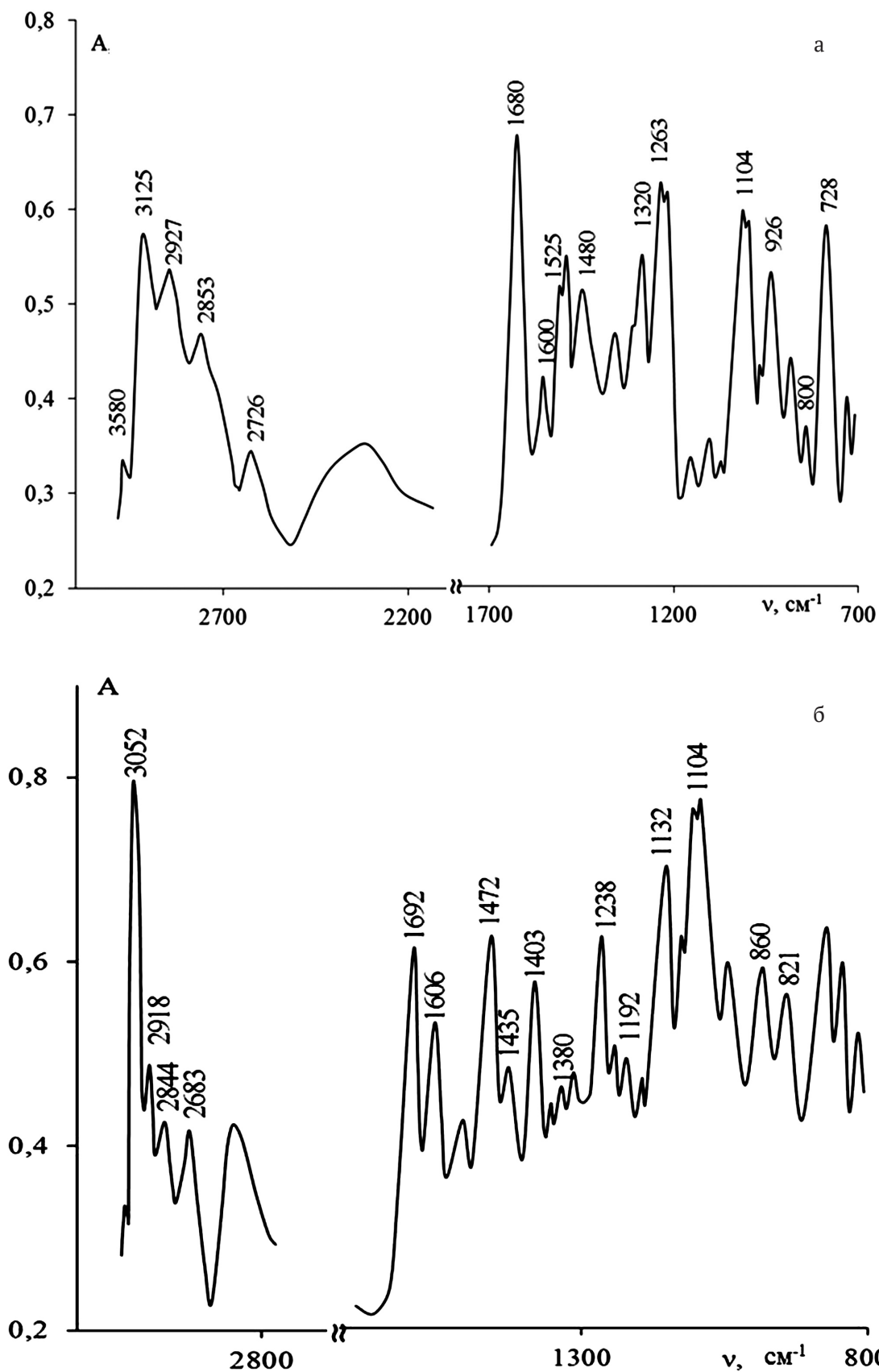


Схема 3



**Рис. 4.** УФ- и ИК-спектры стеариновой (а) и олеиновой (б) кислот. УФ-спектры стеариновой (1) и олеиновой (2) кислот (в)



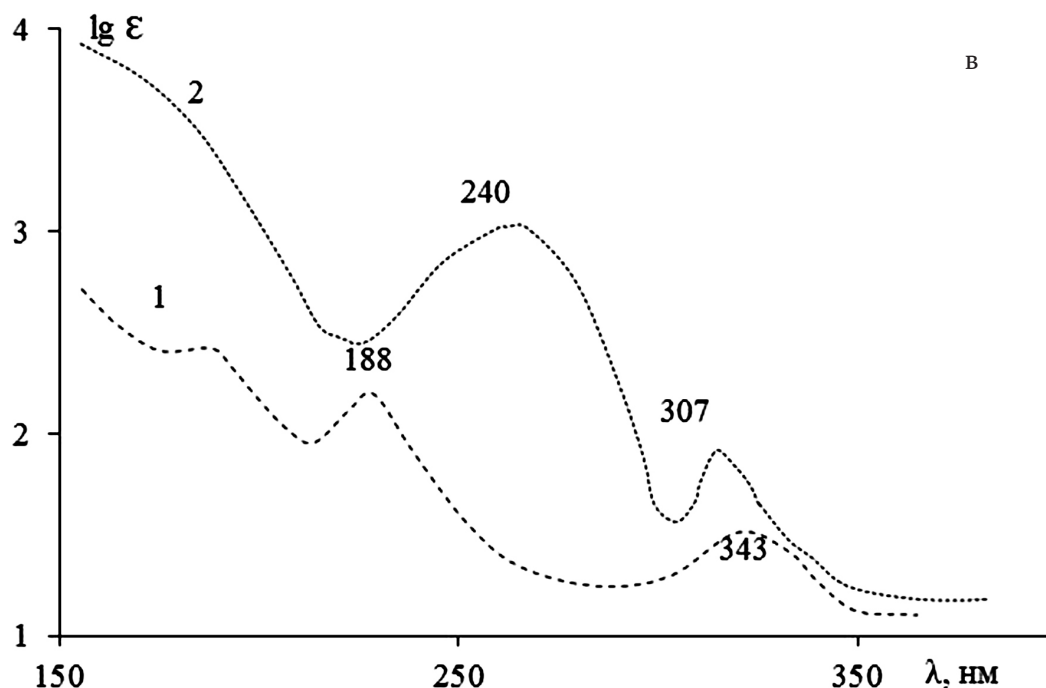
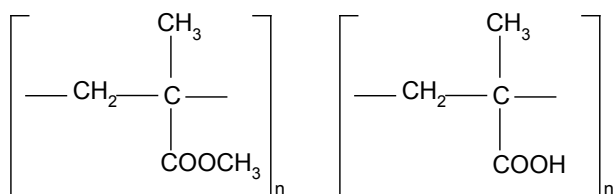


Рис. 4. Окончание

о чем свидетельствуют пики 1192, 1104, 940, 744, 638  $\text{см}^{-1}$ . Интенсивные полосы 182 нм ( $n \rightarrow \sigma^*$  переходы), 240 нм ( $\pi \rightarrow \pi^*$  переходы), 305–343 нм ( $n \rightarrow \pi$  переходы). УФ-спектры карбоновых кислот (рис. 3а, 4б) свидетельствуют о возможном образовании циклических структур в растворах и подтверждают правильность их структуры (схема 2 и 3), предложенной по данным ИК-спектроскопии. Таким образом, одновременное использование данных УФ- и ИК-спектроскопии по межмолекулярным взаимодействиям карбоновых кислот в растворах весьма эффективно.

УФ- и ИК- спектроскопия могут быть широко использованы в экспериментах не только с мономерами, но и с полимерами, содержащими в структуре карбоксильные группы [3–6]. Наиболее интересным примером этого класса полимеров является полиметилметакрилат и полиметакриловая кислота:



В ИК-спектрах полиметакриловой кислоты полосы при 1750 и 1700  $\text{см}^{-1}$  относят к колебаниям карбонила в мономерных и димерных груп-

пах, а полосы при 3540 и 2650  $\text{см}^{-1}$  к колебаниям свободных и связанных гидроксильных групп [3, 5, 6]. Максимумы 1490 и 1460  $\text{см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии  $\sigma_s$  и  $\sigma_{as}$  (деформационных колебаний) метильной группы  $=\text{CH}_2$ . В спектрах сополимеров метакриловой кислоты с акрилонитрилом наблюдается изменение в положении полос при 1263 и 1167  $\text{см}^{-1}$ , вызванных колебаниями С–О-связи [4, 5, 11].

В ИК-спектрах синдиотактического полиметилметакрилата выделяется группа полос в области 3460–2835  $\text{см}^{-1}$ , вызванная колебаниями свободных и связанных гидроксильных групп [3, 5, 6, 9]. Следует заметить, что максимумы 2948–2835  $\text{см}^{-1}$  характеризуют также колебания метильных и метиленовых групп [3, 6, 7] (табл. 6). Многообразие полос 1270, 1240, 1190, 1172, 1163  $\text{см}^{-1}$  объясняется внутримолекулярными взаимодействиями, так как мультиплет наблюдается и в спектре разбавленных растворов, то есть при отсутствии межмолекулярного взаимодействия.

Как и в случае с мономерами карбоновых кислот для полиметилметакрилата четко проявляются максимумы 1430–910  $\text{см}^{-1}$ , свидетельствующие о переходе плоской конформации (ножничные  $\rho_s$ - и маятниковые  $\gamma_r$ -колебания) в гидрофобных «хвостах» к неплоской конформации (веерные  $\gamma_w$  и крутильные  $\gamma_t$ -колебания) из-за «смещения» валентных колебаний  $\nu_s$  и  $\nu_{as}$  полярных групп с  $\gamma_r$ - и  $\gamma_t$ -деформационных ко-

**Таблица 5.** Отнесение близких полос поглощения –COOH– и –CH<sub>2</sub>– групп в ИК-спектрах карбоновых кислот

Колебания COOH-групп $\nu$ , см <sup>-1</sup>	Колебания CH <sub>2</sub> -групп $\nu$ , см <sup>-1</sup>
3580 – OH свободная	
3028 – OH с двумя Н-связями	3008 =CH в RCH=CHR' (транс)*
2962 – OH с тремя Н-связями	2962 $\nu_{as}$ CH <sub>2</sub>
2843 – OH в димерах	2843 $\nu_s$ CH <sub>2</sub>
1700 – C=O в COOH-группах	
1525 – C=O в COO <sup>-</sup> -группах	1480 $\Delta$ CH <sub>2</sub> рядом с C=O
1379 – C-O в димерах	1375 $\sigma$ C <sup>+</sup> H <sub>3</sub> в димерном кольце
1300 – COOH в димерах	1300 $\gamma_w$ CH <sub>2</sub> веерные в кольце
1245 – C-OH в димерном кольце	1245 $\gamma_t$ крутильные в кольце
1104 – C-OH в 5-ти членных циклах	1122 $\gamma_r$ – маятниковые рядом с COOH
944 – OH групп в COOH	960 $\gamma_w, \gamma_t, \gamma_r$ в димерном кольце
737 – OCC в димерном кольце	638 $\gamma_{OCO}; \gamma_{CCO}$ в димерах с COOH

Отнесение колебаний:

$Q = \nu_s; \nu_{as}$  – валентные симметричные и антисимметричные;

$\phi = \rho = \sigma_s; \sigma_{as}$  – деформационные ножничные симметричные и антисимметричные;

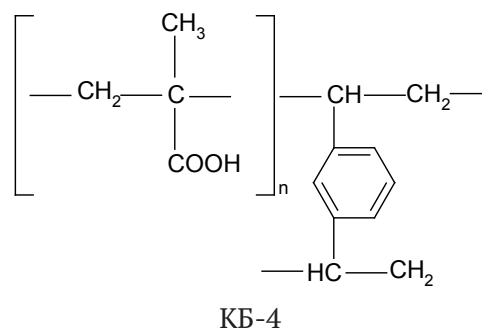
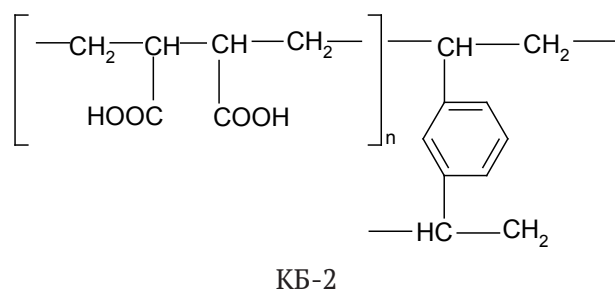
$\gamma_w; \gamma_t; \gamma_r$  – веерное, крутильное и маятниковое;

$\Delta$  – деформационные колебания «скелета» цепи;

$\nu C=O=q=QC=O; \gamma_{OCO}; \gamma_{OCC}; \gamma_{CCC}$  – колебания димерного кольца; неплоских колебаний с полностью вытянутой цепью.

колебаний CH<sub>2</sub>-групп метиленовой цепи (рис. 5, табл. 6) [3, 5, 8, 9]. Таким образом, в полиакрилатах и полиметилметакрилатах образуются димерные кольца за счет внутримолекулярных взаимодействий, и наблюдаются переходы в цепи полимеров от плоской конформации к неплоским структурам.

Микроскопический и микрофотографический методы изучения полимеров с карбоксильными функциональными группами являются дополнительными способами визуализации процессов набухания и сжатия (контракции) карбоксильных сорбентов в процессах их контакта с водными растворами [13, 14]. Объектами исследования явились карбоксильные катиониты КБ-2×2 и КБ-4:



Как следует из рис. 5б ИК-спектры этих сорбентов близки (в области колебаний карбоксильных групп, образования димеров, внутримолекулярных Н-связей) ИК-спектрам полиметилметакрилатов (рис. 5а). Отличия наблюдаются в области колебаний, характеризующих наличие дивинилбензола: 1310, 1053, 922, 896, 700 см<sup>-1</sup>.

Микроскопический метод исследования набухания отдельных гранул карбоксильных катионитов позволил установить по виду кинетических кривых изменения объема и диаграммам набухания, что слабокислотные ионообменники имеют минимальный объем в Н-форме по сравнению с солевыми формами (рис. 6). Этот эффект объясняется возникновением ассоциатов

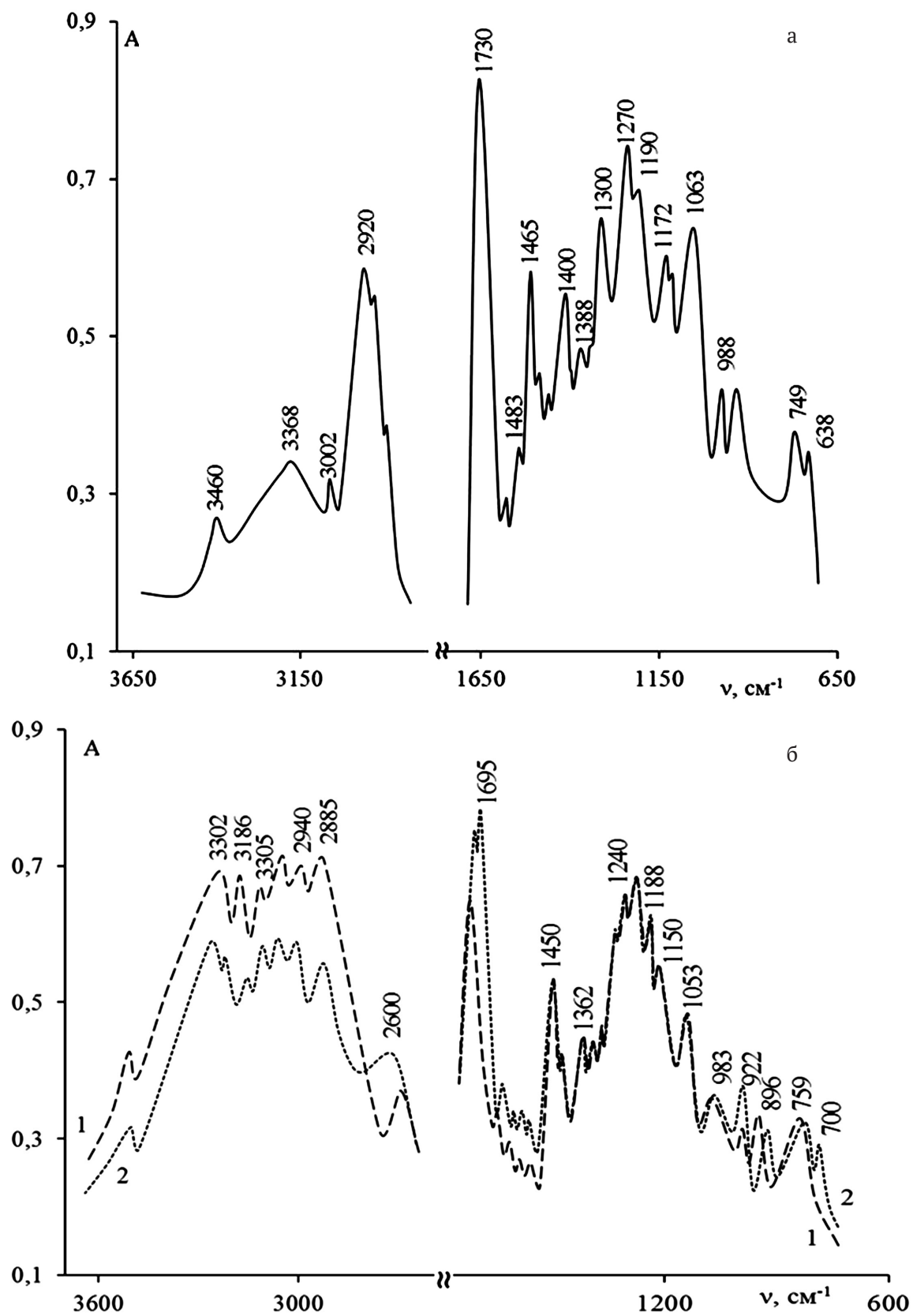
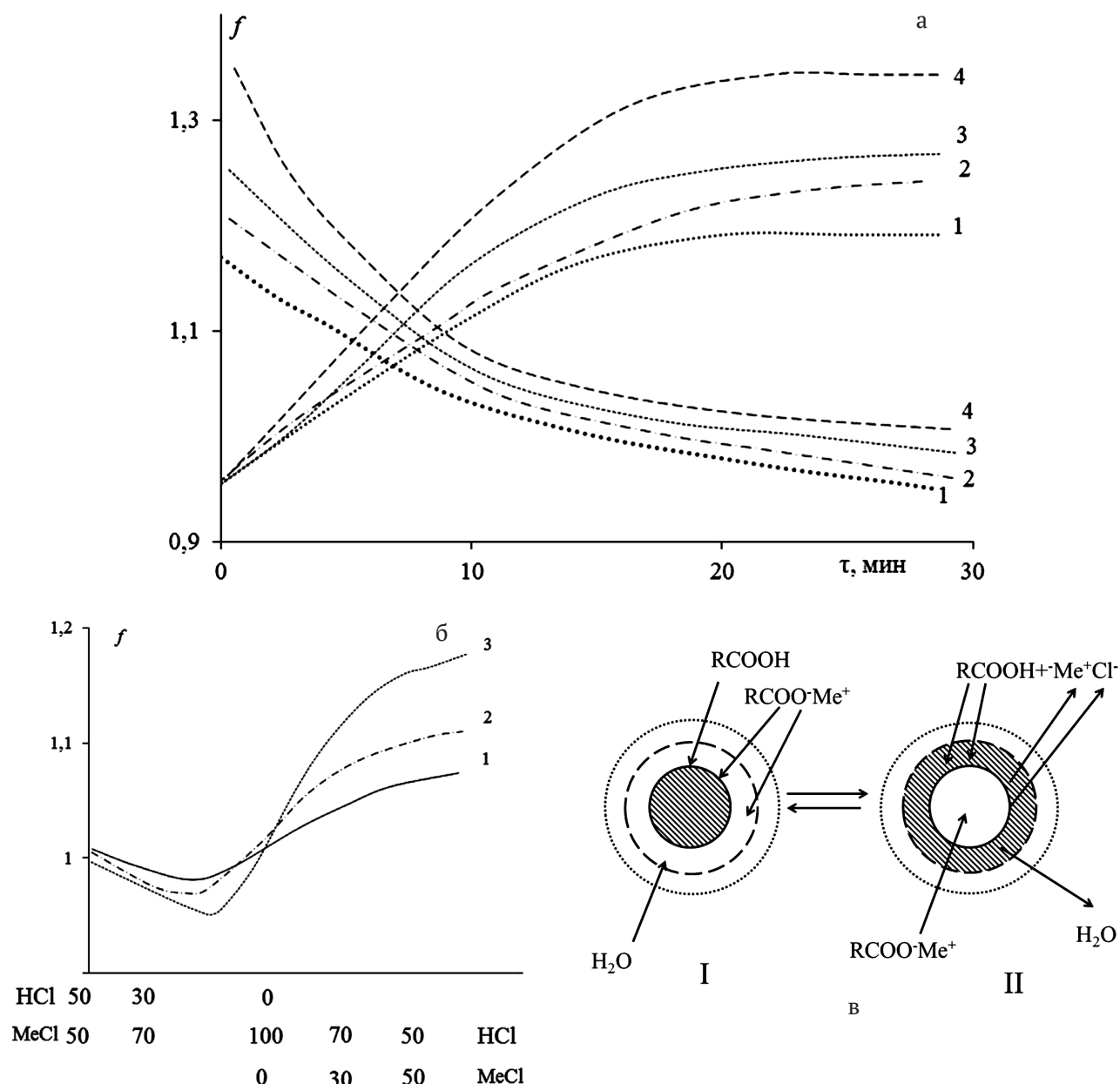


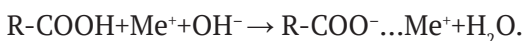
Рис. 5. ИК-спектры полиметилметакрилата (5а) КБ-2 и КБ-4 (5б); (1 – КБ-2; 2 – КБ-4)



**Рис. 6.** Кривые набухания катионита КВ-2 (а), изменение объема гранул катионита КВ-4 (б) и схема процессов обмена RCOOH+MeOH (I) и RCOOMe+HCl (II) (в): 1 – R-COOH; 2 – R-COOLi; 3 R-COONa; 4 R-COOK  $f = V_{\tau} / V_n$ , где  $V_{\tau}$ ,  $V_n$  – объем гранулы в момент времени  $\tau$  и исходном объеме в Н-форме соответственно

в виде димерных циклов с участием метильных -CH<sub>2</sub>-групп и за счет  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходов в бензольных циклах в образовании внутримолекулярных Н-связей [1–6, 15–21].

При реакции в поверхностных слоях зерна катионита карбоксильные группы ионизируются за счет реакции:



По данной реакции ионы металла нейтрализуют образовавшийся отрицательный заряд R-COO<sup>-</sup>. В результате в зерне карбоксильного

катионита образуются две оболочки: внешняя R-COO<sup>-</sup>...Me<sup>+</sup> и внутренняя R-COOH (рис. 6в). Реакция обмена сопровождается набуханием гранулы. Количество воды, переносимое ионами в реакции, недостаточно для гидратации катионита в солевой форме, что приводит к дополнительному внедрению воды в сорбент из внешнего раствора (рис. 6в) [15–19].

При переходе R-COO<sup>-</sup> + Me<sup>+</sup> + H<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup> → R-COOH...Me<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup> на первых стадиях обмена группы -COO<sup>-</sup>, расположенные на поверхности

Таблица 6. ИК-спектр полиметилметакрилата

Волновое число, см <sup>-1</sup>	Колебания
3460	Свободные ОН-группы; 2 (ν C=O)
3368	Связанные ОН-группы; ν <sub>ас</sub> CH <sub>2</sub> + ν <sub>с</sub> (CH <sub>3</sub> -O)
3002	ν <sub>с</sub> (CH <sub>3</sub> -O) + ν <sub>ас</sub> (L-CH <sub>3</sub> ) + ν <sub>с</sub> (L-CH <sub>3</sub> ) + ν <sub>ас</sub> (CH <sub>2</sub> )
2920	Комбинационный тон, связанный с CH <sub>3</sub> в сложноэфирной группе
2835	То же
1730	ν C=O в COO <sup>-</sup> -группах
1483	δ <sub>ас</sub> (CH <sub>3</sub> -O); Δ CH <sub>2</sub> рядом с C=O
1465*	σ <sub>ас</sub> (CH <sub>3</sub> -O); Δ CH <sub>2</sub> ножничные рядом с C-CH=CH <sub>2</sub>
1452 1438	δ (CH <sub>2</sub> ); σ <sub>с</sub> (CH <sub>3</sub> -O);
1388	σ <sub>с</sub> (CH <sub>3</sub> -O); σ <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) в димерном кольце
1300	γ <sub>w</sub> веерные; -COOH в димерах
1270 1260	ν <sub>ас</sub> (C-C-O); Q = ν(C-O); σCH <sub>2</sub> = γ <sub>t</sub> (CH <sub>2</sub> ) в дим. кольце
1190	γ <sub>r</sub> (CH <sub>2</sub> ) маятниковые; νC-C) + σ(CH) групп
1172	σ <sub>с</sub> в сложных эфирах (внутримолекулярное)
1150	ν(C-C) смешаны с деформ. колебаниями σCH
1063	То же
988 967	ν <sub>с</sub> (C-O-C) = γ <sub>r</sub> (CH <sub>3</sub> -O) + γ <sub>r</sub> (L-CH <sub>3</sub> ) + γ <sub>t</sub> в кольце; γ <sub>r</sub> (L-CH <sub>3</sub> ) смешаны с γ <sub>t</sub> в димерн. кольце;
749 638	γ <sub>r</sub> (CH <sub>2</sub> ) смешаны с ν(C-C) + σ (OCO) + ν(OCC) в димерных кольцах с COOH-группами

\* ρ, γ<sub>w</sub>; γ<sub>t</sub>; γ<sub>r</sub> – ножничное, веерное, крутильное и маятниковое колебание;  
Δ – деформационные колебания «скелета» цепи.

гранулы, поглощают ионы H<sup>+</sup> из раствора и переходят в недиссоциированную форму RCOOH. Гранула, таким образом, опять разделяется на две зоны (рис. 6в). В дальнейшем ионы H<sup>+</sup> диффундируют через внешнюю оболочку к границе раздела, замещают ионы металла, которые в свою очередь удаляются из гранулы катионита. Фактически этот процесс является взаимодиффузионным ионов гидроксония и металла через слой катионита в H-форме. Процессы (II) и (I) сопровождаются сжатием и набуханием соответственно (рис. 6в) и миграцией растворителя из фазы или в фазу сорбента. Оба эти процесса сопровождаются четкой границей, которая визуализируется под микроскопом. Косвенное подтверждение процессов I и II получило вычисление удлинения ковалентных связей  $r(A-H)$  как функции  $R(A...B)$  для связей  $R(O...O)$   $R(O...N)$ ;  $R(N...O)$ ;  $R(N...N)$  и  $R(CH_2...O)$  по данным ИК-спектроскопии (рис. 7). Каждая из кривых получена путем смещения кривой 1 (рис. 7) в гори-

зонтальном направлении в соответствии с поправкой на Ван-дер-Ваальсовы радиуса  $[R_{\text{экрб}}(O...O) = R_{\text{экрп}}(A...B) + 2r_{\nu}(O) - r_{\nu}(A) - r_{\nu}(B)]$ ; (2)  
 $[r_{\text{выч}}(A-H) = r_{\text{экрб}}(O-H) + r_c(A) - r_c(O)]$ ,  
где  $r_{\nu}$  Ван-дер-Ваальсов радиус,  $r_c$  – ковалентный радиус.

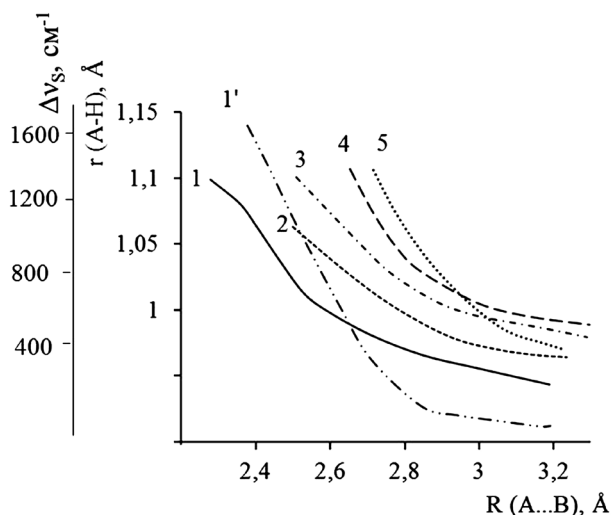
В вертикальном направлении это смещение учитывает поправку на ковалентные радиусы. С учетом процессов (2) получено уравнение для расчета  $R(CH_2...O)$ , исходя из значений смещения полосы Δν:

$$\Delta\nu^\circ \text{ для } R(CH_2...O) = 3200 \text{ см}^{-1};$$

$$\Delta\nu = 0.89 \cdot 10^5 (3.42 - R_{CH_2...O}).$$

Подобные взаимодействия с образованием H-связи между гидрофобными СН-группами и гидрофильными C=O; N-H; C≡N (в ацетиле); S-H были отмечены ранее [2, 4], что требует пояснения самого термина «гидрофобные взаимодействия – боящиеся воды». Термин «гидрофобные взаимодействия» был введен для описа-





**Рис. 7.** Вычисленные значения ковалентных связей  $r$  (A-H) как функции  $R$  (A...B) для ассоциатов: 1 –  $R(O...O)$ ; 2 –  $R(O...N)$ ; 3 –  $R(N...O)$ ; 4 –  $R(N...N)$ ; 5 –  $R(CH_2...O)$ . Кривые 1' отражают зависимость между  $R(O...O)$  и  $\Delta\nu_s$ .

ния совместного влияния взаимодействий Лондона (дисперсионные силы за счет мгновенных дипольных моментов в атомах); сил Ван-дер-Ваальса (ориентационный, индукционный эффекты и стерическое отталкивание); а также водородных связей на процессы, происходящие в водных растворах [1, 2, 8]. По своей природе эти взаимодействия не отличаются от остальных межмолекулярных (нековалентных) реакций, хотя в ряде случаев и характеризуются низкими изменениями энтальпии [1, 2, 4], рассчитываемой из значений  $\Delta\nu$  (кривая 1' на рис. 7). Символично, что ход кривых, отражающих зависимости для  $[R(O...O)-r(A-H)]$  и для  $[R(O...O)-\Delta\nu_s]$ , симбатен. Это отражает правильность подходов и расчетов, представленных выше.

### 3. Заключение

В данной статье представлены обзор и результаты по комплексному применению УФ-, ИК- и видимой спектроскопии, а также микроскопическому и микрофотографическому способам для исследования межмолекулярных взаимодействий и гидратационных свойств уксусной, стеариновой, олеиновой кислот и карбоксилсодержащих катионитов КБ-2 и КБ-4 в реакциях обмена  $R-COOH+NaOH \leftrightarrow R-COO^-Na^++H_2O$ . Рассчитаны энергия водородной связи ( $E_H$ ), энтальпии ( $\Delta H$ ), силовых постоянных Н-связи ( $K_H$ ) и ОН-связи ( $K_{OH}$ ), удлинение ковалентной связи ( $\Delta r_{OH}$ ) по данным ИК-спектроскопии для межмолекулярных взаимодействий карбоновых кислот в растворах. Предложен способ расчета длины

Н-связи и  $R_{CH_2...O}$  между донором ( $CH_2$ -группы) неполярных цепей жирных кислот и акцептором (О- в  $COOH$ -группах кислот) при образовании циклических структур в карбоновых кислотах.

Получены кривые набухания/сжатия гранул катионитов КБ-2 и КБ-4 с использованием микроскопического метода. Впервые описан механизм возникновения двух границ (оболочек) в гранулах карбоксильных катионитов при проведении реакции ионного обмена  $R-COOH+NaOH \leftrightarrow R-COO^-Na^++H_2O$ .

Установлено, что совместное применение УФ-, ИК-спектроскопии, спектроскопии в видимой области, микроскопического способа при исследовании межмолекулярных связей и гидратационных характеристик в растворах и полимерах наиболее эффективно.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

1. Тиноко И., Зауэр К., Вэнг Дж., Паглиси Дж. *Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках*. М.: Техносфера; 2005. 743 с.
2. Пиментел Д. К., Мак-Клеллан О. Л., Мак-Клеллан О. *Водородная связь*. М.: Мир; 1964. 462 с.
3. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. *Инфракрасная спектроскопия полимеров*. М.: Химия; 1976. 472 с.
4. Беккер Ю. *Спектроскопия*. М.: Техносфера; 2009. 526 с.
5. Цундель Г. *Гидратация и межмолекулярное взаимодействие*. М.: Мир; 1972. 404 с.
6. Углянская В. А., Чикин Г. А., Селеменев В. Ф., Завьялова Т. А. *Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов*. Воронеж: ВГУ; 1989. 208 с.
7. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. *Применение ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии в органической химии*. Учеб. пособие для вузов. М.: Высш. Школа; 1971. 248 с.
8. Селеменев В. Ф., Котова Д. Л., Орос Г. Ю., Хохлов В. Ю. Процессы пересыщения и способы выделения аминокислот на ионообменниках. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013;13(5): 623–633. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/sorpchrom/article/view/1684/1740>
9. Селеменев В. Ф., Хохлов В. Ю., Бобрешова О. В., Аристов И. В., Котова Д. Л. *Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот*. Воронеж. ВГУ; 2002. 300 с.

10. Бабков Л. М., Пучковская Г. А., Макаренко С. П., Гаврилко Т. А. *ИК-спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями*. Киев: Наукова думка; 1989. 160 с.

11. Селеменев В. Ф., Назарова А. А., Синяева Л. А., Зяблов А. Н., Попов В. Н. Процессы взаимодействия с участием высших карбоновых кислот. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013;13(3): 307–312. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/sorpchrom/article/view/1647/1702>

12. Мур Р., Флик Дж. Влияние концентрации воды на механические и реостатические свойства полиметилметакрилата. В кн.: *Вода в полимерах*. М.: Мир; 1984. с. 513–527.

13. Шамрицкая И. П., Матвеева М. В. Микрофотографический метод изучения кинетики набухания ионообменных смол. *Теория и практика сорбционных процессов*. Изд.: ВГУ; Воронеж. 1971. Т. 5. с. 61–64.

14. Броейр М., Бюра Е., Фуксон А. Изменение объема при связывании воды фибриллами волос. В кн.: *Вода в полимерах*. М.: Мир; 1984. с. 304–314.

15. Штыков С. Н. Люминесцентный анализ в организованных средах. В кн.: *Проблемы аналитической химии*. М.: Наука, 2015. Т. 19. с. 121–155.

16. Erdey-Grúz T. *Grundlagen der Struktur der Materie*. Leipzig: Teubner; 1967. 498 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-663-02531-3>

17. Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К. *Справочник биохимика*. М.: Мир; 1991. 543 с.

18. Морис П. *Поверхность и межфазные границы в окружающей среде. От наноуровня к глобальному масштабу*. М.: Бинوم. Лаборатория знаний; 2015. 540 с.

19. Беккер Ю. *Хроматография. Инструментальная аналитика: методы хроматографии и капиллярного электрофореза*. М.: Техносфера; 2009. 472 с.

20. Джатдоева А. А., Полимова А. М., Проскурнина Е. В., Проскурнин М. А., Владимиров Ю. А. Определение липидов и продуктов их окисления методом ИК-спектроскопии. *Журнал аналитической химии*. 2016, 71(6): 570–576. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0044450216060050>

21. Max J.-J., Chapados C. Infrared spectroscopy of aqueous carboxylic acids: Comparison between different acids and their salts. *J. Phys. Chem. A*. 2004;108: 3324–3337. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp036401t>

## Информация об авторах

Селеменев Владимир Федорович, д. х. н., профессор, профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [common@chem.vsu.ru](mailto:common@chem.vsu.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5061-2588>.

Рудаков Олег Борисович, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии материалов, Воронежский технический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [rudakov@vgasu.vrn.ru](mailto:rudakov@vgasu.vrn.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2527-2857>.

Мироненко Наталья Владимировна, к. х. н., ассистент кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [natashamir@yandex.ru](mailto:natashamir@yandex.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3049-6647>.

Карпов Сергей Иванович, к. х. н., доцент кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [karsiv@mail.ru](mailto:karsiv@mail.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8469-7236>.

Семенов Виктор Николаевич, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Российская Федерация; e-mail: [semenov@chem.vsu.ru](mailto:semenov@chem.vsu.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4247-5667>.

Беланова Наталья Анатольевна, к. х. н., ассистент кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [belanovana@mail.ru](mailto:belanovana@mail.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3869-7160>.

Синяева Лилия Александровна, к. х. н., ведущий инженер кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [liliya.sinyaevavsu@mail.ru](mailto:liliya.sinyaevavsu@mail.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7378-346X>.

Лукин Анатолий Николаевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Российская Федерация; e-mail: [ckp\\_49@mail.ru](mailto:ckp_49@mail.ru). ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6521-8009>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.