



УДК 541.64

## Взаимодействие суперабсорбента «Твердая вода» модифицированного ионами цинка и марганца с водой

©2020 Зенищева А.В., Семенов В.Н., Кузнецов В.А.,  
Кущев П.О., Лукин А.Н.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 25.03.2020 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2020.20/2784

Одной из обсуждаемых проблем в сельскохозяйственной отрасли являются природно-климатические погодные изменения, проявляющиеся в виде глобального потепления, которые приводят к расширению зон засушливых районов и изменению почв. Последствием этих процессов является возрастание риска развития земледелия в этих зонах. Традиционно применяемые методы орошения и внесения в почву минеральных удобрений и микроэлементов не всегда доступны и эффективны. Для экономической выгоды и интенсификации рассматривается возможность применения ранее синтезированного редкосшитого полимерного материала со свойствами суперабсорбента «Твердая вода» в качестве не только резервуаров для поддержания требуемого уровня влажности, но и внесения в почву необходимых микроэлементов.

В данной работе изучены гидратационные свойства образцов суперабсорбента «Твердая вода», модифицированного солями сернокислого цинка и сернокислого марганца (II). Целью исследований являлось уточнение и корректировка полученных ранее результатов по гидратации образцов сорбента «Твердая вода», а также установление влияния электролитов  $ZnSO_4$  и  $MnSO_4$  в качестве микроэлементов на поглощение воды суперабсорбентом. В результате эксперимента определена способность модифицированных образцов сорбента к влагопоглощению, а также предложен способ определения установления энергетических параметров водородных связей в системе суперабсорбент – вода. Для этого использована универсальная программа обработки спектров (УПОС) по данным ИК-спектроскопии. Предложен один из возможных вариантов образования гидроксокомплексов «вода – ион металла» в фазе модифицированного микроэлементами сорбента.

В ходе исследования показано, что наибольшая энергия водородных связей характерна для гидроксокомплексов с участием карбоксилатных или карбоксильных групп в матрице сорбента. Для увеличения количества воды, поглощаемой суперабсорбентом, необходимо использовать его в катионной или анионной форме. Впервые установлено образование монодентатных и бидентатных лигандов при взаимодействии суперабсорбента с ионами сульфата цинка в растворе. Выявлено, что более стойкие ассоциаты образуются ионами  $Zn^{2+}$  с  $COOH$ - и аминогруппами, по сравнению с ионами  $Mn^{2+}$ . Данные ИК-спектроскопии подтверждают, что влагопоглощение суперабсорбентом с  $ZnSO_4$  составляет  $490 \text{ дм}^3$  одним килограммом полимера, в то время как с  $MnSO_4$  всего  $390 \text{ дм}^3/\text{кг}$ .

**Ключевые слова:** суперабсорбент, гидратационные свойства, влагопоглощение, сернокислый цинк, сернокислый марганец, ИК-спектры.

### Введение

В работах [1-3] представлены результаты исследований по способам синтеза, влагопоглощающей способности и другим гидратационным свойствам полимерных суперабсорбентов «Твердая вода». Наилучшие результаты по влагопоглощению и набуханию были получены авторами [1-3] для  $O=C-NH-$  образцов «Твердая

вода», синтезированных на основе биodeградирующих полисахаридов (крахмала, хитозана, пектина), акриламида в метакриловой кислоте или N,N-метилден-бисакриламида и окислительно-восстановительной иницирующей системы  $H_2O_2 + Fe_2(SO_4)_3$  [1,3]. В этом случае взаимодействовать с водой будут как неионогенные группы (гидроксильные группы полисахаридных звеньев, амидные группы), так и ионы ( $-COO^-$ ;  $-N^+H_2$ ) (рис 1.) [3].

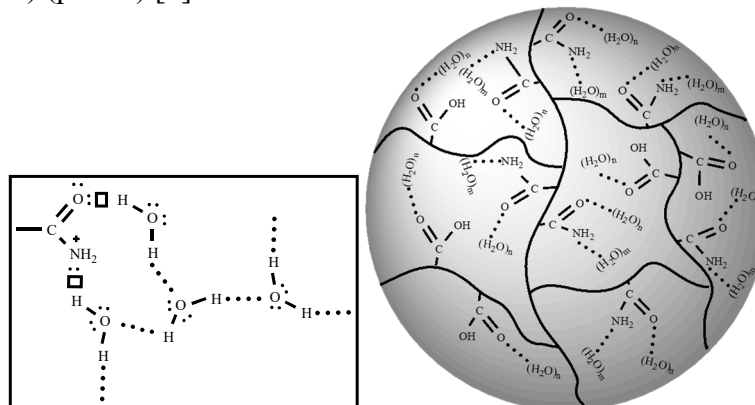


Рис. 1. Схема матрицы суперабсорбента «Твердая вода» [2,3].

Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах исходного редкосшитого полимера «Твердая вода», пектина и исходного полимера, модифицированного пектином, приведено в таблице 1.

Таблица 1. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах редкосшитого полимерного материала со свойствами суперабсорбента и пектина [3].

Исходный полимер	$\nu$ , $cm^{-1}$		Отнесение полос поглощения
	Пектин	Исходный полимер + пектин	
1	2	3	4
-	-	3587	$\nu_s NH_2$ свободная в амидах; $\nu_s OH_2 \cdots H_2O$ $\nu_s OH_2 \cdots H_2O$
-	3450	-	
-	3403	-	
3362	3346	-	$\nu_s NH_2$ связанная в первичных амидах; $\nu_s OH_2 \cdots O=C$ ассоц. в первичных амидах (Амид I), $\nu_s OH_2 \cdots O=C$ ассоц. с $COOH$ -группами
-	3318	3322	
3285	3261	3260	
3180	3185	3185	
2928	2941	2928	$\nu_{as} CH_2$ ; $\nu_s CH_2$ ;
2852	-	2853	
2322	2340	-	-OH в $COOH$ (связаная)
-	-	2189	
-	1735	1735	$\nu C=O$ в $COOH$
1641	-	1648	$\nu C-N$ и $\sigma_s NH$ в амидах (Амид II); $\nu_{as} H_2O$
1605	1617	1610	
-	1518	1464	
1406	1419	1406	Амид III; $\sigma$ -OH пиранозных колец;
1380	1371	-	
-	1330	1309	Верные $CH_2$ ; - $COOH$ в димерах;
1277	1238	1240	Маятниковые $\sigma_s CH$ , Имеющие в конце $-COOH$ ;
-	1146	1152	

1	2	3	4
1106	1102	1117	v <sub>s</sub> OH <sub>2</sub> в 6-членных циклах
-	1023	-	
962	962	979	
-	930	-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> – маятниковые
-	831	815	
-	-	750	Амид III; σ <sub>s</sub> СН в циклах
-	687	669	
-	617	-	
-	536	550	

Можно считать установленным, что в суперабсорбенте «Твердая вода» существенную роль в образовании короткоцепных фрагментов играют не только группы -COOH; -COO<sup>-</sup>; -OH – полисахаридных звеньев, но и амидные группировки. Подобный эффект для образования исходного полимера с пектином подтверждается наличием максимумов Амид I (3322, 3260, 3185 см<sup>-1</sup>), Амид II (1641, 1610, 1464 см<sup>-1</sup>), Амид III (750, 669, 550 см<sup>-1</sup>) [3,4,7,9]. Однако, влияние гидрофильных групп и амидных фрагментов на структуру воды будет в ряде случаев различно, что приводит как к разупорядочиванию Н-связей, так и к упрочнению их [5-12]. Подобные процессы приводят к появлению в ИК-спектрах слабозапрещенных, широких полос поглощения. Поэтому при исследованиях методом ИКС возникает необходимость в идентификации частично или полностью слившихся максимумов, что требует обработки полученных спектральных данных численными методами с применением компьютерных технологий. В нашем случае для обработки ИК-спектров была использована универсальная программа обработки спектров (УПОС) [13-17].

Разделение спектра F(x) на составляющие полосы проводили по методу дифференциальных моментов [17], который основан на совокупности нескольких операций [14,15]:

1. Вычитание крыльев соседних максимумов;
2. Инверсия интенсивности;
3. Разложение в ряд Тейлора полученной функции G(x);
4. характеристиками индивидуальных пиков, (называемых дифференциальными моментами) являются коэффициенты разложения в ряд A<sub>n,m</sub> (где n – порядок производной; m – номер полосы в спектре). Дифференциальные моменты определяют по уравнению (1):

$$A_{n,m} = \frac{A_{0,\bar{m}}}{n!} \cdot \frac{d^n}{dx^n} \cdot G_m(x), \quad (1)$$

где A<sub>0, $\bar{m}$</sub>  – нулевой дифференциальный момент; A<sub>0, $\bar{m}$</sub>  = F(B) <sub>$\bar{m}$</sub> . B <sub>$\bar{m}$</sub>  – точка, в которой первый дифференциальный A<sub>1, $\bar{m}$</sub>  = 0, т.е. максимум интенсивности [15,17]. Описание аналитического вида составляющих максимумов проводят путем использования обратного биквадратного трёхчлена, что позволяет не только разделить суммарные максимумы, но и сгладить шумы, проявляющиеся на экспериментальных кривых.

При первичной обработке проводится сглаживание [14,17]. Для серии спектров первоначально определяется количество полос в ИК-спектрах. Для этого каждый спектр обрабатывают отдельно в автоматическом режиме. Полученные данные второй производной анализируются вместе для всей изучаемой серии. Если минимум на графике второй производной, соответствующий некоторому пику [15], присутствует на всех графиках, то он считается достоверным. Присутствие минимума лишь на отдельных графиках характеризуется как шум [17]. Последующая обработка серии спектров включает получение параметров всех реально существующих пиков и их анализ [5-9]. (табл. 2). При неизменности параметров (положение, форма, ширина) во всей

серии находят и фиксируют их средние значения. Если один из параметров менялся, допускают, что зависимость его от состава системы должна быть гладкой [17]. Поэтому аппроксимируют эту зависимость плавной кривой и в дальнейших расчетах берут с нее значения параметров, чтобы избежать их случайного разброса. Заключительная обработка результатов включала варьирование в серии только интенсивности полос. Правильность полученных результатов контролируется как по средним квадратным отклонениям между экспериментальным и модельным спектрами, так и непосредственно по разности между этими спектрами, которая выводится на график вместе с экспериментальным и модельным спектрами и полученными индивидуально пиками [14,17]. Разность между экспериментальными и модельными спектрами не превышает 7%.

Таблица 2. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах исходного суперсорбента «Твердая вода» до его контакта с водой [4,8,12-17].

$\nu, \text{см}^{-1}$		$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	Колебания
Исходный сорбент	По программе УПОС		
-	3506	-	$\nu \text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}$ с 3 и 2 Н-связями (или $\text{H}\cdots\text{OH}_2$ )
3408	3408	0	$\nu \text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}$ с 4 Н-связями
3396	3396	0	$\nu \text{H}_2\text{O}\cdots\text{HOOC}$
3346	3371	-25	$\nu \text{HOH}\cdots\text{OOC}$ вблизи с NH
3290	3300	-11	$\nu_s \text{NH}$
3206	3195	11	Резонанс Ферми Амид I + Амид II с $\nu\text{NH}$
3089	3092	3	Резонанс Ферми Амид IIx2 с $\nu\text{NH}$
2937	2937	0	$\nu_{as} \text{CH}_2$
2840	2866	26	$\nu_s \text{CH}_2$
2648	2630	18	$\sigma -\text{COOH}\cdots\text{OH}_2$
2361	2350	11	$\nu_s$ Н-связи в димерах COOH-групп
1666	1666	0	$\nu_s$ Амид I $>\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}$
1556	1556	0	$\nu_s$ Амид II C-N и $\sigma_s \text{N}$ ; $\nu_{as} \text{H}_2\text{O}$
1449	1449	0	$\sigma_{II} \text{CH}_2$ ; вициальные амидные связи
1418	1401	17	$\sigma_{II} \text{CH}_2$ ; $>\text{C}=\text{O}$ – вициальный
1316	1319	-3	$\gamma_w \text{CH}_2$ с Амид III ( $\nu_s \text{OCN}$ с $\sigma \text{NH}$ )
1225	1229	-4	Амид III + $\gamma_w \text{CH}_2$
1160	1163	-3	$\nu \text{C-N}$ и $\gamma_t \text{CH}_2$
1124	1111	13	$\nu \text{C-C}$
1041	1042	-1	$\gamma_t \text{CH}_2$ ; $\sigma \text{CONH}$ (Амид IV)
835	837	-2	$\gamma_t \text{N-}$ или CO- вициальн. с $\text{CH}_2$
792	792	0	$\gamma_t \text{CH}_2$
752	764	-12	$\gamma_t \text{CH}_2$ ; Амид V
624	617	7	$\nu$ Амид VI ( $\sigma_0 \text{C}=\text{O}$ )
520	516	4	$\nu$ Амид VI

Для синтеза суперсорбента, обогащенного  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{MnSO}_4$ , применены два подхода. Первый из них состоял в насыщении микроэлементами предварительно высушенных и измельченных образцов базового полимерного материала из водных растворов соответствующих солей. После окончания сорбционного процесса образцы высушивают и используют в дальнейших физико-химических исследованиях. Соотношение сорбента по массе к раствору равнялось 1:10.

Второй подход заключался во введении водного раствора электролита в предполимеризационную систему как иницирующей части процесса радикальной поли-

меризации или как инертного компонента в процессе синтеза полимера. В случае участия ионов переходных металлов как инициаторов полимеризации процесс осуществляют при температуре 30-40°C; а в случае использования указанных ионов как инертных компонентов процесс ведут при 70°C.

Целью исследований (с учетом вышесказанного) являлось уточнение и корректировка полученных ранее результатов по гидратации образцов сорбента «Твердая вода» [1-3], а также установление влияния электролитов ZnSO<sub>4</sub> и MnSO<sub>4</sub> в качестве микроэлементов на поглощение воды суперабсорбентом.

## Эксперимент

При постановке и проведении эксперимента были учтены как особенности строения сорбента «Твердая вода» (рис. 1), так и предложены методические приемы, которые являются общепринятыми при определении физико-химических характеристик ионообменников [8,11,12,17]. Первым сакральным из таких подходов является проведение отмывки сорбента от примесей мономеров, не вступивших в реакцию полимеризации, а также от ионов-инициаторов этого процесса. Подобная операция именуется как кондиционирование. Необходимыми объектами исследования являются не только синтезированный сорбент, но и контактировавший с ним растворитель (вода).

Подготовку образцов для исследования проводили по методике [8]. ИК-спектроскопическое исследование порошкообразных образцов, закрепленных держателем на чувствительной поверхности призмы, проводили на ИК-спектрометре с Фурье-преобразователем Bruker Vertex 70 на одноходовой приставке НПВО «Platina». На рис. 2 и 3 приведены ИК-спектры исходного суперабсорбента и после его набухания в воде. Сплошной кривой обозначены экспериментальные результаты, штриховой линией расчеты УПОС. (А, % - оптическая плотность).

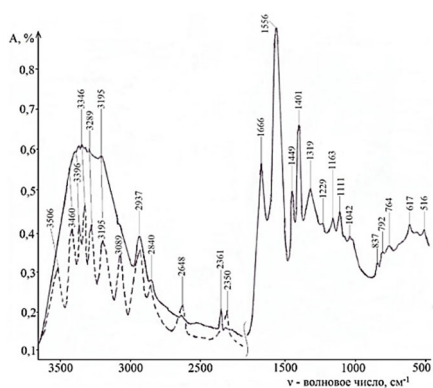


Рис. 2. ИК-спектры исходного (сухого) суперабсорбента «Твердая вода» до контакта с водой.

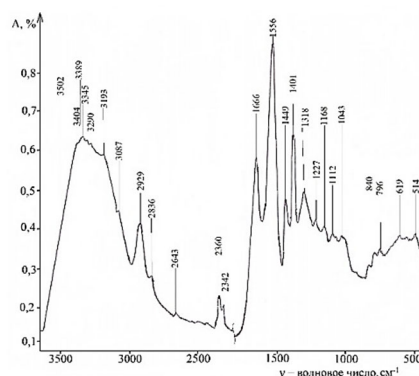
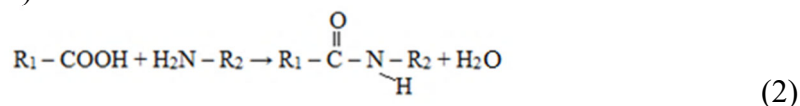


Рис. 3. ИК-спектры сорбента «Твердая вода» после набухания в дистиллированной воде.

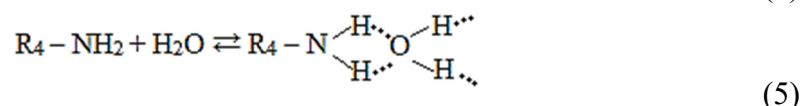
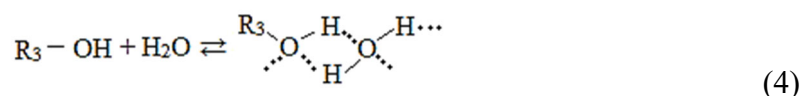
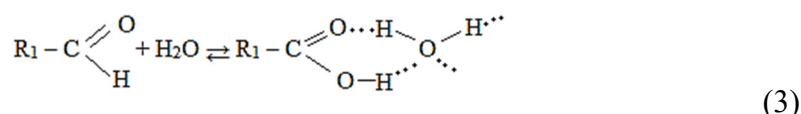
Отнесение максимумов поглощения с учетом обработки спектров по универсальной программе обработки спектров представлено в таблице 2.

Следует отметить идентичность ИК-спектров образцов сорбента «Твердая вода» до контакта и последующего набухания в воде. Подобный артефакт отмечается впервые для суперабсорбента и он может быть вызван образованием воды в процессе полимеризации (уравнение 2):



где R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> – радикалы акриловой кислоты и N,N-метилден-бис-акриламида соответственно.

Последующее закрепление воды в сорбенте происходит за счет образования гидроксокомплексов с полярными группами (уравнение 3-5):



где R<sub>3</sub> и R<sub>4</sub> – радикалы полисахаридов и акриламида соответственно.

В связи с тем, что кондиционирование сорбента проводилось в статике, этот процесс продолжается до установления равновесия в системе суперсорбент – вода. В результате при равновесии часть примесей должна диффундировать в растворитель [11,12,17]. Данные рисунка 4 и таблицы 3 свидетельствуют о том, что в дистиллят из сорбента переходит часть веществ – структурообразующих матрицу «Твердой воды». Прежде всего, это наличие полос поглощения в области 3500-3300 см<sup>-1</sup>, пика 1642 см<sup>-1</sup> и пиков 1667 и 1556 см<sup>-1</sup>, проявляющихся в исходном суперсорбенте (рис. 2,3).

Кроме того, в ИК-спектрах растворителя после контакта с суперсорбентом присутствует группа максимумов, характерных полиамамидам: Амид I и Амид II (3200, 3089 см<sup>-1</sup>); Амид III и Амид IV (1320, 1229, 1042 см<sup>-1</sup>); Амид V и Амид VI (772, 617, 516 см<sup>-1</sup>) [4,12]. Таким образом процессы кондиционирования и равновесные процессы в системе сорбент – растворитель оказались совмещенными в одном цикле. Необходимо подчеркнуть, что сорбент в рассматриваемом случае проявляет свойства цвиттерлита из-за наличия кислотных –COOH-групп и основных –NH<sub>2</sub>-групп в каркасе полимера [8,11,12,17] (уравнение 6):

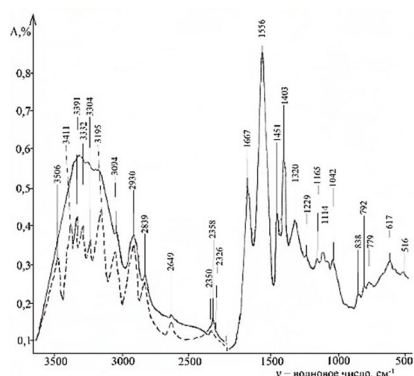
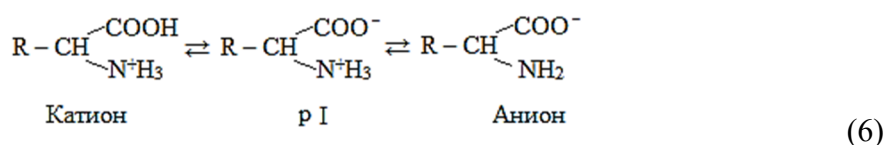


Рис. 4. ИК-спектры дистиллята воды после взаимодействия с исходным (сухим) суперсорбентом «Твердая вода».

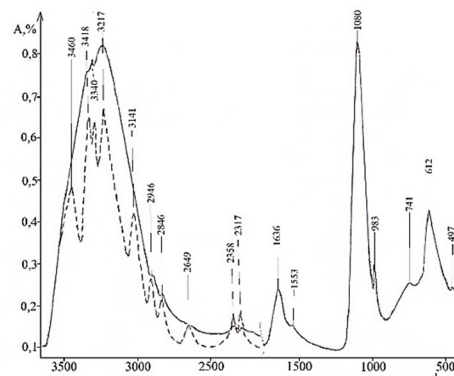


Рис. 5. ИК-спектры исходного (сухого) суперсорбента с ионами сульфата цинка в растворе.

Таблица 3. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах дистиллята воды после контакта с сухим исходным сорбентом «Твердая вода».

v, см <sup>-1</sup>		Δv, см <sup>-1</sup>	Колебания
Эксперимент	По программе УПОС		
-	3506	-	ν H <sub>2</sub> O... H <sub>2</sub> O с 3 и 2 Н-связями (или NH...OH <sub>2</sub> )
3411	3411	0	ν H <sub>2</sub> O... H <sub>2</sub> O с 4 Н-связями
3391	3391	0	ν H <sub>2</sub> O... HOOC
3332	3369	-37	ν HOH... OOC вблизи с NH
3292	3304	-12	ν <sub>s</sub> NH
3195	3195	0	Резонанс Ферми Амид I + Амид II с νNH
3094	3094		Резонанс Ферми Амид IIx2 с νNH
2930	2930	0	ν <sub>as</sub> CH <sub>2</sub>
2839	2839	0	ν <sub>s</sub> CH <sub>2</sub>
2649	2649	0	σ -COOH...OH <sub>2</sub>
2358	2350	8	ν <sub>s</sub> Н-связи в димерах COOH-групп
1667	1667	0	ν <sub>s</sub> Амид I >C=O... H <sub>2</sub> O
1556	1556	0	ν <sub>s</sub> Амид II C-N и σ <sub>s</sub> N; ν <sub>as</sub> H <sub>2</sub> O
1451	1451	0	σ <sub>II</sub> CH <sub>2</sub> ; вициальные амидные связи
1403	1401	-2	σ <sub>II</sub> CH <sub>2</sub> ; >C=O – вициальный
1320	1320	0	γ <sub>w</sub> CH <sub>2</sub> с Амид III (ν <sub>s</sub> OCN с σ NH)
1229	1229	0	Амид III + γ <sub>w</sub> CH <sub>2</sub>
1165	1165	0	ν C-N и γ <sub>t</sub> CH <sub>2</sub>
1114	1114	0	ν C-C
1042	1042	0	γ <sub>t</sub> CH <sub>2</sub> ; σ CONH (Амид IV)
838	838	0	γ <sub>r</sub> N- или CO- вициальн. с CH <sub>2</sub>
792	792	0	γ <sub>r</sub> CH <sub>2</sub>
779	779	0	γ <sub>r</sub> CH <sub>2</sub> ; Амид V
617	617	0	ν Амид VI (σ <sub>0</sub> C=O)
516	516	0	ν Амид VI

Полагая, что наличие в фазе суперсорбента карбоксильных, карбоксилатных, спиртовых и аминогрупп сопровождается образованием различных по прочности гидратных структур, можно охарактеризовать их проявление энергетическими величинами (энтальпия, силовые постоянные Н- и ОН-связей, энергия, удлинение ковалентной связи, длины водородных мостиков) по формулам, приведенным в таблице 4. При этом расчеты энергетических параметров водородных связей учитывали, как экспериментальное, так и определенное по программе УПОС смещение полос поглощения в ИК-спектрах.

Таблица 4. Формулы для расчета параметров водородного мостика по величинам смещения в ИК-спектрах образцов суперсорбента «Твердая вода» [5-12,16,17].

Параметр	Символ	Ед.измерения	Формула для расчета
1	2	3	4
Энергия Н-связи	E <sub>H</sub>	кДж/моль	-Δv/v <sup>0</sup> <sub>ОН</sub> = E <sub>H</sub> · 1.6 · 10 <sup>-2</sup>
Энтальпия	ΔH	кДж/моль	-ΔH = 2.9 ΔA <sup>1/2</sup> Δv = [ΔA <sup>1/2</sup> ] <sup>2</sup> · 80
Силовая постоянная Н-связи	K <sub>H</sub>	см <sup>-2</sup>	K <sub>H</sub> = (5.5 ± 1.2) · 10 <sup>4</sup> · E <sub>H</sub>
Силовая постоянная ОН-связи	K <sub>ОН</sub>	кДж/моль	-K <sub>ОН</sub> = 8.63 · (5.5 ± 1.2) · 10 <sup>4</sup> · E <sub>H</sub> - 12.879 · 10 <sup>6</sup>

1	2	3	4
Длина водородного мостика	$R_{OH \cdots O}$	Å	$\Delta\nu = 4.4 \cdot 10^3 (2.84 - R_{O \cdots O})$
	$R_{OH \cdots N}$	Å	$\Delta\nu = 6.92 \cdot 10^2 (3.04 - R_{O \cdots N})$
	$R_{NH \cdots O}$	Å	$\Delta\nu = 5.48 \cdot 10^2 (3.21 - R_{N \cdots O})$
	$R_{NH \cdots N}$	Å	$\Delta\nu = 1.05 \cdot 10^3 (3.38 - R_{N \cdots N})$
Удлинение ковалентной связи	$\Delta r_{OH}$	Å	$\Delta r_{OH} = 5.3 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta\nu$

$\nu_0$  для  $R_{OH \cdots O} = 3700 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_0$  для  $R_{OH \cdots N} = 3400 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_0$  для  $R_{NH \cdots O} = 3550 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_0$  для  $R_{NH \cdots N} = 3300 \text{ см}^{-1}$ .

Данные таблицы 5 свидетельствуют о больших сдвигах частоты в коротковолновую область при образовании Н-связей (до  $2600\text{-}2300 \text{ см}^{-1}$ ), что соответствует большой прочности гидратных комплексов в фазе исходного суперсорбента. Анализ полученных термодинамических величин (рис. 2-4, табл. 5) показывает, что смещение  $\Delta\nu$  ОН зависит от природы донора и акцептора протона, расстояния R между ними, длины ковалентных связей –ОН и –NH, растяжения-сжатия Н-связи. Наибольшая энергия водородных связей характерна для гидроксикомплексов с участием карбоксилатных или карбоксильных групп в матрице сорбента. Известно, что присутствие в любой системе биполярных ионов приводит к наименьшей (по сравнению с катионной и анионной формами) гидратации. Поэтому для увеличения количества воды, поглощаемой суперсорбентом, необходимо использовать его в катионной или анионной форме. Для этого были использованы микродобавки солей  $ZnSO_4$  и  $MnSO_4$  в контактирующий с сорбентом растворитель.

Данные ИК-спектров (рис. 5, 6) свидетельствует о значительном увеличении количества поглощённой воды и сухим сорбентом (с  $ZnSO_4$ ) и влажным сорбентом (с  $ZnSO_4$ ). Доминирующими в ИКС образцов сухого полимера (модифицированного  $ZnSO_4$ ) после их увлажнения являются полосы при  $3217 \text{ см}^{-1}$  (резонанс Ферми Амид I + Амид II с  $\nu$  NH) и  $1080 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu$  C-N<sup>+</sup>, бидентатный лиганд  $SO_4^{2-}$  C<sub>2v</sub>) [4,18].

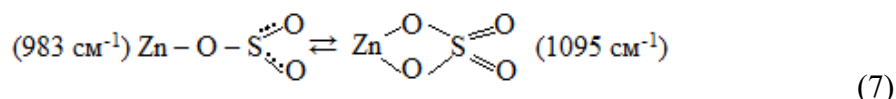
Таблица 5. Энергетические параметры водородных связей в системе суперсорбент «Твердая вода» - H<sub>2</sub>O по данным ИК-спектроскопии.

$\frac{\nu \text{ исх}}{\nu \text{ УПОС}}$ см <sup>-1</sup>	$\frac{\nu \text{ наб}}{\nu \text{ УПОС}}$ см <sup>-1</sup>	$\frac{\Delta\nu^\circ \text{ исх}}{\Delta\nu \text{ УПОС}}$ см <sup>-1</sup>	$\frac{E \text{ эксп}}{E \text{ УПОС}}$ кДж/ моль	$\frac{\Delta H \text{ эксп}}{\Delta H \text{ УПОС}}$ кДж/ моль	$\frac{K_H \text{ эксп}}{K_H \text{ УПОС}}$ см <sup>-2</sup> ·10 <sup>5</sup>	$\frac{K_{OH} \text{ эксп}}{K_{OH} \text{ УПОС}}$ см <sup>-2</sup> ·10 <sup>5</sup>	$\frac{R_{O \cdots O} \text{ эксп}}{R_{O \cdots O} \text{ УПОС}}$ $\frac{R_{NH \cdots O} \text{ эксп}}{R_{NH \cdots O} \text{ УПОС}}$ $\frac{R_{OH \cdots N} \text{ эксп}}{R_{OH \cdots N} \text{ УПОС}}$ $\frac{R_{NH \cdots N} \text{ эксп}}{R_{NH \cdots N} \text{ УПОС}}$ Å	$\Delta r_{OH}$ , Å·10 <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\frac{3506}{3506}$	$\frac{3506}{3506}$	$\frac{194}{194}$	15.0	19.1	1.890	11.024	3.12	1.01
$\frac{3420}{3408}$	$\frac{3420}{3411}$	$\frac{280}{292}$	$\frac{19.9}{20.6}$	$\frac{22.7}{23.0}$	$\frac{2.633}{2.906}$	$\frac{11.599}{11,306}$	$\frac{2.93}{2.93}$	$\frac{1.48}{1.40}$
$\frac{3396}{3390}$	$\frac{3396}{3391}$	$\frac{304}{310}$	$\frac{21.8}{21.6}$	$\frac{23.7}{23.9}$	$\frac{2.869}{2.873}$	$\frac{10.400}{10.463}$	$\frac{2.90}{2.91}$	$\frac{1.62}{1.64}$
$\frac{3346}{3371}$	$\frac{3346}{3292}$	$\frac{354}{320}$	$\frac{25.2}{22.7}$	$\frac{25.6}{24.4}$	$\frac{3.303}{2.980}$	$\frac{10.017}{10.318}$	$\frac{2.89}{2.91}$	$\frac{1.92}{1.70}$



$\frac{3289}{3300}$	$\frac{3292}{3300}$	$\frac{264}{250}$	$\frac{19.0}{18.8}$	$\frac{21,9}{22,3}$	$\frac{2.490}{2.341}$	$\frac{10.850}{10.612}$	$\frac{2.73}{2.73}$	$\frac{1.42}{1.22}$
$\frac{3195}{3206}$	$\frac{3195}{3200}$	$\frac{211}{208}$	$\frac{25.2}{24.9}$	$\frac{24.6}{25.3}$	$\frac{3.088}{3.131}$	$\frac{9.955}{10.203}$	$\frac{2.72}{2.72}$	$\frac{1.92}{1.80}$
$\frac{3089}{3092}$	$\frac{\nu \text{ наб}}{3092}$	$\frac{211}{208}$	$\frac{15.1}{14.3}$	$\frac{18.9}{18.0}$	$\frac{2.006}{1.981}$	$\frac{11.126}{12.305}$	$\frac{2.71}{2.71}$	$\frac{1.21}{1.69}$
$\frac{2648}{2630}$	$\frac{\nu \text{ наб}}{2649}$	$\frac{1052}{1080}$	$\frac{73.9}{77.1}$	$\frac{43.5}{44.9}$	$\frac{9.876}{9.992}$	$\frac{4.373}{4.170}$	$\frac{2.68}{2.73}$	$\frac{5.60}{5.72}$
$\frac{2361}{2350}$	$\frac{\nu \text{ наб}}{2350}$	$\frac{1339}{1350}$	$\frac{92.6}{93.4}$	$\frac{51.7}{53.0}$	$\frac{12.590}{13.009}$	$\frac{2.351}{2.284}$	$\frac{2.59}{2.61}$	$\frac{6.08}{5.94}$

Особо необходимо отметить наличие максимумов при 1095, 983 и 612  $\text{см}^{-1}$  (монодентатные лиганды  $\text{SO}_4^{2-}$   $\nu_1\text{SO}$  в комплексах с  $\text{Zn}^{2+}$ ) (схема 7).



Подобный эффект установлен впервые и он не является характерным для образцов сорбента, контактировавшего в набухшем состоянии с раствором  $\text{ZnSO}_4$  (рис. 6). При этом для вышеуказанных образцов доминирующим являются максимумы 3206  $\text{см}^{-1}$  (резонанс Ферми Амид II с  $\nu \text{NH}$ ) и 1548  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_s$  Амид II C-N и  $\sigma_s \cdot \text{N}$ ) [4]. Эти особенности свидетельствуют о наличии комплексов  $\text{Zn}^{2+}$  с лигандами различного состава [9,18]. Набухаемость образцов суперсорбента, обогащенных  $\text{ZnSO}_4$ , достигает 490  $\text{дм}^3$  на 1 кг полимера.

Обработка ИК-спектров по программе УПОС позволила установить образование в фазе суперсорбента комплексов с  $\text{Zn}^{2+}$  различного состава и амидных группировок Амид I, Амид II, Амид III, Амид IV, Амид V и Амид VI (рис. 6).

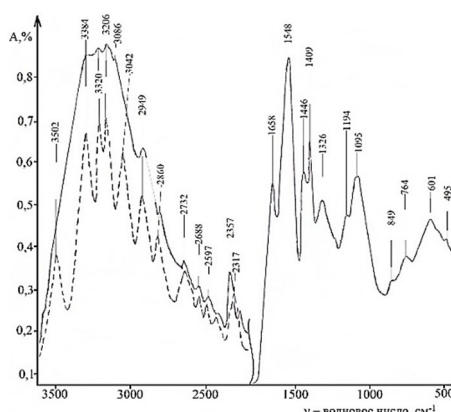


Рис. 6. ИК-спектры сорбента «Твердая вода» после набухания в растворе сульфата цинка.

В табл. 6 приведены данные колебаний в ИК-спектрах исходного (сухого) и набухшего сорбента «Твердая вода», модифицированного раствором сульфата цинка. Анализ данных табл. 6 позволил предложить один из возможных вариантов образования аквакомплексов в фазе модифицированного сорбента.

В растворе  $\text{ZnSO}_4$  содержатся как монодентатные лиганды, так и бидентатные

лиганды. Ионы  $Zn^{2+}$  относятся к Б-катионам, и соответственно Льюису их можно рассматривать как «мягкие» кислоты (по Пирсону), т.е. как легко деформируемые шары (легко поляризуемые). Комплексы Б-катионов более ковалентные, чем ионные. Ковалентность комплексов Б-катионов возрастает с увеличением их размеров. Некоторые авторы [19] считают, что ионы  $Zn^{2+}$  могут при образовании хелатных структур занимать промежуточное положение. В ряду Ирвинга-Вильямса, устанавливающий следующий ряд устойчивости комплексов (схема 8),

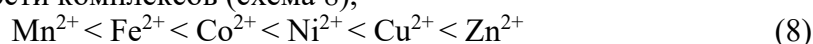
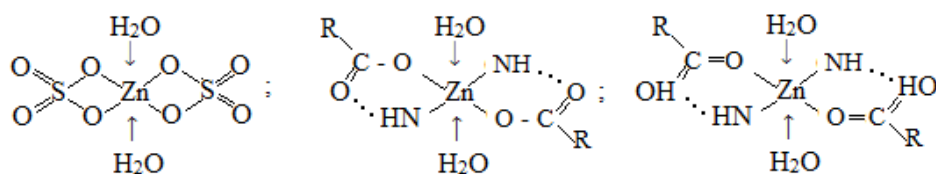


Таблица 6. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах исходного (числитель) и набухшего (знаменатель) суперабсорбента «Твердая вода» в растворе сульфата цинка.

$\nu, \text{см}^{-1}$		$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	Колебания
Эксперимент	По программе УПОС		
0 / 0	3460 / 3502	-58	$\nu \text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$ с 3 и 2 Н-связями (или $\text{NH} \cdots \text{OH}_2$ )
0 / 0	3418 / 3384	-34	$\nu \text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$ с 4 Н-связями (или $\text{NH}_2 \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ )
3340 / 3320	3340 / 3320	20	$\nu \text{H}_2\text{O} \cdots \text{HOOC}$ вблизи с $\text{NH}_2$ (или $\nu_s \text{COO}^- \cdots \text{H}_2\text{O}$ с $\text{Zn}^{2+}$ )
3217 / 3206	3217 / 3206	11	$\nu \text{H}_2\text{O} \cdots \text{SO}_4^{2-}$ (или Резонанс Ферми Амид I + Амид II с $\nu \text{NH}$ )
0 / 0	3141 / 3086	0	$\nu \text{NH} \cdots \text{OOC}$ (или Резонанс Ферми Амид IIx2 с $\text{NH}$ )
2946 / 2949	2946 / 2949	-3 / -3	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$
2846 / 2860	2846 / 2860	0 / 0	$\nu_s \text{CH}_2$
2649 / 2649	2688 / 2688	-39 / -39	$\sigma \text{COOH} \cdots \text{OH}_2$ или $\nu_s$ Н-связи в димерах $\text{COOH}$ -групп
0 / 0	2597 / 2597	0 / 0	комплекс $\text{Zn}^{2+}$ с концевыми группами аминокислот
2358 / 2357	2358 / 2357	0 / 0	$\nu_s$ Н-связи в димерах $\text{COOH}$ -групп
1636 / 1658	1639 / 1658	-3 / 0	$\nu_s$ Амид I (или $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$ с $\text{Zn}^{2+}$ )
1563 / 1548	1563 / 1548	0 / 0	$\nu_s$ Амид II ( $\text{C}-\text{N}$ и $\sigma_s \text{N}$ ) или $\nu \text{NH} \cdots \text{H}_2\text{O}$
0 / 1446	0 / 1446	0 / 0	$\sigma_{\text{II}}$ вициальный $\text{CH}_2$ ; вициальные амидные связи
0 / 1409	0 / 1409	0 / 0	$\sigma_{\text{II}} \text{CH}_2$ ; $>\text{C}=\text{O}$ – вициальный
0 / 1326	0 / 1326	0 / 0	$\gamma_w \text{CH}_2$ с Амид III ( $\nu_s \text{OCN}$ с $\sigma \text{NH}$ )
0 / 1194	0 / 1286	0 / 8	Амид III + $\gamma_w \text{CH}_2$ ; $\text{R SO}_4^- \cdots \text{H}_2\text{O}$
1080 / 1095	0 / 0	-15 / 0	$\gamma_t \text{C}_2\text{N}(\text{NH} \cdots \text{OC})$ ; Амид IV; бидентатный комплекс $\text{Zn}^{2+}$ с $\text{SO}$ -группами
983 / 970	983 / 970	0 / 0	монодентатный и бидентатный лиганды $\text{Zn}^{2+}$ с $\text{SO}$ -группами
0 / 849	0 / 840	0 / 9	$\text{C}-\text{O}$ - вициальн. с $\text{CH}_2$
741 / 764	741 / 764	0 / 0	$\nu$ Амид V; $\gamma_f \text{CH}_2$
612 / 601	604 / 591	8 / 10	$\nu$ Амид VI ( $\sigma_0 \text{C}=\text{O}$ ) или $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4^-$ ион (координац.)
497 / 495	495 / 493	2 / 2	$\nu$ Амид VI $\sigma_{\text{CCC}}$ скелетн.

Наиболее прочные 4-х и 5-ти членные циклы ион  $\text{Zn}^{2+}$  образуют с  $\text{SO}_4^{2-}$  группировками (схема 9):

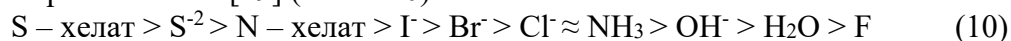




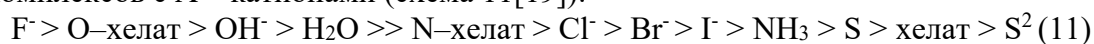
Ионы  $Zn^{2+}$  в реакциях хелатообразования фактически занимают место на уровне  $Co^{2+}$ . Ионы  $Zn^{2+}$  с [хитозан + карбоксилат-ионами], NH-метилен-бис-акриламидом, [акриламидом + метакриловой кислотой], метиламиноуксусной кислотой могут образовывать 4-х, 5-ти, 6-ти членные комплексы различной устойчивости (в зависимости от природы функциональной группы). Ионы  $Zn^{2+}$  с сульфогруппами, карбоксильными, аминогруппами в качестве лиганда (как правило с 4-х членными циклами) содержат и другие донорные группы (воду, спиртовые группы). Здесь уместно говорить об образовании в суперабсорбенте новых координационных центров [4,7,17,19], в состав которых включены молекулы воды.

Таким образом, установлена возможность существования в модифицированном ионами  $Zn^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  координационных соединений  $[Zn(H_2O)_4]SO_4$ , где ион  $SO_4^{2-}$  слабо ассоциирован [19]. Наряду с этим программа УПОС позволила идентифицировать в ИК-спектрах полосы поглощения амидных группировок Амид I – Амид IV, которые взаимодействуют с молекулами воды и способствуют появлению в суперабсорбенте новых координационных аквацентров.

Процессы модификации образцов «твердая вода» сульфатом марганца в определенной мере отличаются от таковых с участием  $ZnSO_4$ . Связано это с тем, что по Пирсону катион  $Mn^{2+}$  входит в группу 2б и является «легкой кислотой». Для иона  $Mn^{2+}$  характерно по отношению к лигандам повышенное сродство к азоту и сере. Устойчивость комплексов  $Mn^{2+}$  в целом возрастает с уменьшением электроотрицательности донорных атомов [19] (схема 10):



В случае с ионами  $Zn^{2+}$  комплексообразующие анионы располагаются в следующей имперической ряд, характерный по возрастанию устойчивости соответствующих комплексов с А – катионами (схема 11[19]):



В связи с этим влагопоглощение суперабсорбентом с  $ZnSO_4$  составляет  $490 \text{ дм}^3$  одним килограммом полимера, в то время как с  $MnSO_4$  всего  $390 \text{ дм}^3/\text{кг}$ .

Таблица 7. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах исходного (числитель) и набухшего (знаменатель) суперабсорбента «Твердая вода» в растворе сульфата марганца.

$\nu, \text{см}^{-1}$		$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	Колебания
Эксперимент	По программе УПОС		
1	2	3	4
0 / 0	359 / 3600	-6	$\nu H_2O \cdots H_2O$ с 2 Н-связями (или $NH \cdots OH_2$ )
0 / 0	3524 / 3492	-32	$\nu H_2O \cdots H_2O$ с 3 Н-связями (или $NH \cdots OH_2$ )
3424 / 3388	3424 / 3388	-36	$\nu H_2O \cdots H_2O$ вблизи с 4 Н-связями (или $NH_2 \rightarrow Mn^{2+}$ )
3352 / 3342	3352 / 3345	-7	$\nu H_2O \cdots SO_4^{2-}$ вблизи с NH (или $\nu_s COO^- - H_2O$ с $Mn^{2+}$ )
0 / 0	0 / 3312	-	$\nu_s OH_2 \cdots [SO_4^{2-}] \cdots H_2O$
3267 / 3269	3267 / 3269	+2	$\nu_s$ бидентатного лиганда $Mn^{2+}$ с SO и $H_2O$ -группами
0 / 0	3154 / 3174	+20	Резонанс Ферми (Амид IIx2 с NH)

1	2	3	4
0 / 2948	2969 / 0		$\nu_{as} CH_2$
0 / 0	2857 / 2856	-1	$\nu_s CH_2$
0 / 2660	2639 / 2660	+21	$\sigma COOH \cdots OH_2$
0 / 0	0 / 2556	-	$\sigma_{as} OH$ в $COOH$ ; комплекс $Mn^{2+}$ с концевыми группами аминокислот
0 / 0	0 / 2430	-	$\sigma_s OH \cdots ^-OOC$
2360 2320	2360 2320	-40	$\nu_s$ Н-связи в димерах $COOH$ -групп
1635 / 1657	1635 / 1657	+22	$\nu_s$ Амид I (или $C=O \cdots H_2O$ с $Mn^{2+}$ )
0 / 1540	1570 / 1540	-30	$\nu_s$ Амид II C-N и $\sigma_s N$ ; и $\nu NH \cdots O H$
1434 / 1448	1434 / 1448	+14	$\sigma_{II}$ вициальный $CH_2$ ; вициальные амидные связи
0 / 1409	0 / 1409	-	$\sigma_{II}$ вициальный $CH_2$ ; $>C=O$
0 / 1323	- / 1323	-	$\gamma_w CH_2$ с Амид III ( $\nu_s OCN$ с $\sigma NH$ )
0 / 1278	0 / 12780	-	Амид III + $\gamma_w CH_2$ ; $R SO_4^- \cdots H_2O$
1081 / 1098	1081 / 1098	+17	$\gamma_t CH_2$ ; $\sigma CONH$ (Амид IV)
1002 / 0	1002 / 0		$\sigma CONH$ Амид IV
0 / 258	0 / 850	-	вициальные Н-связи C-O с $CH_2$ или $\gamma_r N$
741 / 766	741 / 766	0 / 0	$\nu$ Амид V; $\gamma_r CH_2$
596 / 590	596 / 590	0 / 0	$\nu$ Амид VI ( $\sigma C=O$ ) или $[Mn(H_2O)_4]SO_4^-$ координац.
0 / 540	0 / 0	-	$\sigma CCC$ скелетн.

В ИК-спектрах сорбента, модифицированного сернокислым марганцем, в-первых, имеется меньшее количество характеристических максимумов по сравнению с сорбентом, обработанным сернокислым цинком, и во вторых, положение этих максимумов свидетельствует о меньшей энергии связи иона  $Mn^{2+}$  с  $C=O$  лигандами (рис. 7, 8; табл. 7).

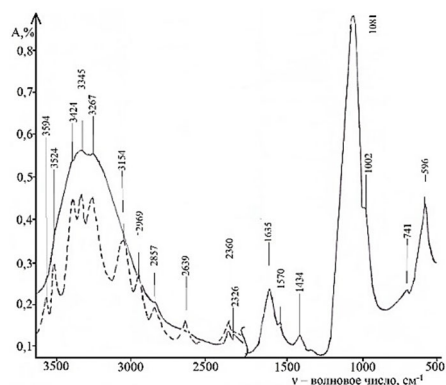


Рис. 7. ИК-спектры исходного (сухого) суперабсорбента «Твердая вода» с ионами сульфата марганца в растворе

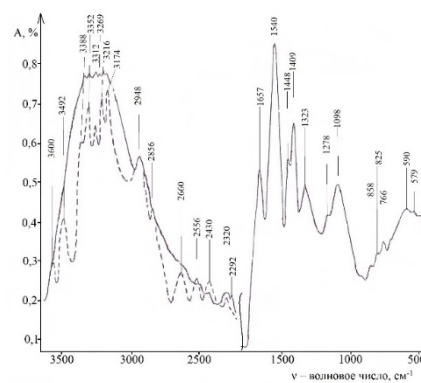


Рис. 8. ИК-спектры сорбента «Твердая вода» в растворе сульфата марганца.

Гидратные комплексы модифицированного сульфатом марганца сорбента содержат большее количество слабосвязанной воды по сравнению с цинксодержащим сорбентом, о чем свидетельствует наличие полос поглощения в области  $3600-3270 \text{ cm}^{-1}$  (табл. 7). Кроме того, в сорбенте с  $Mn^{2+}$ -ионами ослаблены полосы колебаний Амид III ( $1300-1250 \text{ cm}^{-1}$ ), и не проявляются полосы Амид IV ( $1000-950 \text{ cm}^{-1}$ ), характерные бидентатным и монодентатным лигандам с сульфат-ионами. Таким обра-

зом, структура координационных центров в цинкосодержащих и марганецсодержащих суперсорбентах отличаются друг от друга.

### Заключение

В ходе исследования рассмотрено влияние электролитов  $ZnSO_4$  и  $MnSO_4$  в качестве микроэлементов на поглощение воды суперсорбентом, а также предложен способ определения установления энергетических параметров водородных связей в системе суперсорбент – вода. Показано, что наибольшая энергия водородных связей характерна для гидроксокомплексов с участием карбоксилатных или карбоксильных групп в матрице сорбента. Для увеличения количества воды, поглощаемой суперсорбентом, необходимо использовать его в катионной или анионной форме.

Данные ИК-спектров свидетельствует о том, что гидратные комплексы модифицированного сульфатом марганца сорбента содержат большее количество слабосвязанной воды по сравнению с цинкосодержащим сорбентом. Таким образом, структура координационных центров в цинкосодержащих и марганецсодержащих суперсорбентах отличаются друг от друга. Влагопоглощение суперсорбентом с  $ZnSO_4$  составляет  $490 \text{ дм}^3$  одним килограммом полимера, в то время как с  $MnSO_4$  всего  $390 \text{ дм}^3/\text{кг}$ .

*Результаты ИК-спектроскопического исследования получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.*

### Список литературы

1. Кузнецов В.А., Селеменов В.Ф., Семенов В.Н., Бакалова М.В.. Патент РФ № 2574722. Опубл. 10.02.2016 БИ №4.
2. Семенов В.Н., Зенищева А.В., Селеменов В.Ф., Кузнецов В.А. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2018. № 5. С. 690-695.
3. Зенищева А.В., Семенов В.Н., Кузнецов В.А., Куцев П.О. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020. № 1. С. 66-74.
4. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М. Химия. 1976. 472 с.
5. Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М. Наука. 1973. 174 с.
6. Иогансен А.В. Водородная связь. М. Наука. 1981. С. 112-155.
7. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М. Мир. 1964. 462 с.
8. Углянская В.А. Чикин Г.А., Селеменов В.Ф., Завьялова Т.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж. ВГУ. 1989. 207 с.
9. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М. Высшая школа. 1971. 264 с.
10. Bull H.V., Breese K. Protein hydration. *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 1968. pp. 488-496.
11. Селеменов В.Ф. Рудаков О.Б., Славинская Г.В., Дроздова Н.В. Пигменты пищевых производств. Меланоидины. М. ДеЛи принт. 2008. 246 с.
12. Selemenev V.F., Chikin G.A., Khokhlov V.Yu. Jn: Ion-exchange. New York. Marsel Dekker. 2000 (1). pp. 851-925.
13. Кучеров А.П., Кочубей С.М. // *Журн. Прикладн. Спектроскопии*. 1983. Т. 38. №1. С. 146-150.
14. Кучеров А.П. // *Журн. Прикладной спектроскопии*. 1984. Т. 41. № 1. С.79-82.
15. Кучеров А.П., Кравец Б.К., Сердюк Л.А., и др. // *ГосФАП, №50850000513* от 17.06.1985.
16. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М. Мир. 1972. 404 с.
17. Селеменов В.Ф. Хохлов В.Ю., Бобре-

шова О.В., Аристов И.В., Котова Д.Л. Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот. Воронеж. ВГУ. 300с.

18. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР

неорганических и координационных соединений. М. Мир. 1991. 536 с.

19. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М. Мир. 1975. 531 с.

## Interaction of the superabsorbent "Solid water" modified by zinc and manganese ions with water

©2020 Zenishcheva A.V., Semenov V.N., Kuznetsov V.A., Kuschev P.O., Lukin A.N.

*Voronezh State University, Voronezh*

One of the problems being discussed in the agricultural sector is climate change and global warming, which lead to the expansion of arid areas and changes in soils. These lead to increased agricultural risks in these areas. Traditional methods of irrigation and application of mineral fertilizers and trace elements are not always available and effective. For the economic benefit and intensification, a previously synthesized rare-cross-linked polymer material with the properties of the "Solid water" superabsorbent can be used as a reservoir to maintain the required humidity level and to introduce the necessary trace elements into the soil.

This paper studies the hydration properties of samples of the "Solid water" superabsorbent modified with zinc sulphate and manganese sulphate (II) salts. The purpose of the research was to clarify and correct earlier results of the hydration of samples of the "Solid water" sorbent, as well as to establish the effect of electrolytes  $ZnSO_4$  and  $MnSO_4$  as trace elements on the absorption of water by the superabsorbent. The experiment determined the ability of modified sorbent samples to absorb moisture. Also, a method to determine the establishment of energy parameters of hydrogen bonds in the superabsorbent – water system was proposed. A universal spectrum processing program (UPOS) based on IR spectroscopy data was used for this purpose. A possible variant of the formation of water – metal ion hydroxocomplexes in the phase of a sorbent modified with trace elements was proposed.

The study showed that the highest energy of hydrogen bonds is characteristic of hydroxocomplexes with the participation of carboxylate or carboxyl groups in the sorbent matrix. To increase the amount of water absorbed by the superabsorbent, it is necessary to use it in a cationic or an anionic form. For the first time, the formation of monodentate and bidentate ligands was established during the interaction of the superabsorbent with zinc sulfate ions in a solution. It was found that more stable associates are formed by  $Zn^{2+}$  ions with COOH- and amino groups, compared to  $Mn^{2+}$  ions. IR spectroscopy data confirm that the moisture absorption of a superabsorbent with  $ZnSO_4$  is  $490 \text{ dm}^3$  per kilogram of polymer, while with  $MnSO_4$  it is only  $390 \text{ dm}^3/\text{kg}$ .

**Keywords:** superabsorbent, hydration properties, moisture absorption, zinc sulphate, manganese sulphate, IR spectra

### References

1. Kuznetsov V.A., Selemenev V.F., Semenov V.N., Bakalova M.V., Russian patent No 2574722. Publ. 10.02.2016 BI №4.
2. Semenov V.N., Zenishcheva A.V., Selemenev V.F., Kuznetsov V.A. et al, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2018, No 5, pp. 690-695.
3. Zenishcheva A.V., Semenov V.N., Kuznetsov V.A., Kuschev P.O., *Condensed media and interfacial boundaries*, 2020, No 1, pp. 66-74.
4. Dekhant I., Dants R., Kimmer V., Shmol'ke R. Infrared spectroscopy of polymers, M., Chemistry, 1976, 472 p.
5. Karyakin A.V., Kriventsova G.A. State of water in organic and inorganic compounds, M., Nauka, 1973, 174 p.
6. Iogansen A.V. Hydrogen bonding, M., Nauka, 1981, pp. 112-155.
7. Pimentel Dzh., Mak-Klellan O. Hydrogen bond, M., Mir, 1964, 462 p.
8. Uglyanskaya V.A. Chikin G.A., Selemenev V.F., Zav'yalova T.A. Infrared spectroscopy of ion-exchange materials. Voronezh, VSU, 1989, 207 p.
9. Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. Application of UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry, M., Higher school, 1971, 264 p.

10. Bull H.B., Breese K. Protein hydration. Archives of Biochemistry and Biophysics, 1968, pp. 488-496.
11. Selemenev V.F. Rudakov O.B., Slavinskaya G.V., Drozdova N.V., Pigments for food production. Melanoidins, M., Delhi print, 2008, 246 p.
12. Selemenev V.F., Chikin G.A., Khokhlov V.Yu. Ion-exchange, New York, Marsel Dekker, 2000 pp. 851-925.
13. Kucherov A.P., Kochubei S.M., *Journal. Applied. Spectroscopy*, 1983, Vol. 38, No 1, pp. 146-150.
14. Kucherov A.P. *Zhurn. Applied spectroscopy*, 1984, Vol. 41, No 1, pp 79-82.
15. Universal spectrum processing program (UPOS) / Kucherov A.P., Kravets B.K., Serdyuk L.A., i dr. // GosFAP, №50850000513 ot 17.06.1985.
16. Tsundel' G., Hydration and intermolecular interaction, M., Mir, 1972, 404 p.
17. Selemenev V.F. Khokhlov V.Yu., Bobreshova O.V., Aristov I.V., Kotova D.L., Physico-chemical bases of sorption and membrane methods of separation and separation of amino acids, Voronezh, VSU, 300 p.
18. Nakamoto K. IR spectra and RAMAN spectra of inorganic and coordination compounds, M., Mir, 1991, 536 p.
19. Umland F., Yansen A., Tirig D., Vyunsh G., Complex compounds in analytical chemistry, M., Mir, 1975, 531 p.

**Зенищева Анна Витальевна** – аспирант кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

**Семенов Виктор Николаевич** – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

**Кузнецов Вячеслав Алексеевич** – д. х. н., профессор, кафедра высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, e-mail: [dr.v.kuznetsov@gmail.com](mailto:dr.v.kuznetsov@gmail.com)

**Куцев Петр Олегович** – к. х. н., преподаватель кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

**Лукин Анатолий Николаевич** – к. ф. -м. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж

**Zenishcheva Anna V.** – graduate student of the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [anvitz@mail.ru](mailto:anvitz@mail.ru)

**Semenov Victor N.** – DSc in Chemistry, Full Professor, Head of the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [semenov@chem.vsu.ru](mailto:semenov@chem.vsu.ru).

**Kuznetsov Vyacheslav A.** –DSc in Chemistry, Professor, Department of High-Molecular Compounds and Colloid Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [dr.v.kuznetsov@gmail.com](mailto:dr.v.kuznetsov@gmail.com)

**Kuschev Petr O.** – PhD in Chemistry, Lecturer at the Department of High-Molecular Compounds and Colloid Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [petr.kuschev@gmail.com](mailto:petr.kuschev@gmail.com).

**Lukin Anatoly N.** –PhD of Physico-mathematical Sciences, associate Professor, Department of solid state physics and nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [ckp\\_49@mail.ru](mailto:ckp_49@mail.ru).