

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 66.081+577.175.122

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12954

Физико-химические аспекты взаимодействия индолил-3-уксусной кислоты с суперабсорбентом «Твердая вода»

Наталья Анатольевна Беланова, Владимир Федорович Селеменев[✉],
Сергей Иванович Карпов, Виктор Николаевич Семенов,
Петр Олегович Кушев, Анастасия Андреевна Головина

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, common@chem.vsu.ru[✉]

Аннотация. Индолил-3-уксусная кислота (ИУК) принадлежит к фитогормонам ряда ауксинов, которые регулируют рост и развитие растений. Активация обмена веществ ауксинами в растительных клетках (а, следовательно, повышение урожайности сельскохозяйственных культур) тесно связана с проблемами влагоудерживания в почве. Для успешного решения данной проблемы весьма перспективным является использование редкосшитого полимерного гидрофильного материала со свойствами суперабсорбента (под названием «Твердая вода»). Целью данного исследования явилось установление механизма взаимодействия индолил-3-уксусной кислоты с суперабсорбентом «Твердая вода».

Проведено исследование адсорбционного взаимодействия суперабсорбента «Твердая вода» с индолил-3-уксусной кислотой. Показано, что в водных и водно-спиртовых растворах индолил-3-уксусная кислота (ИУК) протонирует с образованием катионов, биполярных ионов и анионов. Представлены электронные спектры вышеуказанных ионных форм ИУК. Выбрана аналитическая длина волны $\lambda_{max}=279$ нм для определения концентрации ИУК в рабочих растворах.

Приведены условия синтеза суперабсорбента, способного поглощать воду, в соотношении 500 дм³ на 1 кг полимера; а также данные по наличию функциональных групп в сорбенте, которые способны вступать в реакции ионного обмена в виде катионов, цвиттер-ионов и анионов. Сорбцию индолил-3-уксусной кислоты изучали с использованием метода ограниченного объема при pH=5.2 (T=298 K). Рассмотрены варианты сорбционного поглощения цвиттер-иона ИУК[±] фрагментами матрицы суперабсорбента, имеющими в структуре «амидные + COOH»-группировки и «аминные + COOH» группировки. Установлено, что поглощение ИУК[±] данными фрагментами полимера является суммарным и может соответствовать закону распределения. Предложены вероятные механизмы взаимодействия ИУК[±] с функциональными группами суперабсорбента с образованием ассоциатов COO⁻...H₂O, H₂O...H-N⁺H₂, COO⁻...H₂O...H-N⁺H₂, H-OH...O=C-NH. Данные механизмы нашли подтверждение в результатах, полученных методом ИК-спектроскопии. Представлены термодинамические характеристики водородных связей в вышеприведенных ассоциатах «ИУК[±]-вода – сорбент».

Ключевые слова: индолил-3-уксусная кислота, редкосшитый полимерный материал, сорбция, ИК-спектроскопия.

Благодарности: работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023-2025 годы, проект FZGU-2023-0009.

Для цитирования: Беланова Н.А., Селеменев В.Ф., Карпов С.И., Семенов В.Н., Кушев П.О., Головина А.А. Физико-химические аспекты взаимодействия индолил-3-уксусной кислоты с суперабсорбентом «Твердая вода» // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 2. С. 146-159. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12954>

Original article

Physicochemical aspects of interaction of indolyl-3-acetic acid with superabsorbent «Solid Water»

Natalia A. Belanova, Vladimir F. Selemenov[✉], Sergey I. Karpov, Victor N. Semyonov, Petr O. Kushchev, Anastasia A. Golovina

Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, common@chem.vsu.ru[✉]

Annotation. Indolyl-3-acetic acid (IAA) belongs to the phytohormones of a number of auxins that regulate plant growth and development. The activation of auxin metabolism in plant cells (and, consequently, an increase in crop yields) is closely related to the problems of moisture retention in the soil. To successfully solve this problem, it is very promising to use a rare-crosslinked polymer hydrophilic material with superabsorbent properties (called "Solid Water"). The purpose of this study was to establish the mechanism of interaction of indolyl-3-acetic acid with the superabsorbent "Solid water".

The study of the adsorption interaction of the superabsorbent "Solid water" with indolyl-3-acetic acid was carried out. It has been shown that indolyl-3-acetic acid (IAA) protonates in aqueous and water-alcohol solutions to form cations, bipolar ions, and anions. The electronic spectra of the above-mentioned ionic forms of IAA are presented. An analytical wavelength of $\lambda_{max}=279$ nm was chosen to determine the concentration of IAA in working solutions.

The conditions for the synthesis of a superabsorbent capable of absorbing water in the ratio of 500 dm³ per 1 kg of polymer are given; as well as data on the presence of functional groups in the sorbent that are capable of entering into ion exchange reactions in the form of cations, zwitter ions and anions. The sorption of indolyl-3-acetic acid was studied using a limited volume method at pH=5.2 (T=298 K). The variants of sorption absorption of the zwitterion IAC[±] by fragments of the superabsorbent matrix having "amide + COOH" groups and "amine + COOH" groupings in the structure are considered. It has been established that the absorption of IAA[±] by these polymer fragments is cumulative and may correspond to the distribution law. Possible mechanisms of interaction of IAA[±] with the functional groups of the superabsorbent with the formation of associates of COO⁻...H₂O, H₂O...H-N⁺H₂, COO⁻...H₂O...H-N⁺H₂, H-OH...O=C-NH are proposed. These mechanisms have been confirmed in the results obtained by IR spectroscopy. The thermodynamic characteristics of hydrogen bonds in the above-mentioned "IUC[±]-water – sorbent" associates are presented.

Keywords: indolyl-3-acetic acid, rare-crosslinked polymer material, sorption, IR spectroscopy.

Acknowledgements: the work was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the state assignment for universities in the field of scientific activity for 2023-2025, project FZGU-2023-0009.

For citation: Belanova N.A., Selemenov V.F., Karpov S.I., Semyonov V.N., Kushchev P.O., Golovina A.A. Physicochemical aspects of interaction of indolyl-3-acetic acid with superabsorbent «Solid Water». *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2025. 25(2): 146-159. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12954>

Введение

Индолил-3-уксусная кислота (ИУК) принадлежит к фитогормонам ряда ауксинов, которые регулируют рост и развитие растений [1-2]. Основным (общепринятым) метаболическим предшественником биосинтеза ИУК является триптофан [1,3]. Метаболизм ИУК в тканях высших растений включает в себя образование ее связанных форм (конъюгатов) с аминокислотами, пептидами, сахарами, фермен-

тами [2, 4]. Следует отметить, что активация обмена веществ ауксинами в растительных клетках (а, следовательно, повышение урожайности сельскохозяйственных культур) тесно связана с проблемами влагоудерживания в почве. Для успешного решения данной проблемы весьма перспективным является использование редкосшитого полимерного гидрофильного материала со свойствами суперабсорбента (под названием «Твердая вода»), один килограмм которого способен по-

глощать до 500 дм³ воды [5, 6]. Суперабсорбент способен к влагопоглощению в щелочных, нейтральных и кислых средах. Наивысшими показателями по величине степени набухания и по влагопоглощению данный полимер обладает в щелочных средах, что делает перспективным использование его для влагоудерживания в выщелоченных почвах (в том числе в выщелоченных черноземах Воронежской области). Поэтому и ауксины, и суперабсорбент «Твердая вода» являются эффективными препаратами, ускоряющими рост сельскохозяйственных растений и повышающими их урожайность. Можно полагать, что перспективным будет использование в сельском хозяйстве комплексов (ассоциатов): «Твердая вода+ИУК». Однако, физико-химические характеристики ИУК, механизм ее взаимодействия с суперабсорбентом «Твердая вода» изучены недостаточно. Поэтому целью данного исследования явилось частичное восполнение данного пробела.

Экспериментальная часть

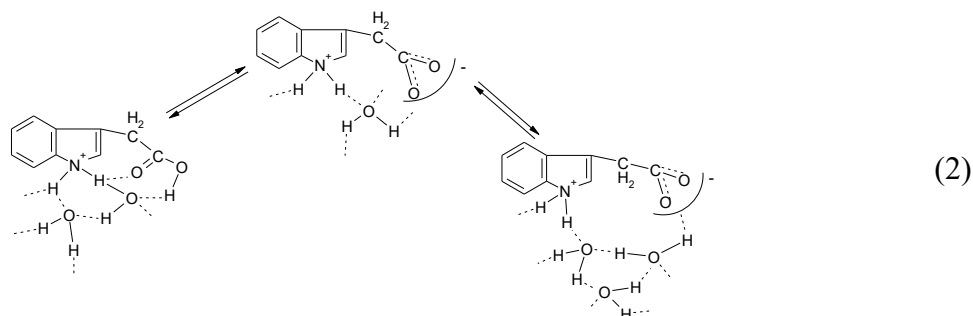
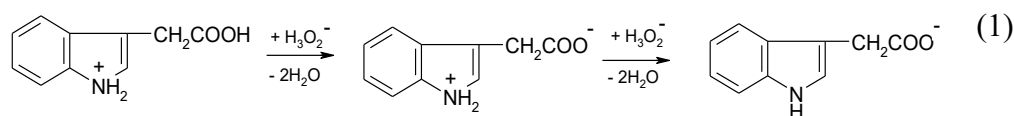
Спектральные характеристики ионов индолил-3-уксусной кислоты. Индолил-3-уксусная кислота (ИУК) способна вступать в реакции протолиза и находиться в растворах в виде катионов, биполярных ионов и анионов и (схема 1) [3]:

По теории Бренстеда обязательным условием протекания реакций, приведенных на схеме (1), является перенос протона. В данной реакции в протолизе

участвует гидратированный ион гидроксила $[H_3O_2]^+$. Один из возможных вариантов образования гидратированных структур ионов ИУК представлен на схеме (2), из которой следует, что наилучшие гидратационные характеристики свойственны анионам индолил-3-уксусной кислоты, а наименьшие – ее биполярным ионам [7]. При этом рК констант протолиза ИУК, рассчитанные в программе Marvin Sketch (<http://www.chemaxon.com>), равны $pK_{a(1)} = 3.64$ и $pK_{a(2)} = 6.71$ соответственно.

Распределение ионных форм индолил-3-уксусной кислоты в растворах в зависимости от pH среды приведено на рис. 1.

Исходя из данных, представленных на схемах (1) и (2) и на рис. 1 можно предположить, что ионные формы ИУК различным образом влияют на спектральные характеристики индолил-3-уксусной кислоты. Были получены спектральные характеристики ИУК (Shimadzu UV-1800 (Japan-USA) при pH=2.0; pH=5.8 и pH=10.7, где реагент находился в катионной, цвиттер-ионной и анионной формах соответственно. Приведенные на рис. 2 данные свидетельствуют о наличии ряда полос поглощения в УФ-области спектра для ионных форм ИУК. Полосы поглощения при $\lambda = 274-292$ нм проявляются в спектрах ИУК за счет $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов в ароматической системе индольного кольца с сопряженными кратными связями [3, 8]. Наличие полос при $\lambda = 220-225$ нм соответствует сопряжению кратной связи в группе C=C-N-H и неподеленной пары



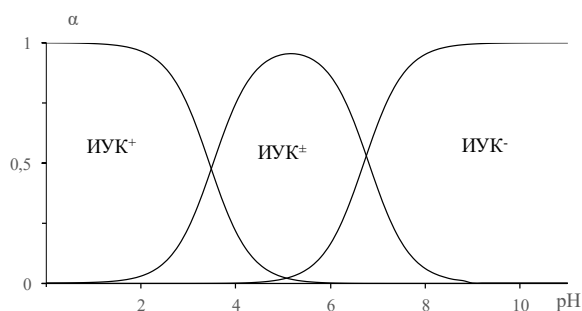


Рис. 1. Диаграмма равновесий в растворах индолил-3-уксусной кислоты в зависимости от pH среды (расчет в программе Marvin Scetch (<https://www.chemaxon.com>))
Fig. 1. Equilibrium diagram in indolyl-3-acetic acid solutions depending on the pH of the medium (calculated using the Marvin Sketch program (<https://www.chemaxon.com>))

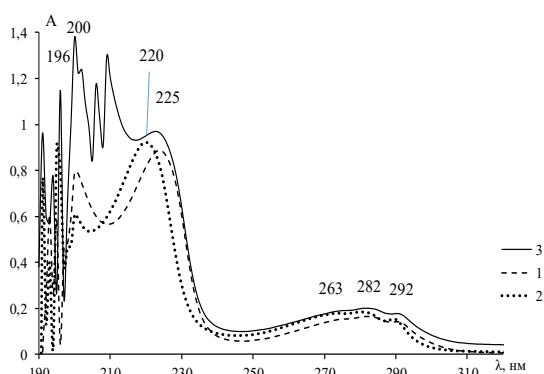


Рис. 2. УФ-спектры этанольного раствора, содержащего катионы (1); биполярные ионы (2) и анионы (3) β -индолилуксусной кислоты
Fig. 2. UV spectra of an ethanol solution containing cations (1); bipolar ions (2) and anions (3) of β -indolylacetic acid

электронов азота. Переходами $n \rightarrow \sigma^*$ в группах $>NH$ и в группах $>N^+H_2$ имидазольного кольца обусловлено наличие полос поглощения при $\lambda=200$ нм [3, 8-10].

Обращает на себя внимание наличие максимумов при 196-191 нм, проявляющиеся для всех ионных форм ИУК. Данная группа максимумов может быть вызвана особенностями строения имидазольных радикалов в индольных циклах. Для ненасыщенных соединений, содержащих гетероатомы с неподеленными электронными парами на n -уровне (в том числе имидазольным фрагментам), характерны электронные перестройки с переходом электрона с n -уровня на σ уровень [3, 8, 9]. Для такой перестройки требуется дополнительная энергия. Последующий за этим переход $\sigma \rightarrow \sigma^*$ и ведет к появлению в УФ-спектре четких полос при $\lambda=196-191$ нм. Наряду с этим данная

полоса м.б. отнесена к электронным переходам $n \rightarrow \sigma^*$ в $-O-$ карбоксильных групп [11]. Пока не находит корректного объяснения наличие максимумов поглощения при $\lambda=210$ нм и при $\lambda>208$ нм исключительно для анионной формы ИУК. Возможно, данный эффект вызван особенностями сольватационных структур анионов индолил-3-уксусной кислоты. Кроме того, данные полосы можно объяснить переходом $n \rightarrow \sigma^*$ в аминогруппах индольного цикла [12].

В нашем случае имеет место взаимное влияние нескольких хромофорных групп на электронные переходы в ионах ИУК, что будет менять характер спектра. Если расположение хромофорных групп близко друг к другу, то проявляется смещение в длинноволновую область спектра и повышение оптической плотности [3, 8] (табл. 1).

Таблица 1. Электронные переходы в хромофорных группах [8] и в структурах индолил-3-уксусной кислоты [3]

Table 1. Electronic transitions in chromophore groups [8] and in indolyl-3-acetic acid structures [3]

| Хромофоры | Переходы | λ , нм | λ , нм (ИУК) |
|---|---|----------------|----------------------|
| $>C=C<$ | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 285 | 274-292 |
| $>C=O$ или $>C=C<$ | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 250 | 220-225 |
| $>N^+H_2$ | $n \rightarrow \sigma^*$ | 170-215 | 210, 208 |
| $>N^+-$ или $>N^+<$ | $n \rightarrow \sigma^*$ | 195 | 200 |
| $>C-C<$ и $>C-H$ -O- в карбоксильных группах | $\sigma \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \sigma^*$ | 176 | 191-196 |

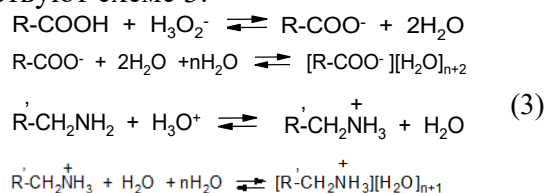
Для определения концентрации индолил-3-уксусной кислоты в рабочих растворах спектрофотометрическим методом в качестве аналитического сигнала использовалась полоса при $\lambda_{max}=279$ нм.

Физико-химические свойства суперабсорбента «Твердая вода». В данной работе в качестве объекта исследования использован гидрогель (суперабсорбент) на основе акриловой кислоты (Acros Organics, США) и акрилаида (Acros Organics, США), полученный методом радикальной сополимеризации [5, 6]. Для увеличения влагопоглощения и набухаемости акриловая кислота перед проведением синтеза нейтрализовывалась на 95% с использованием гидроксида калия. В качестве гидрофильной биodeградирующей добавки при получении гидрогеля использован крахмал (Вектон, Россия), количество полисахаридных звеньев в котором составляло 5%. Сшивающим агентом служил *N,N*-метилен-бис-акрилаид (Acros Organics, США), а инициатором – персульфат калия. Полученный гидрогель извлекали из реактора, сушили в токе воздуха при температуре 30-40°C. Высушенный гидрогель измельчали. Для проведения экспериментов использовали гранулы полимера размером $d \leq 1.2$ мм.

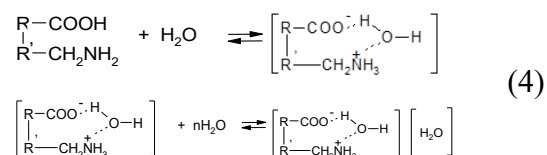
Учитывая условия синтеза гидрогеля и исходный набор мономеров, можно полагать о наличии в полимере карбоксильных, амино- и амидных групп [3, 5, 13] (рис. 3).

При этом, возможно как дальнейшее расположение $COOH$ -групп и аминогрупп

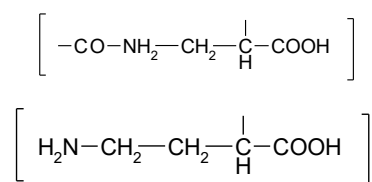
друг от друга, так и их контактное функционирование. В первом случае протолитические процессы в гидрогеле соответствуют схеме 3:



Во втором случае правомерно говорить о возможности образования биполярных ионов за счет реакций протолитизации (схема 4):



Исходя из того, что матрица суперабсорбента содержит карбоксильные, амидные и аминогруппы, полагаем возможность существования следующих фрагментов в сорбенте:



Влагопоглощающую способность суперабсорбента «Твердая вода» определяли следующим образом. Навески образца 0.2000 ± 0.0002 г последовательно помещали в 200 см^3 дистиллированной воды или в 0.1 М растворы HCl и NaOH. Образцы оставляли на 8 часов для достижения равновесия. Затем отделяли от жидкой фазы, помещали в сушильный

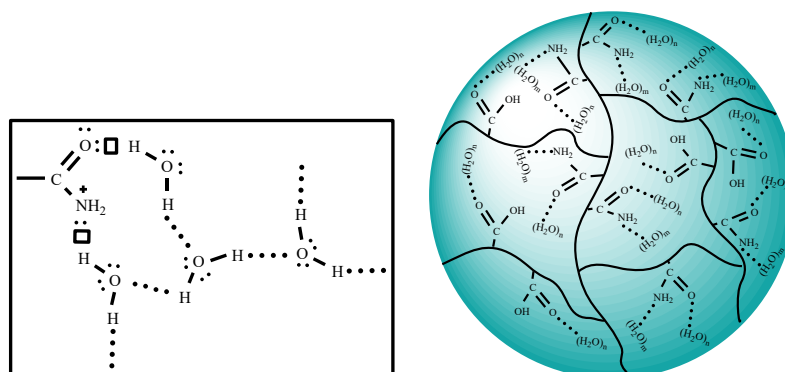


Рис. 3. Один из вариантов строения матрицы суперабсорбента «Твердая вода»
Fig. 3. One of the variants of the structure of the matrix of the superabsorbent "Solid water"

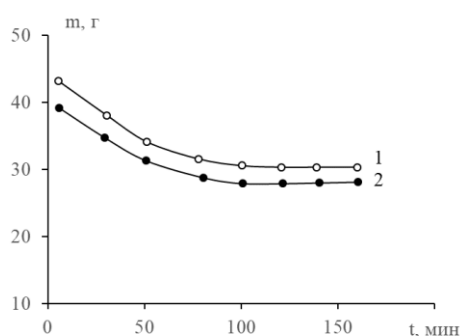


Рис. 4. Кривые потери массы суперабсорбента «Твердая вода» в кислотной (1) и в щелочной (2) средах
Fig. 4. Curves of mass loss of superabsorbent "Solid water" in acidic (1) and alkaline (2) media

шкаф и выдерживали при температуре 60°C. Образцы извлекали через каждые 15 минут и взвешивали. Эксперимент продолжали до достижения полимером постоянной массы и рассчитывали степень набухания по формуле 5:

$$\omega = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_0)} \cdot 100\% \quad (5)$$

где m_0 – масса пустого бюкса; m_1 – масса бюкса с сорбентом до высушивания; m_2 – масса бюкса с сорбентом после высушивания.

Данные по влагопоглощению (на основе дегидратации суперабсорбента) приведены на рис. 4.

Из рис. 4 следует, что наиболее интенсивная потеря влаги наблюдается в первые 80 минут. При этом общее влагопоглощение образцов суперабсорбента при $pH < 7.0$ составляет 348 см³ на 1 г полимера, а при $pH > 7.0$ – 340 см³ на 1 г поли-

мера. Емкость гидрогеля по аминогруппам равна 1.20 мг-экв/г, по карбоксильным группам – 3.04 мг-экв/г.

Взаимодействие индолил-3-уксусной кислоты с суперабсорбентом изучали с использованием ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр VERTEX 70v, Bruker, Германия) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) 225/Q Platinum. Образцы помещались на алмазный оптический элемент и регистрировались ИК-спектры в диапазоне 4000-400 см⁻¹ со спектральным разрешением 4 см⁻¹ и усреднением по 64 сканам.

Обсуждение результатов

Для изучения количественных характеристик поглощения ИУК суперабсорбентом использовали метод ограниченного объема. Равновесие в системе «супе-

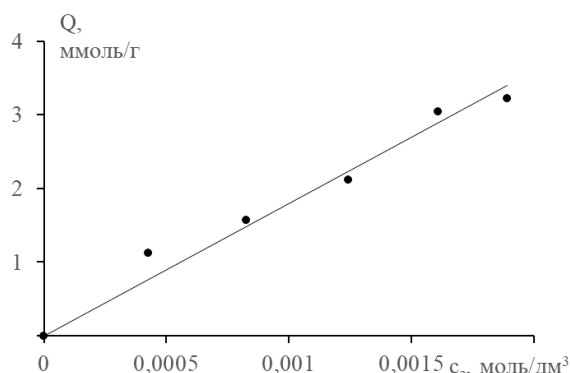


Рис. 5. Изотерма сорбции цвиттер-иона (ИУК[±]) суперабсорбентом «Твердая вода»
Fig. 5. Isotherm of sorption of zwitter ion (IUK[±]) by superabsorbent "Solid water"

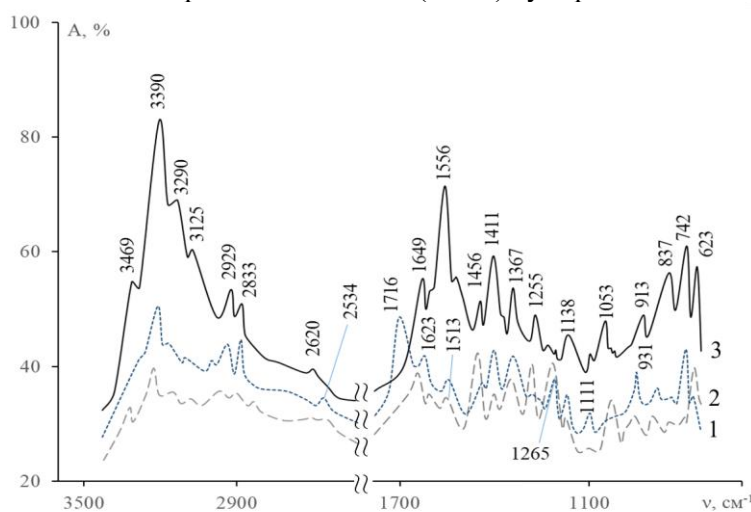


Рис. 6. ИК-спектры катиона (1), биполярного иона (2) и аниона (3) индолил-3-уксусной кислоты

Fig. 6. IR spectra of the cation (1), bipolar ion (2), and anion (3) of indolyl-3-acetic acid

рабсорбент-ИУК» исследовалось на основе анализа данных по сорбции индолил-3-уксусной кислоты в диапазоне ее концентраций 0.001-0.005 моль/дм³ при температуре 298 К (рис. 5) и при pH раствора, равным 5.2.

При рассмотрении данных результатов следует учитывать возможные протолитические процессы, происходящие в системе «сорбат-сорбент». Согласно схемам (1, 2) и рис. 1 индолил-3-уксусная кислота в рассматриваемой системе находится при pH=5.2 в виде цвиттер-иона. Данный факт подтверждается спектральными характеристиками в ИК-области для ионов ИУК различной зарядности (рис. 6).

Следует отметить, что представленные на рис. 6 данные, дополняют результаты исследований по ИК-спектрам, приведенные в литературных источниках [4, 8, 10] для систем, включающих катионы, биполярные ионы и анионы ИУК. Прежде всего следует отметить наличие интенсивных максимумов в области 3469-3125 см⁻¹ для анионов индолил-3-уксусной кислоты. Указанные максимумы характеризуют колебания -ОН в молекулах воды с ослабленными Н-связями (3469 см⁻¹), а также колебания νОН в H₂O с ненарушенной структурой (3390 см⁻¹); колебания νОН в ассоциатах [COO⋯H₂O⋯NH] (3292 см⁻¹) и колебания νОН в группировках [COO⋯H₂O] и в [COO⋯OH₂]

(3125 cm^{-1}). Заметим, что полосы поглощения 3390 и 3125 cm^{-1} являются совмещенными и характеризуют колебания -NH в пиррольном цикле [8-10, 13-14].

Полосы поглощения 2929 и 2833 cm^{-1} вызваны колебаниями ν_{as} в $\text{CH}_2(\text{CH})$ -группах и ν_{s} в $\text{CH}_2(\text{CH})$ -группах. Максимумы в области 2620 и 2534 cm^{-1} относятся к колебаниям ν_{OH} в ассоциатах - $\text{COOH} \cdots \text{OH}_2$ (или - COO^- - H_2O) и в группировках $\nu_{\text{NH}} \cdots \text{OH}_2$ пиррольного кольца. Максимум 1716 cm^{-1} характерный колебаниям ν_{s} C=O в недиссоциированных COOH -группах, проявляется только в катионной форме ИУК⁺ и отсутствует в ИК-спектрах цвиттер-иона и аниона ИУК. Пики 1649 cm^{-1} соответствуют колебаниям ν_{asCOO}^- и проявляется только в спектрах биполярных ионов и анионов ИУК [3, 7, 9, 10]. Данный пик, а также максимум при 1623 cm^{-1} в ИК-спектре ИУК, характерны колебаниям $\nu_{\text{asC=C}}$ в ароматических кольцах.

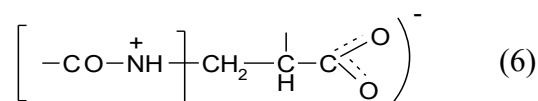
Наличие максимумов при 1556 и 1513 cm^{-1} характеризуют колебания ν_{s} COO^- -групп. Наряду с этим пик при 1513 cm^{-1} может принадлежать колебаниям пиррольного цикла.

Максимумы 1456 и 1411 cm^{-1} объясняются ножничными σCH_2 и маятниковыми γCH_2 колебаниям [3, 8, 13]. Пики при 1381-1367 cm^{-1} свидетельствуют о наличии вицинальных $[\text{CH} \cdots \text{O}-\text{C}]$ в ионах индолил-3-уксусной кислоты, а максимумы 1265-1255 cm^{-1} являются составными для крутильных τ $\text{CH}_2(\text{CH})$, веерных ω $\text{CH}_2(\text{CH})$ -групп и $\text{CH} \cdots \text{O}$ -связей [3, 9, 13]. Группа полос поглощения 1154-1138 cm^{-1} также характеризует веерные ω и крутильные τ колебания в ароматических циклах. Пики при 1111-913 cm^{-1} обусловлены как деформационными σ колебаниями OH в карбоксильных группах, а также веерными ω и крутильными τ колебаниями СН ароматического кольца. Полосы поглощения 837-623 cm^{-1} являются составными и объясняются маятниковыми τ колебаниями СН-групп бензольного цикла и веерными ω колебаниями

СН в $\text{CH} \cdots \text{OC}$ -группировках [3, 9]. Следовательно, при pH=5.2 растворы индолил-3-уксусной кислоты содержат преимущественно цвиттер-ионы (схема 2), которые участвуют в образовании ассоциатов $[\text{COO}^- \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{NH}]$; $[\text{COO}^- \cdots \text{H}_2\text{O}]$.

При сорбции цвиттер-иона суперabsorbent может (согласно схемам 3 и 4) функционировать в зависимости от pH среды как катионит, биполярный сорбент или анионообменник [3, 5, 7, 14]. Поэтому было рассчитано содержание ионных форм отдельных фрагментов в суперabsorbенте при различных pH (с использованием программы Marvin Sketch (<https://www.chemaxon.com>)), представленное на рис. 7.

Из рисунка следует, что при pH=5.2 фрагмент (1) находится в форме $[-\text{CO}-\text{NH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COOH}]$, а при pH<5 фрагменту будет соответствовать форма (6):



В этом случае при pH=5.2 фрагмент (1) функционирует подобно слабокислотному карбоксильному катиониту, в котором при pH > 4.49 амидная группа депротонируется и не имеет заряда [13-14].

Межфазное распределение для систем «ИУК-слабокислотный катионит» в данном контексте следует рассматривать как сорбцию исключительно цвиттерлитов ИУК[±] [14]:

$$K_p = \frac{\bar{C}_{\text{ИУК}^\pm}}{C_{\text{ИУК}^\pm}} = \frac{q_{\text{ИУК}^\pm}}{\bar{V} \cdot C_{\text{ИУК}^\pm}}, \quad (7)$$

где K_p – коэффициент (константа) распределения; $C_{\text{ИУК}^\pm}$, $\bar{C}_{\text{ИУК}^\pm}$ – концентрация индолил-3-уксусной кислоты в растворе и в фазе сорбента, $q_{\text{ИУК}^\pm}$ – количество сорбированного цвиттер-иона, в расчете на 1 cm^3 набухшего (или 1 г сухого) сорбента.

Одним из возможных вариантов взаимодействия цвиттер-иона ИУК[±] с функциональными группами суперabsorbента

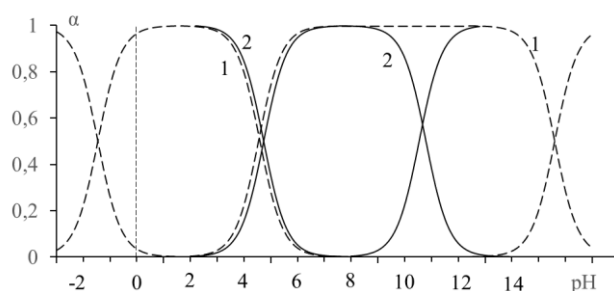


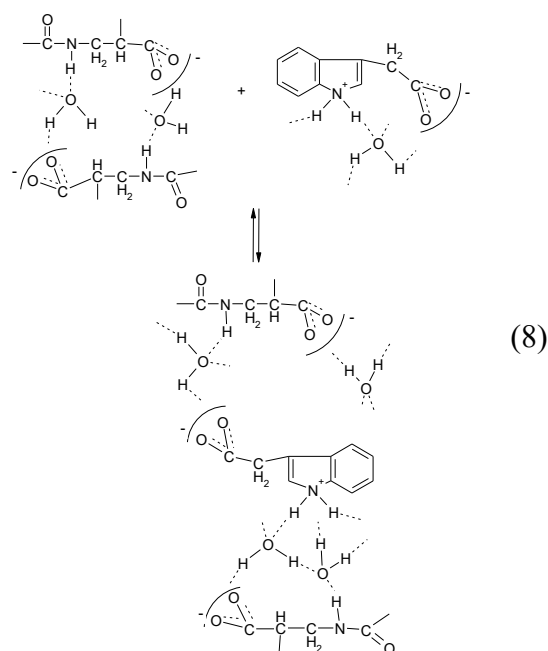
Рис. 7. Диаграммы ионных форм фрагментов $\left[-\text{CO}-\text{NH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{COOH} \right]$ (штриховая линия 1) и $\left[\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{COOH} \right]$ (сплошная линия 2) в суперабсорбенте «Твердая вода» при изменении величины pH раствора. Для фрагмента (1): $\text{pK}_a(\text{C}=\text{O}) = -1.44$; $\text{pK}_a(\text{COOH})=4.49$, $\text{pK}_a(\text{NH})=15.84$. Для фрагмента (2): $\text{pK}_a(\text{COOH}) = 4.58$; $\text{pK}_a(\text{NH}_2) = 10.21$

Fig. 7. Diagrams of the ionic shapes of fragments $\left[-\text{CO}-\text{NH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{COOH} \right]$ (dashed line 1) and $\left[\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{COOH} \right]$ (solid line 2) in the superabsorbent "Solid water" when the pH value of the solution changes. For fragment (1): $\text{pK}_a(\text{C}=\text{O}) = -1.44$; $\text{pK}_a(\text{COOH})=4.49$, $\text{pK}_a(\text{NH})=15.84$. For fragment (2): $\text{pK}_a(\text{COOH}) = 4.58$; $\text{pK}_a(\text{NH}_2) = 10.21$

в этом случае может быть процесс, представленный схемой (8).

Необходимо учитывать, что емкость суперабсорбента по аминогруппам равна 1.20 мг-экв/г (что определяется наличием NH_2 -групп рис. 7, схема 6). В то же время общая емкость полимера по COOH -группам равна 3.02 мг-экв/г. Эта емкость складывается из емкости 1.20 мг-экв/г по COOH , входящих в фрагмент (2) с аминной составляющей. Другая часть емкости по COOH -группам, равная 1.82 мг-экв/г принадлежит фрагменту (1) с амидными группировками и обеспечивает сорбцию ИУК $^{\pm}$ по схеме (8).

Следовательно, поглощение цвиттер-ионов индолил-3-уксусной кислоты суперабсорбентом, представленное на рис. 6 и рассчитанное по (6), является суммой двух составляющих. При этом коэффициент (константа) распределения K_p сорбата будет равен 1.90.



Поглощение биполярного иона ИУК $^{\pm}$ фрагментами (2) осуществляется при pH=5.2 в условиях, когда аминогруппы и COOH -группы составляют ионную (цвиттер-ионную) пару. Фактически имеем редкий случай сорбции цвиттер-иона из цвиттерионной фазы сорбента,

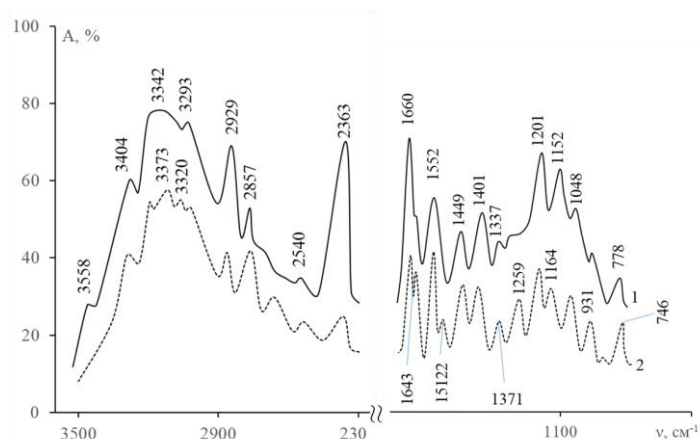
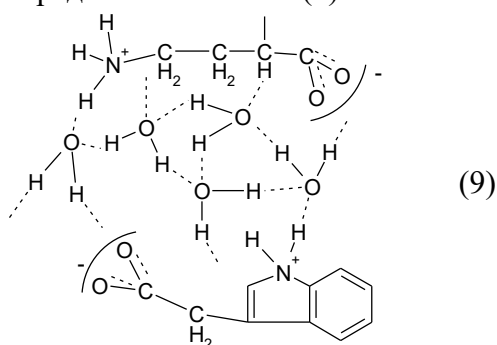


Рис. 8. ИК-спектры суперабсорбента «Твердая вода» исходного (1) и его образцов с добавками биполярного иона β -индолилуксусной кислоты (2)

Fig. 8. IR spectra of the superabsorbent "Solid water" of the initial (1) and its samples with additives of the bipolar ion β -indolylacetic acid (2)

которая (как представляется выше) составляет 1.20 мг-экв. Один из возможных вариантов такого взаимодействия может быть представлен схемой (9):



Предлагаемые варианты взаимодействия биполярных ионов индолил-3-уксусной кислоты с фрагментами (1) и (2) суперабсорбента нашли отражение в данных, полученных с использованием ИК-спектроскопии (рис. 8; табл. 2).

Прежде всего обращает внимание появление в ИК-спектре ассоциатов «суперабсорбент-ИУК[±]» новых полос поглощения при 3373 и 3320 см⁻¹, которые характеризуют валентные колебания ν_{OH} в ассоциатах «H₂O...N⁺H₂» и «H₂O...OH₂...OOC» (табл. 2) по сравнению с исходными компонентами. Наряду с этим, в ассоциатах сохраняются максимумы 3342, 3125, 2627, 1643, 1522, 931 см⁻¹, которые наблюдались только в одном из исходных (до контакта) компонентов, что

свидетельствует о возникновении водородных связей между соответствующими функциональными группами сорбата и сорбента с участием диполей воды (табл. 2). Особо следует отметить наличие в ассоциатах совмещенных пиков 1371 и 1259 см⁻¹, которые указывают как на присутствие COO⁻ групп и структур типа Амид III; так и на участие CH₂-групп (в полимерных цепочках) в образовании Н-связей CH...O. Участие в образовании водородных связей амидных, аминных, карбоксильных групп и H₂O подтверждается также смещением деформационных колебаний в области 1522, 1371, 1259 и 1052 см⁻¹ для ассоциатов (по сравнению с исходными веществами).

Для расчета параметров водородных связей между цвиттер-ионом ИУК[±] и функциональными группами суперабсорбента с учетом величин смещения максимумов в ИК-спектрах использовали формулы, представленные в табл. 3. Следует заметить, что в табл. 4 (с использованием данных в [9]) представлена возможность расчета энергетических параметров Н-связей CH₂...O.

Результаты расчета термодинамических характеристик ассоциатов «суперабсорбент-H₂O-ИУК[±]» (табл. 4) свидетельствуют о вариативности в прочности

Таблица 2. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах образцов суперабсорбента «Твердая вода» (ТВ) исходного и его образцов с добавками индолил-3-уксусной кислоты (ИУК[±])
Table 2. Assignment of absorption bands in the IR spectra of the samples of the superabsorbent "Solid water" (TV) initial and its samples with additives of indolyl-3-acetic acid (IAC[±])

| Исходн. сорбент | ИУК [±] | ТВ с ИУК [±] | Отнесение полос поглощения |
|-----------------|------------------|-----------------------|---|
| 3558 | 3469 | - | νOH^- с ослабленными Н-связями |
| 3404 | 3390 | 3404 | νOH^- в H_2O с ненарушен. структурой |
| - | - | 3373 | νOH^- в ассоциатах « $\text{HN}^+\text{H}\cdots\text{OH}_2$ » |
| 3342 | - | 3342 | νOH^- в ассоциатах « H_2O -амидогрупп.» |
| - | - | 3320 | νOH^- в ассоциатах « $\text{COO}^-\cdots\text{H}_2\text{O}$ » |
| 3293 | 3292 | 3293 | νOH^- в ассоциатах « $\text{N}^+\text{H}_3\cdots\text{OOC}$ » |
| - | 3125 | 3125 | νOH^- « $\text{COO}^-\cdots\text{H}_2\text{O}$ », $\nu\text{N-CH}$ в индол. циклах |
| 2927 | 2929 | 2929 | ν_{as} в CH_3 - и в CH_2 - группах |
| 2857 | 2839 | 2846 | ν_{s} в CH_3 - и в CH_2 -группах |
| - | 2620 | 2627 | νOH^- в ассоциатах с $\text{CH}_2\cdots\text{O}$; $\text{COO}^-\cdots\text{H}_2\text{O}$ |
| 2540 | 2534 | 2536 | $\nu\text{N}^+\text{H}_2$ в $\text{C-N}^+\text{H}_2$ и в O=C-NH -группах |
| 1660 | 1649 | 1658 | $\nu\text{C=O}$ в амидах (Амид I); $\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$ в амидо- |
| - | 1623 | 1643 | кислотах |
| 1552 | 1550 | 1561 | νNH в амидах (Амид II), $\nu_{\text{s}}\text{N}^+\text{H}_3$ в амидокис- |
| - | 1513 | 1522 | лотах |
| - | 1513 | 1522 | σ ножничные CH_2 , колеб. индольного кольца |
| 1449 | 1456 | 1463 | σ ножничные CH_2 , σCH_2 в $-\text{CH}_2\text{COOH}$ |
| 1337 | 1367 | 1371 | $\nu_{\text{s}} \text{COO}^-$, деформ. σCH_2 |
| 1201 | 1265 | 1259 | Колебания $\text{CH}\cdots\text{O}$, Амид III ($\nu_{\text{s}}\text{OCN} + \sigma\text{NH}$) |
| 1152 | 1138 | 1164 | γ_{ω} веерные, γ_{t} крутильные в бензольных кольцах |
| 1048 | 1111 | 1052 | Амид IV (CONH), γ_{t} крутильные в бензольных кольцах |
| - | 931 | 931 | σ_{s} ножничные CH , γ_{ω} веерные CH , σOH в COOH |
| 778 | 242 | 746 | σ_{s} ножничные CH , γ_{t} крутильные |

Таблица 3. Формулы для расчета параметров водородных связей по величинам смещения полос поглощения ($\Delta\nu$) в ИК-спектрах

Table 3. Formulas for calculating the parameters of hydrogen bonds by the values of the absorption band shift ($\Delta\nu$) in the IR spectra

| Параметр | Формула для расчета |
|---|---|
| Энергия связи (E_{H}), ккал/моль | $-\Delta\nu/\nu^{\circ}\text{OH} = E_{\text{H}} \cdot 1.6 \cdot 10^{-2}$ |
| Энтальпия Н-связи (ΔH), ккал/моль | $-\Delta H = 2.9 \Delta A^{1/2}$; $\Delta\nu = [\Delta A^{1/2}]^2 \cdot 80$ |
| Силовая постоянная Н-связи (K_{H}), см^{-2} | $K_{\text{H}} = (5.5 \pm 1.2) \cdot 10^4 \cdot E_{\text{H}}$ |
| Силовая постоянная ОН-связи (K_{OH}), см^{-2} | $-K_{\text{OH}} = 8.63 \cdot (5.5 \pm 1.2) \cdot 10^4 \cdot E_{\text{H}} - 12,879 \cdot 10^6$ |
| Длина Н-мостика, Å $R_{\text{OH}\cdots\text{O}}$ $R_{\text{OH}\cdots\text{N}}$ $R_{\text{NH}\cdots\text{O}}$ $R_{\text{NH}\cdots\text{N}}$ $R_{\text{CH}_2\cdots\text{O}}$ | $\Delta\nu = 4.4 \cdot 10^3 (2.84 - R_{\text{O}\cdots\text{O}})$ $\Delta\nu = 6.92 \cdot 10^2 (3.04 - R_{\text{O}\cdots\text{N}})$ $\Delta\nu = 5.48 \cdot 10^2 (3.21 - R_{\text{N}\cdots\text{O}})$ $\Delta\nu = 1.05 \cdot 10^3 (3.38 - R_{\text{N}\cdots\text{N}})$ $\Delta\nu = 0.89 \cdot 10^2 (3.42 - R_{\text{CH}_2\cdots\text{O}})$ |
| Удлинение ковалентной связи (Δr_{OH}), Å | $\Delta r_{\text{OH}} = 5.3 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta\nu$ |

ν_0 для $R_{\text{OH}\cdots\text{O}} = 3700 \text{ см}^{-1}$; ν_0 для $R_{\text{OH}\cdots\text{N}} = 3400 \text{ см}^{-1}$; ν_0 для $R_{\text{NH}\cdots\text{O}} = 3550 \text{ см}^{-1}$;
 ν_0 для $R_{\text{NH}\cdots\text{N}} = 3300 \text{ см}^{-1}$; ν_0 для $R_{\text{CH}_2\cdots\text{O}} = 3200 \text{ см}^{-1}$

Таблица 4. Параметры водородных связей в системе «суперабсорбент «Твердая вода» - биполярный ион индолил-3-уксусной кислоты («ТВ-ИУК»)

Table 4. Parameters of hydrogen bonds in the system "superabsorbent "Solid water" - bi-polar ion of indolyl-3-acetic acid ("TV-IUK")

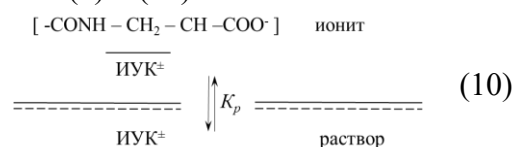
| $\nu_{OH}, \text{см}^{-1}$ | $\Delta\nu, \text{см}^{-1}$ | $E_H, \text{ккал/моль}$ | $E_{OH}, \text{ккал/моль}$ | $K_H \cdot 10^5, \text{см}^{-2}$ | $K_{OH} \cdot 10^6, \text{см}^{-2}$ | $\Delta r_{OH} \cdot 10^2, \text{\AA}$ |
|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|--|
| 3404 | 296 | 21.3 | 23.8 | 2.844 | 10.261 | 1.76 |
| 3373 | 327 | 23.2 | 24.5 | 3.086 | 10.196 | 1.70 |
| 3342 | 358 | 25.4 | 26.9 | 3.268 | 9.890 | 1.91 |
| 3320 | 380 | 27.2 | 27.2 | 3.581 | 9.787 | 2.03 |
| 3293 | 407 | 28.8 | 27.8 | 3.784 | 9.613 | 2.15 |
| 3125 | 575 | 41.6 | 34.0 | 4.006 | 7.256 | 3.04 |
| 2627 | 269 | 19.1 | 22.3 | 2.508 | 10.701 | 1.43 |
| 2536 | 1164 | 82.6 | 47.3 | 10.781 | 3.504 | 6.11 |
| $\nu_{OH}, \text{см}^{-1}$ | $\Delta\nu, \text{см}^{-1}$ | $R_{OH \cdots O}, \text{\AA}$ | $R_{OH \cdots N}, \text{\AA}$ | $R_{NH \cdots O}, \text{\AA}$ | $R_{NH \cdots N}, \text{\AA}$ | $R_{CH_2 \cdots O}, \text{\AA}$ |
| 3404 | 296 | 2.778 | 2.640 | - | - | - |
| 3373 | 327 | - | 2.764 | - | - | - |
| 3342 | 358 | - | - | 2.504 | - | - |
| 3320 | 380 | 2.762 | 2.516 | - | - | - |
| 3293 | 407 | - | 2.470 | - | - | - |
| 3125 | 575 | 2.261 | - | - | - | - |
| 2627 | 269 | - | - | - | - | 3.020 |
| 2536 | 1164 | 2.560 | - | - | - | - |

связей $R_{OH \cdots O}$ в группировках $H_2O \cdots H-OH$, $COO \cdots H_2O$, $H-OH \cdots O=C-NH$. Подобный эффект характерен и для ассоциатов $R_{OH \cdots N}$ в группировках $H_2O \cdots H-OH$, $H_2O \cdots H-N^+H_2$, $COO \cdots H_2O \cdots H-N^+H_2$. Наряду с этим наблюдается четкое отличие силовых постоянных (K_H) Н-связей; силовых постоянных (K_{OH}) ОН-связей в ассоциатах, а также вариаций в удлинении Δr_{OH} ковалентных связей.

Закключение

Проведено исследования адсорбционного взаимодействия суперабсорбента «Твердая вода» с индолил-3-уксусной кислотой. Показано, что в водных и водно-спиртовых растворах индолил-3-уксусная кислота (ИУК) протонирует с образованием катионов, биполярных ионов и анионов. Представлены электронные спектры вышеназванных ионных форм ИУК. Приведены условия синтеза суперабсорбента, способного поглощать воду, в соотношении 500 дм³ на 1 кг полимера; а также данные по наличию функци-

ональных групп в сорбенте, которые способны вступать в реакции ионного обмена в виде катионов, цвиттер-ионов и анионов. Рассмотрены варианты сорбционного поглощения цвиттер-иона ИУК[±] фрагментами матрицы суперабсорбента, имеющими в структуре «амидные + $COOH$ »-группировки и «аминные + $COOH$ » группировки. Установлено, что поглощение ИУК[±] данными фрагментами полимера является суммарным и может соответствовать закону распределения согласно схемам (7) и (10):



Предложены вероятные механизмы взаимодействия ИУК[±] с функциональными группами суперабсорбента с образованием ассоциатов $COO \cdots H_2O$, $H_2O \cdots H-N^+H_2$, $COO \cdots H_2O \cdots H-N^+H_2$, $H-OH \cdots O=C-NH$. Предложенные механизмы нашли подтверждение в данных, полученным методом ИК-спектроскопии.

Представлены термодинамические характеристики водородных связей в вышеприведенных ассоциатах «ИУК[±]-вода – сорбент».

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет из-

вестных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Patten C.L., Glick B.R. Bacterial biosynthesis of indole-3-acetic acid, *Canadian Journal of Microbiology*, 1996. 42(3): 207-220. [https://doi.org/ 10.1139/m96-032](https://doi.org/10.1139/m96-032).

2. Zhrebtsov N.A., Popova T.N., Artyukhov V.G. Biokhimiya. Voronezh, VGU, 2002, 696 p. (In Russ.)

3. Selemenev V.F., Semenov V.N., Eliseeva T.V., Karpov S.I., Belanova N.A. i dr. Fitogormony i superabsorbenty v ekologii i meditsine. Voronezh, Izd.-poligraf. tsentr «Nauchnaya kniga», 2024, 226 p. (In Russ.)

4. Kamnev A.A., Perfil'ev Yu.D. Fiziko-khimicheskie i ekologicheskie aspekty vzaimodeistviya indomil-3-uksusnoi kisloty s zhelezom, *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2. Khimiya*, 2000. 41(3): 205-210. (In Russ.)

5. Zenitseva A.V., Semenov V.N., Kuznetsov V.A., Kushchev P.O. Sintez i gidratatsionnye svoystva superabsorbenta «Tverdaya voda», *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2020. 22(1): 66-74. (In Russ.)

6. Kushchev P.O., Kuznetsov V.A., Selemenev V.F., Semenov V.N., Zenishcheva A.V., Lukin A.N. Vzaimodeistvie superabsorbenta «Tverdaya voda», modifitsirovannogo ionami tsinka i margantsa. V kn.

Nasledie M.S. Tsveta v trudakh voronezhskikh khimikov. T.2. Voronezh, Nauchnaya kniga, 2021, pp. 153-169. (In Russ.)

7. Selemenev V.F. Obmennye protsessy i mezhmolekulyarnye vzaimodeistviya v sisteme ionit-voda-aminokislota. Diss. dokt. khim. nauk. Voronezh, 1993, 591 p. (In Russ.)

8. Bekker Yu. Spektroskopiya. Moskva, Tekhnosfera, 2009, 528 p. (In Russ.)

9. Pimentell D., Mak-Klellan O. Vodorodnaya svyaz'. Moskva, Mir, 1964, 462 p. (In Russ.)

10. Kazitsyna L.A. Primenenie UF-, IK-, YaMR- i mass-spektroskopii v organicheskoi khimii. Moskva, Izdatel'stvo Moskovskogo universiteta, 1979, 236 p. (In Russ.)

11. Shtern Je., Timmons K. Jelektronnaya absorbcionnaya spektroskopija v organicheskoi khimii. Moskva, Mir, 1974, 296 p. (In Russ.)

12. Sverdlova O.V. Jelektronnye spektry v organicheskoi khimii. Leningrad, Himija, 1985, 248 p. (In Russ.)

13. Dekhant I., Dants R., Kimmer B., Shmol'ke R. Infrakrasnaya spektroskopija polimerov. Moskva, Khimiya, 1976, 471 p. (In Russ.)

14. Libinson G.S. Sorbtsiya organicheskikh soedinenii ionitami. Moskva, Meditsina, 1979, 184 p. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Н.А. Беланова – к.х.н.; доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

В.Ф. Селеменев – д.х.н., проф. каф. аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

С.И. Карпов – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

N.A. Belanova – PhD, assistant professor of Analytical Chemistry Department of Chemistry Faculty, Voronezh State University, Voronezh; Russia, e-mail: belanovana@mail.ru

V.F. Selemenev – DSci in chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: com-mon@chem.vsu.ru

S.I. Karpov – Professor, Dr. Sci, department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: karsiv@mail.ru



В.Н. Семенов – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Российская Федерация

П.О. Кущев – к.х.н., ассистент каф. высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет, Российская Федерация

А.А. Головина – студент фармацевтического факультета, Воронежский государственный университет, Российская Федерация

V.N. Semenov – Doctor of Chemistry, Full Professor, Head of the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: se-menov@chem.vsu.ru

P.O. Kushev – PhD in Chemistry, the assistant of the department of Polymer Science and Colloid Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: pe-ter.kushev@gmail.com

A.A. Golovina – student of the Faculty of Pharmacy, Voronezh State University, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 06.04.2025; одобрена после рецензирования 30.04.2025; принята к публикации 07.05.2025.

The article was submitted 06.04.2025; approved after reviewing 30.04.2025; accepted for publication 07.05.2025.