Определение длины молекул насыщенных карбоновых кислот по спектрам комбинационного рассеяния света в области 800−1800 cm^{-1}: эксперимент и квантово-химические расчеты

© В.В. Кузьмин[1], С.О. Любимовский[1], С.М. Кузнецов[1,2], М.Н. Московский[2], Е.А. Сагитова[1], В.С. Новиков[1,¶]

[1] Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия
[2] Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, Москва, Россия

¶e-mail: vs.novikov@kapella.gpi.ru

Поступила в редакцию 15.12.2025 г.
В окончательной редакции 22.01.2026 г.
Принята к публикации 03.06.2026 г.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и теории функционала плотности исследованы одноосновные и двухосновные насыщенные карбоновые кислоты. С помощью функционала плотности OLYP и базисного набора 4z рассчитаны спектры комбинационного рассеяния света изолированных молекул и димеров таких кислот. В спектральной области 800−1800 cm^{-1} выявлены три линии, частоты которых зависят от длины молекулы. Обнаружено, что основным маркером длины молекулы служит линия, соответствующая симметричной валентной моде C–C — её частота растёт с удлинением молекулы. Кроме длины, на частоту этой моды влияют массы концевых групп и наличие межмолекулярных водородных связей. Для одноосновных карбоновых кислот предложена функциональная зависимость частоты этой моды от длины молекулы. Линия с частотой 1660 cm^{-1}, относящаяся к валентным колебаниям связей C=O, соответствует синфазным движениям в димерах. Она может служить маркером присутствия димеров молекул в жидких одноосновных карбоновых кислотах и в их водных растворах.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния света, теория функционала плотности, насыщенные карбоновые кислоты, длина молекулы, антифризы.

DOI: 10.61011/OS.2026.08.63716.18-26

Введение

Одноосновные ($HOOC–(CH_2)_{n-2}–CH_3$) с $n = 3, 4, 5, 6, 8, 17, 18$) и двухосновные ($HOOC–(CH_2)_{n-2}COOH$), $n = 4, 6, 10, 12$) насыщенные карбоновые кислоты находят широкое применение в фармацевтической, косметической и пищевой промышленностях [1]. Кроме того, двухосновные карбоновые кислоты используются для создания солей, применяемых в присадках-ингибиторах коррозии для карбоксилатных антифризов нового поколения на основе этиленгликоля [2].

Длина цепи молекулы — важная характеристика карбоновых кислот, влияющая на различные физико-химические свойства (показатель преломления, температуры фазовых переходов, растворимость) и сферу применения этих веществ. Кроме того, информация о длине молекулы является полезной при идентификации карбоновых кислот в многокомпонентных системах. Необходимость такой идентификации возникает, например, при разработке и контроле качества фармацевтических препаратов, смазочных масел и карбоксилатных антифризов [2–5].

Как известно, в спектрах комбинационного рассеяния (КР) света алифатических цепочечных органических соединений, молекулы которых содержат последовательности метиленовых (CH_2) групп, присутствует ряд коллективных колебаний (мод), частоты которых зависят от длины молекулы. Такие моды относятся к деформационным и валентным колебаниям связей C–C [6–15]. Наиболее подробно исследована локализованная в области 0−600 cm^{-1} продольная акустическая мода. Она соответствует коллективным деформационным колебаниям связей C–C–C в молекулах в *транс*-конформации, иначе говоря, в молекулах, имеющих форму плоского зигзага. В работах [8,13] показано, что её частота обратно пропорциональна длине молекулы. К настоящему моменту накоплен огромный объем знаний о поведении этой моды в спектрах КР алифатических цепочечных органических соединений [6–15]. В частности, теоретические аспекты поведения продольной акустической моды в спектрах КР карбоновых кислот опубликованы в работах G. Minoni и др. [8,9].

В то же время эволюция спектров КР в области 800−1800 cm^{-1} с изменением длины молекулы является малоизученной. Для насыщенных карбоновых кислот удалось найти всего несколько работ, связанных с изучением взаимосвязи длины молекулы и КР-активных колебаний в обсуждаемой спектральной области [11]. В.С. Горелик и др. исследовали локализованную в области 1040−1068 cm^{-1} продольную оптическую моду в спектрах одноосновных кислот с $n = 4 - 18$ [12]. На основе уравнения движения, примененного к линейной

цепочке, состоящей из n одинаковых атомов, была получена функциональная зависимость, связывающая частоту этой моды с длиной молекулы [12]. В работе [11] изучались твердые одноосновные карбоновые кислоты с четным n от 14 до 22. Чувствительная к длине молекулы линия КР была обнаружена в области $1090-1115\,\mathrm{cm}^{-1}$. Авторы работы [11] отнесли эту линию к валентным колебаниям связей C–C в неплоских зигзагах, т.е. в *гош*-конформерах молекул карбоновых кислот. В этой работе экспериментальная зависимость частоты этого колебания от длины молекулы была аппроксимирована линейной функцией.

Экспериментальное и теоретическое изучение спектров КР алифатических цепочечных органических соединений указывает на существование в области валентных колебаний связей C–C еще одной моды, частота которой в спектрах КР зависит от длины цепи молекулы [6,7,10,13–15]. Эта, так называемая симметричная валентная C–C-мода принадлежит коллективным симметричным колебаниям связей C–C в молекулах таких соединений в *транс*-конформации. Ранее она была обнаружена в экспериментальных спектрах КР нормальных и разветвленных алканов [6,13], *транс*-алкенов [10], нормальных спиртов [7,14], первичных аминов [15]. Однако в литературе нет данных об исследованиях зависимости частоты этой моды от длины молекул карбоновых кислот.

В настоящей работе мы представляем экспериментальное исследование и квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности (ТФП) спектров КР одноосновных и двухосновных насыщенных карбоновых кислот в области $800-1800\,\mathrm{cm}^{-1}$ и анализируем взаимосвязь длины молекулы и активных в этой области колебаний.

Важно отметить, что из-за наличия полярных групп COOH молекулы карбоновых кислот способны к образованию межмолекулярных водородных связей. Благодаря этому в отсутствии воды в жидкостях и кристаллах молекулы одноосновных карбоновых кислот связываются попарно, т.е. формируются димеры таких кислот, а молекулы двухосновных карбоновых кислот способны к образованию более сложных ассоциатов, в частности бесконечных цепей в кристаллах [16].

Водородные межмолекулярные связи по-разному влияют на частоты колебательных мод. Например, в работах G. Minoni и др. [8,9] было показано, что продольную акустическую моду в спектрах карбоновых кислот следует искать на гораздо более низких частотах, чем в случае изолированной молекулы. Сдвиг сильно зависит от от величины межмолекулярного взаимодействия и длины димера. Более того, в диапазоне частот, где обычно встречается продольная мода для одиночной изолированной молекулы, для димера можно обнаружить третий обертон его продольной акустической моды [8]. Учет межмолекулярного взаимодействия оказался критически важен при рассмотрении поведения симметричной валентной C–C-моды в спектрах КР нормальных спиртов [7,14]. Вместе с тем поведение продольной оптической моды в спектрах КР одноосновных карбоновых кислот было объяснено с использованием простейшей модели изолированной молекулы [12]. Это позволяет предположить, что влияние межмолекулярного взаимодействия на эту моду является несущественным.

В настоящей работе с целью оценки влияния межмолекулярных водородных связей на частоты чувствительных к длине молекул колебаний, локализованных в области $800-1800\,\mathrm{cm}^{-1}$, проведено сравнение спектров КР изолированных молекул и димеров карбоновых кислот.

Материалы и методы

Экспериментально были исследованы одноосновные насыщенные карбоновые кислоты с общим числом атомов углерода в молекуле $n = 3, 4, 5, 6, 8, 17, 18$ и двухосновные насыщенные карбоновые кислоты с общим числом атомов углерода в молекуле $n = 4, 6, 10, 12$. Изучаемые кислоты являлись хроматографическими стандартами и имели чистоту больше 98 %. Одноосновные карбоновые кислоты с $n = 3-6, 8$ были жидкостями, остальные карбоновые кислоты — твердыми веществами. Дополнительно исследовались водные растворы, содержащие 87.5 и 25.0 vol. % пропионовой кислоты.

Спектры КР жидкостей были зарегистрированы с использованием двойного монохроматора U-1000 (Jobin Yvon, Франция), фотоэлектронного умножителя, охлаждаемого элементом Пельтье, лазера Sapphire SF 532 (Coherent Inc., США), со спектральным разрешения $5\,\mathrm{cm}^{-1}$ и в геометрии рассеяния на 90°. Спектры КР твердых веществ были записаны с помощью конфокального КР-микроскопа Senterra II (Bruker, США), оснащенного двумя лазерными источниками излучения с рабочими длинами волн 532 и 785 nm, объективом с увеличением $20^{\times}$ и с числовой апертурой 0.40, в геометрии рассеяния 180°. При использовании длины волны 532 nm выходная мощность излучения составляла 25 mW, а в случае 100 nm мощность составляла 100 mW. Спектральное разрешение составило $1.5\,\mathrm{cm}^{-1}$. Длина волны возбуждения для жидких и твердых образцов составляла 532 nm, за исключением одноосновных маргариновой ($n = 17$) и стеариновой ($n = 18$) кислот. Эти образцы, несмотря на высокую чистоту, демонстрировали сильную люминесценцию при возбуждении на длине волны 532 nm. Ввиду этого спектры КР маргариновой и стеариновой кислот были зарегистрированы при длине волны возбуждения 785 nm. Для калибровки по частоте использовался спектр КР четыреххлористого углерода (CCl_4). Алгоритм обработки спектров КР включал в себя традиционные операции, такие как вычитание базовой линии и нормировка на пиковую интенсивность определённой линии. Сглаживание спектров не производилось.

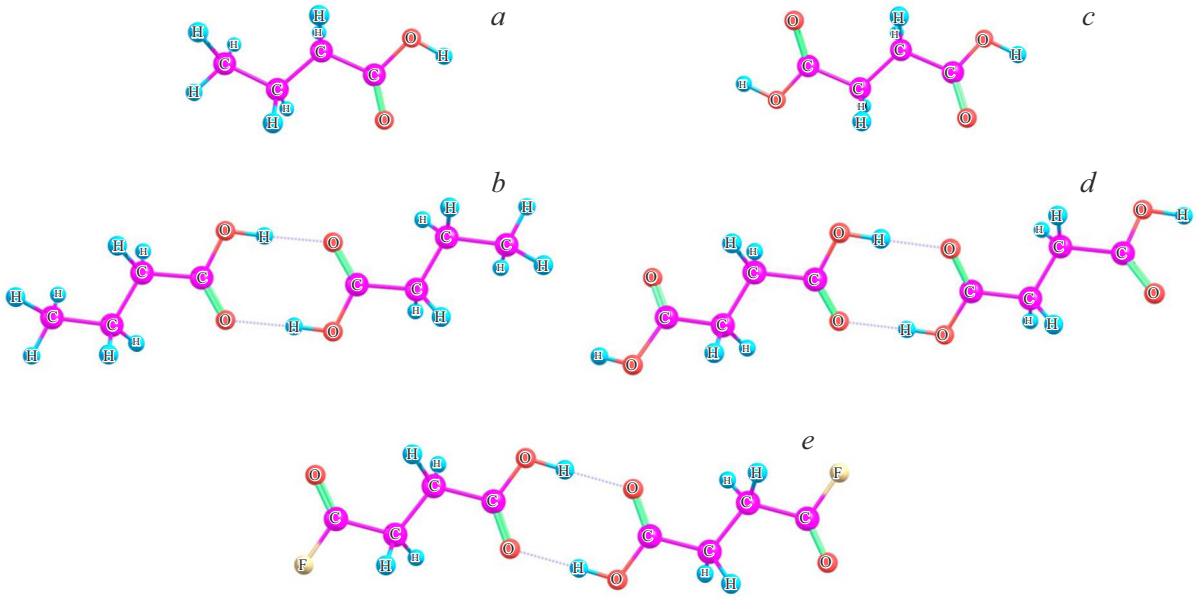


Рис. 1. Оптимизированные структуры: изолированная молекула (a) и димер (b) масляной кислоты, изолированная молекула (c) и димер (d) янтарной кислоты, модифицированный димер (e) янтарной кислоты. Межмолекулярные водородные связи показаны пунктиром.

Для регистрации инфракрасных (ИК) спектров одноосновных масляной ($n = 4$) и валериановой ($n = 5$) кислот использовались фурье-ИК-спектрометр Nicolet 380 (Thermo Electron Corporation, США), оснащенный приставкой нарушенного полного внутреннего отражения и кюветой на основе селенида цинка (ZnSe). Спектральное разрешение составило 2 cm^{-1}.

Квантово-химические расчеты изолированных молекул карбоновых кислот и их димеров в *транс*-конформации, а также колебательных спектров проводились с помощью метода ТФП с функционалом плотности OLYP [17] и базисным набором функций гауссова типа 4z [18]. Выбранная комбинация функционал/базисный набор OLYP/4z успешно зарекомендовала себя при расчете спектров КР различных полярных и неполярных органических молекул, в частности алканов, нормальных спиртов, карбоновых кислот [6,7,19,20]. В этой комбинации средняя и максимальная разности между экспериментальными и вычисленными значениями частот в области 400–1400 cm^{-1} составляют 5 и 10 cm^{-1} соответственно [19,20].

Для расчётов с помощью ТФП и отнесения вычисленных этим методом частот по типу колебаний были использованы некоммерческий программный пакет „Природа“ [21] и анимация молекулярных колебаний в программном пакете Chemcraft-Freeware Lite version [22] соответственно.

Для упрощения сравнения с экспериментом рассчитанные методом ТФП спектры КР были подвергнуты процедуре уширения [20,23]. При применении этой процедуры контур каждой спектральной линии описывался взвешенной суммой функций Гаусса и Лоренца со значением весового коэффициента, учитывающего вклад этих функций, равным 0.5, а интегральная интенсивность линии определялась на основе данных расчетов ТФП. Полуширины линий КР, относящихся к валентным колебаниям связей C=O, для жидких и твердых образцов принимались соответственно равными 40 и 24 cm^{-1}. Остальные спектральные линии были уширены с полушириной 15 cm^{-1} в случае жидкостей и 7 cm^{-1} в случае твердых образцов.

Обсуждение и результаты

В качестве примера изучаемых в работе молекулярных структур на рис. 1 для масляной ($HOOC–(CH_2)_2–CH_3$) и янтарной ($HOOC–(CH_2)_2–COOH$) кислот приведены оптимизированные геометрии изолированных молекул в *транс*-конформации и их димеров, а также оптимизированная геометрия модифицированного димера янтарной кислоты, в котором группы OH в концевых „свободных“ группах COOH заменены атомом фтора (F). Под свободными группами COOH понимались концевые группы, не участвующие в межмолекулярном взаимодействии. Пунктиром в димерах обозначены межмолекулярные водородные связи, указывающие на образование устойчивого комплекса.

Экспериментальные и рассчитанные спектры КР одноосновных и двухосновных карбоновых кислот показаны на рис. 2, 3. Приведенные в настоящей работе колебательные спектры, за исключением спектров КР маргариновой ($n = 17$) и стеариновой ($n = 18$) кислот, нормированы по интенсивности на линию, отвечающую валентным колебаниям C=O-групп. Для нормировки

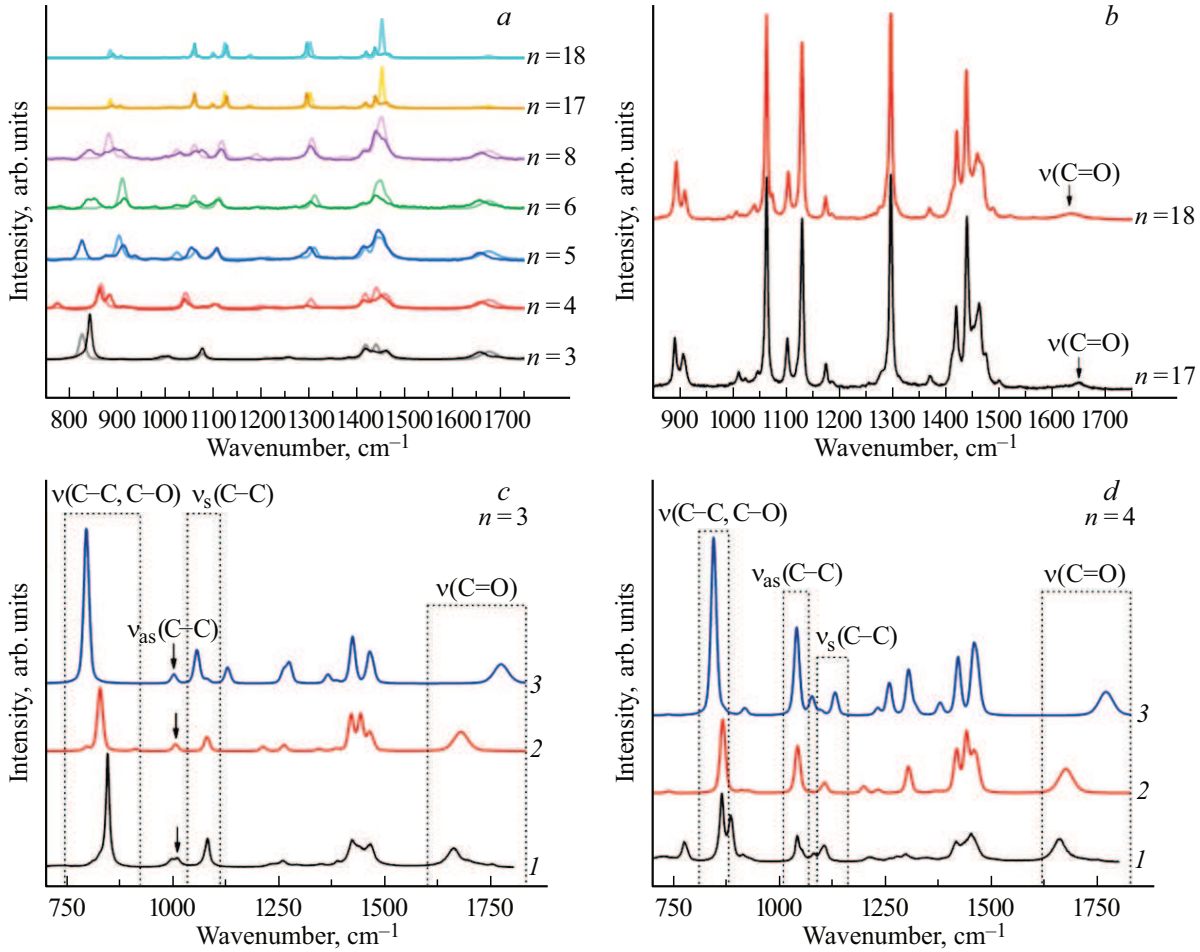


Рис. 2. Спектры КР одноосновных карбоновых кислот с различным числом атомов углерода n: *a* — экспериментальные (тонкие яркие линии) и рассчитанные спектры КР димеров карбоновых кислот (толстые полупрозрачные линии) с $n = 3 - 6, 8, 17, 18$; *b* — экспериментальные спектры КР кислот с $n = 17, 18$ в увеличенном масштабе; *c*, *d* — экспериментальные (*1*) и рассчитанные спектры КР димеров (*2*) и изолированных молекул (*3*) для карбоновых кислот с $n = 3$ (*c*) и $n = 4$ (*d*).

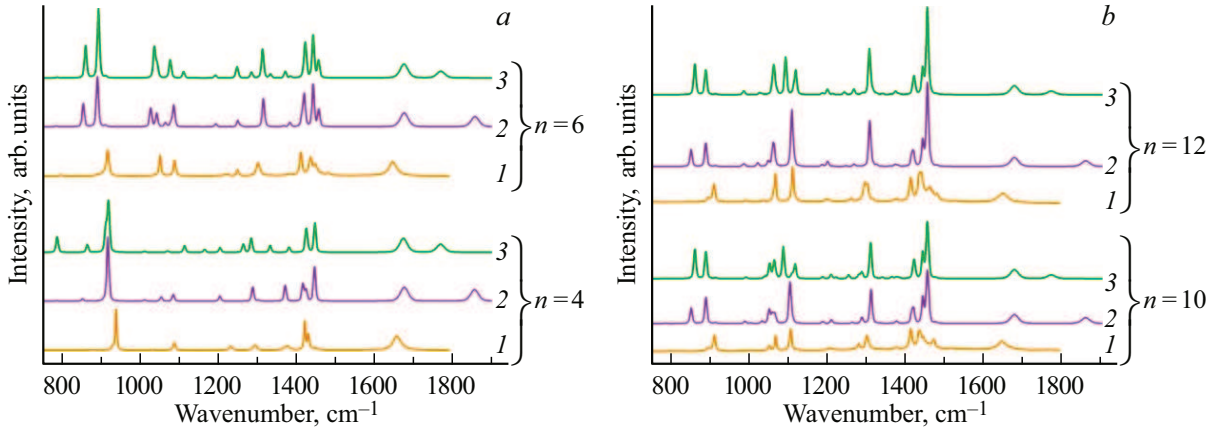


Рис. 3. Спектры КР двухосновных карбоновых кислот с $n = 4, 6$ (*a*) и $n = 10, 12$ (*b*): *1* — экспериментальные спектры КР, *2* — рассчитанные спектры КР модифицированных димеров (рис. 1, *e*), *3* — рассчитанные спектры КР димеров (рис. 1, *d*).

спектров КР маргариновой и стеариновой кислот использовалась линия с частотой около 1295 cm^{-1}, принадлежащая крутильным колебаниям групп CH_2.

В экспериментальных и рассчитанных спектрах КР одноосновных и двухосновных карбоновых кислот в области 800–1800 cm^{-1} обнаружены три линии, по-

Таблица 1. Колебания, чувствительные к изменению длины молекулы в спектрах КР одноосновных карбоновых кислот: сравнение результатов эксперимента с результатами расчётов методом ТФП в димерах и в изолированных молекулах

Кислота, число атомов углерода в молекуле (n)	Частота, cm^1								
	ν(C−C, C−O)			ν_{as}(C−C)			ν_s(C−C)		
	Эксперимент	ТФП		Эксперимент	ТФП		Эксперимент	ТФП	
		Димер	Изолированная молекула		Димер	Изолированная молекула		Димер	Изолированная молекула ($\Delta\nu_s$)*
Пропионовая ($n = 3$)	844	828	796	1007	1006	1002	1079	1080	1128
Масляная ($n = 4$)	865	867	846	1043	1043	1041	1105	1108	1132
Валериановая ($n = 5$)	916	905	900	1055	1065	1065	1110	1108	1130 (−10)
Капроновая ($n = 6$)	917	912	904	1068	1062	1060	1115	1114	1128 (−9)
Каприловая ($n = 8$)	898	884	886	1066	1061	1060	1119	1119	1127 (−4)
Маргариновая ($n = 17$)	891	887	886	1061	1061	1061	1128	1126	1127 (−2)
Стеариновая ($n = 18$)	892	887	886	1061	1061	1061	1128	1126	1127 (−3)

Примечание: *$\Delta\nu_s$ — разность между частотами колебания ν_s(C−C) насыщенной карбоновой кислоты и нормального алкана (C_nH_{2n+2}) при одинаковом n.

Таблица 2. Колебания, чувствительные к изменению длины молекулы в спектрах КР двухосновных карбоновых кислот: сравнение результатов эксперимента с результатами расчётов методом ТФП в димерах и в изолированных молекулах

Кислота, число атомов углерода в молекуле (n)	Частота, cm^1						
	ν(C−C, C−O)		ν_{as}(C−C)		ν_s(C−C)		
	Эксперимент	ТФП	Эксперимент	ТФП	Эксперимент	ТФП	
		Димер		Димер/ изолированная молекула		Димер	Изолированная молекула ($\Delta\nu_s$)*
Янтарная ($n = 4$)	937	917	Не обнаружено	1065/1062**	1087	1083	1128
Адипиновая ($n = 6$)	916	893	1051	1035/1036	1088	1085	1124 (−15)
Себациновая ($n - 10$)	910	888	1065	1060/1061	1104	1102	1122 (−11)
Додекандиовая ($n = 12$)	908	887	1064	1062/1061	1109	1107	1122 (−10)

Примечание: *$\Delta\nu_s$ — разность между частотами колебания ν_s(C−C) насыщенной карбоновой кислоты и нормального алкана (C_nH_{2n+2}) при одинаковом n; ** — не являются модовыми колебаниями, относятся к смешанным валентным колебаниям связей C−O и C−C в молекуле.

ложение которых является чувствительным к длине молекулы: ν(C−C, C–O), ν_{as}(C−C), ν_s(C−C). Эти колебания локализованы в спектральных областях 800−950, 1000−1065 и 1070−1130 cm^{-1} соответственно. Наблюдаемые в эксперименте и вычисленные методом ТФП частоты этих колебаний приведены в табл. 1, 2. Колебание ν(C−C, C−O) отвечает суперпозиции валентных колебаний связей C–C и C–O в молекулах карбоновых

кислот. Колебания $\nu_{as}(C{-}C)$ и $\nu_s(C{-}C)$ соответствуют продольной оптической моде и симметричной валентной C–C-моде.

Отметим, что рассчитанные спектры КР изолированных молекул двухосновных и одноосновных карбоновых кислот, а также димеров двухосновных карбоновых кислот содержали интенсивные линии, вклад в которые давали колебания в свободных группах COOH. Эти линии отсутствовали в рассчитанных спектрах КР димеров одноосновных карбоновых кислот. Учитывая, что число свободных групп COOH в реальных веществах незначительно, подобные линии исключались из рассмотрения при сопоставлении экспериментальных и рассчитанных спектров. В области $800{-}950\,\mathrm{cm}^{-1}$ такой линией оказалась линия с частотой $855 \pm 5\,\mathrm{cm}^{-1}$.

В рассчитанных спектрах КР димеров двухосновных карбоновых кислот колебание $\nu_s(C{-}C)$, соответствующее симметричной валентной C–C-моде, расщепилось на два (рис. 3). В одно из этих колебаний, помимо колебаний связей C–C, давали вклад валентные колебания C–O в группах COOH, связанных межмолекулярными водородными связями, во второе — колебания в свободных группах COOH. Для устранения последних были рассчитаны спектры КР модифицированных димеров двухосновных карбоновых кислот (рис. 1, *e*), в которых группы OH в свободных группах COOH были заменены близким по массе и имеющим такую же валентность атомом фтора. Такая замена привела к заметному затуханию или полному исчезновению одной из линий КР, отвечающих колебанию $\nu_s(C{-}C)$. Ввиду этого при анализе поведения симметричной валентной C–C моды колебаний использовались спектры КР, рассчитанные для модифицированных димеров (рис. 1, *e*).

Область $800{-}1065\,\mathrm{cm}^{-1}$

Для колебаний $\nu(C{-}C,\ C{-}O)$ и $\nu_{as}(C{-}C)$, локализованных в областях $800{-}950\,\mathrm{cm}^{-1}$ и $1000{-}1065\,\mathrm{cm}^{-1}$ соответственно, с выбранной комбинацией функционал/базисный набор OLYP/4z удалось получить хорошее совпадение между экспериментальными и расчетными значениями частот как для димеров, так и для изолированных молекул одноосновных и двухосновных карбоновых кислот (табл. 1, 2). Таким образом, можно сделать вывод, что межмолекулярное взаимодействие не оказывает заметного влияния на частоты этих колебаний.

Частота колебания $\nu(C{-}C,\ C{-}O)$, отвечающего суперпозиции валентных колебаний связей C–C и C–O в молекулах карбоновых кислот, в экспериментальных и в рассчитанных спектрах КР изолированных молекул и димеров одноосновных карбоновых кислот менялась немонотонно с ростом длины молекулы, а для исследованных двухосновных карбоновых кислот — уменьшалась (рис. 4, табл. 1, 2).

Локализованная в области $1000{-}1065\,\mathrm{cm}^{-1}$ продольная оптическая мода $\nu_{as}(C{-}C)$ [11] относится к коллективным асимметричным валентным колебаниям связей C–C. Для обеих гомологических серий карбоновых кислот экспериментальные спектры КР и результаты вычислений показывают, что частота этой моды $\nu_{as}(C{-}C)$ возрастает с ростом длины молекулы и достаточно быстро достигает своего предельного значения около $1060\,\mathrm{cm}^{-1}$ (рис. 2, 4 табл. 1, 2). Например, в случае одноосновных кислот наиболее заметные изменения частоты моды $\nu_{as}(C{-}C)$ с ростом длины молекулы наблюдались в экспериментальных спектрах КР для кислот с $n = 3 - 6$. Для двухосновных карбоновых кислот линия, принадлежащая этой моде, возникала в экспериментальных спектрах КР при $n = 6$, а ее частота достигала предельного значения при $n = 10$ (табл. 1, 2).

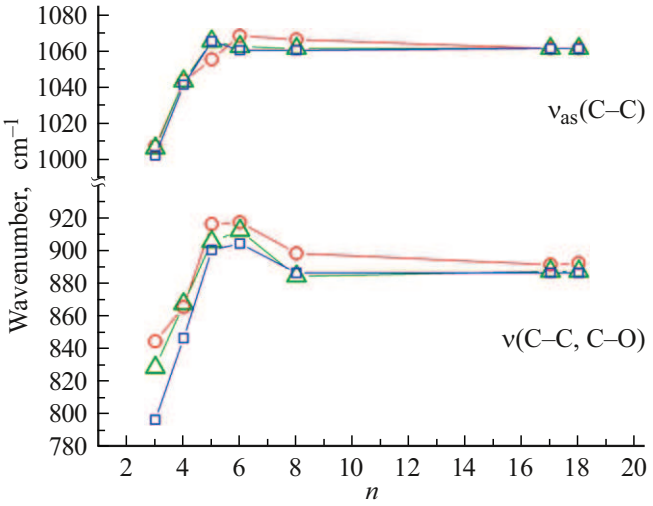


Рис. 4. Зависимости частот мод $\nu(C{-}C,\ C{-}O)$ и $\nu_{as}(C{-}C)$ от длины молекулы для одноосновных карбоновых кислот: эксперимент ((○), расчеты методом ТФП для изолированных молекул ((□) и димеров ((△).

Исследования алифатических цепочечных органических соединений показывают, что в областях $800{-}950$ и $1000{-}1065\,\mathrm{cm}^{-1}$ заметную интенсивность имеют спектральные линии, принадлежащие колебаниям *гош*-конформеров молекул [20]. Эти линии могут перекрываться с линиями КР, отвечающими колебаниям $\nu(C{-}C,\ C{-}O)$ и $\nu_{as}(C{-}C)$, и таким образом влиять на частоты последних. В частности, к колебаниям *гош*-конформеров молекул мы отнесли наблюдающиеся только в экспериментальных спектрах КР жидких карбоновых кислот интенсивные линии с частотами 778 и $887\,\mathrm{cm}^{-1}$ (для масляной кислоты, $n = 4$), $830\,\mathrm{cm}^{-1}$ (для валериановой кислоты, $n = 5$), дублет $843/859\,\mathrm{cm}^{-1}$ (для капроновой кислоты, $n = 6$) и $846\,\mathrm{cm}^{-1}$ (для каприловой кислоты, $n = 8$). С влиянием *гош*-конформеров мы связываем и некоторую немонотонность в изменении частоты $\nu_{as}(C{-}C)$ с ростом длины молекулы в экспериментальных спектрах КР одноосновных карбоновых кислот (табл. 1). В частности, в спектрах КР жидких карбоновых кислот с $n = 6$, 8 линия, отвечающая ко-

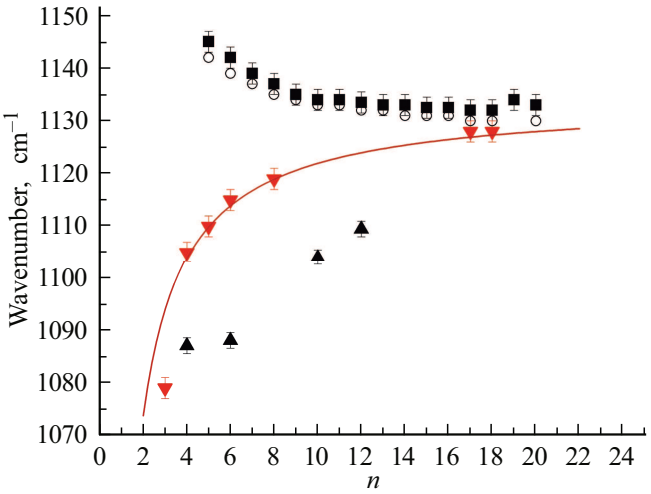


Рис. 5. Зависимости частоты моды ν_s(C–C) от длины молекулы для нормальных алканов (■ — эксперимент, ○ — расчеты методом ТФП), одноосновных кислот (▼ — эксперимент, сплошная кривая — аппроксимация функцией (1)) и двухосновных карбоновых кислот (▲ — эксперимент).

лебанию ν_{as}(C–C), перекрывается с достаточно интенсивной линией с максимумом около 1080 cm^{-1}, которая соответствует асимметричным валентным колебаниям связей C–C в *гош*-конформерах молекул [19,24]. Это, в свою очередь, приводит к дополнительному сдвигу линии ν_{as}(C–C) в сторону более высоких частот. Таким образом, линии КР, отвечающие колебаниям ν(C–C, C–O) и ν_{as}(C–C), не могут служить основным маркером длины молекулы карбоновых кислот.

Область 1070–1130 cm^{-1}

Как уже упоминалось, в области 1070–1130 cm^{-1} локализуется симметричная валентная C–C мода (ν_s(C–C)). Эта мода оказалось наиболее привлекательной для оценки длины молекулы по спектрам КР — ее частота монотонно меняется с изменением длины молекулы (табл. 1, 2), а в экспериментальных спектрах линия, соответствующая этой моде, не перекрывается с другими линиями (рис. 2, 3).

Для одноосновных и для двухосновных карбоновых кислот получить хорошее совпадение между наблюдаемыми и рассчитанными значениями частот для моды ν_s(C–C) удалось только в случае димеров (табл. 1, 2). Результаты расчетов, выполненных для изолированных молекул, противоречили экспериментальным результатам. В частности, частота моды ν_s(C–C) в экспериментальных спектрах КР одноосновных и двухосновных карбоновых кислот, а также в рассчитанных спектрах КР димеров увеличивается с ростом длины молекулы (рис. 2, 3, табл. 1, 2). В спектрах КР изолированных молекул частота этого колебания, напротив, незначительно уменьшается с ростом длины молекулы (табл. 1, 2).

Длина молекул алифатических цепочечных органических соединений традиционно измеряется в количестве атомов углерода n в соответствующей цепи. Экспериментальные зависимости частоты моды ν_s(C–C) от числа n для одноосновных и двухосновных карбоновых кислот показаны на рис. 5. Дополнительно приведены экспериментальная и теоретическая зависимости частоты моды ν_s(C–C) от длины молекулы для нормальных алканов (C_nH_{2n+2}) [6]. Спектры КР таких алканов являются модельными объектами для интерпретации спектров КР различных алифатических цепочечных органических соединений [6,19]. Для одноосновных карбоновых кислот также представлен результат аппроксимации экспериментальной зависимости функцией

$$\nu_s(\text{C–C}) = 1134 - \frac{120.5}{n}\ [\text{cm}^{-1}]. \qquad (1)$$

Функция (1) достаточно хорошо описывает экспериментальную зависимость частоты моды ν_s(C–C) от длины молекулы для одноосновных карбоновых кислот (рис. 5). Значительное расхождение между значением подобранной функции и наблюдаемой частотой моды в случае пропионовой кислоты ($n = 3$) связано с сильным влиянием вклада валентных колебаний связей C–O. В случае двухосновных карбоновых кислот подбор функциональной зависимости не проводился из-за недостаточного количества образцов.

Теоретическая зависимость для нормальных алканов обсуждалась нами ранее [6]. Здесь необходимо отметить, что она является результатом расчетов методом ТФП спектров КР изолированных молекул, проведенных с той же комбинацией функционал/базисный набор OLYP/4z, что и представленные в настоящей работе расчеты спектров КР карбоновых кислот. Как видно из рис. 5, значения наблюдаемых и рассчитанных частот моды ν_s(C–C) совпадают в пределах ошибки измерений.

Для представленных на рис. 5 трех гомологических серий алифатических цепочечных органических соединений (нормальных алканов, одноосновных и двухосновных карбоновых кислот) зависимости частоты колебания ν_s(C–C) от длины молекулы оказались разными. Мы связываем это с влиянием концевых групп молекулы и наличием межмолекулярных водородных связей. При одинаковом n наибольшее значение частоты моды ν_s(C–C) наблюдалось для нормальных алканов, молекулы которых имеют самые легкие (CH_3) концевые группы и не содержат водородных связей. Наименьшее значение — для двухосновных карбоновых кислот, каждая молекула которых имеет две тяжелые группы COOH, участвующие в образовании межмолекулярных водородных связей.

Для оценки частотного сдвига для моды ν_s(C–C) в отсутствии межмолекулярных водородных связей, иначе говоря, вследствие изменения массы концевых групп мы использовали разность между вычисленными частотами моды ν_s(C–C) для изолированных молекул карбоновых

кислот и нормальных алканов (C_nH_{2n+2}) при одинаковом числе n атомов углерода в молекулах. Эти разности ($\Delta\nu_s$) приведены в табл. 1, 2.

Обнаружено, что за исключением маргариновой ($n = 17$) и стеариновой ($n = 18$) кислот, при одинаковом n разность между наблюдаемыми частотами моды ν_s(C−C) для карбоновых кислот и нормальных алканов оказалась более значительной в сравнении с $\Delta\nu_s$. Например, для одноосновной и двухосновной карбоновых кислот с $n = 6$ наблюдаемые частоты моды ν_s(C−C) оказались ниже соответственно на 25 и 54 cm^{-1} в сравнении с частотой того же колебания в нормальном алкане C_6H_{14} (рис. 5). При этом расчеты изолированных молекул показали, что частота этой моды вследствие присутствия тяжелых концевых групп COOH должна смещаться соответственно на 9 и 15 cm^{-1} в сторону меньших частот. Объяснить это противоречие можно тем, что частота моды ν_s(C−C) может уменьшаться как из-за присутствия в молекуле тяжелых концевых групп, так и в результате наличия межмолекулярных водородных связей [14].

Влияние концевых групп органических молекул на колебательный спектр уменьшается с ростом их длины. Как известно, с ростом длины молекулы межмолекулярное взаимодействие усиливается. Однако это усиление происходит за счет возрастания сил Ван-дер-Ваальса. Межмолекулярное взаимодействие, обусловленное водородными связями, напротив, уменьшается. Как следствие, с ростом длины молекулы частота моды ν_s(C−C) приближается к значениям частоты этой моды в нормальных алканах. Таким образом, частота моды ν_s(C−C) в насыщенных карбоновых кислотах зависит от длины молекулы, массы концевых групп и наличия межмолекулярных водородных связей. Этот факт должен учитываться при идентификации карбоновых кислот в сложных системах. Для повышения надежности целесообразно определять длину молекулы одновременно по нескольким линиям.

Область 1600−1800 cm^{-1}

В экспериментальных спектрах КР твердых одноосновных и двухосновных карбоновых кислот зависимость от длины молекулы также наблюдается для валентных колебаний групп C=O (ν(C=O)). Частоты этого колебания в экспериментальных спектрах КР приведены в табл. 3. Однако такая зависимость отсутствует в смоделированных спектрах КР (рис. 2, 3). Мы полагаем, что наблюдаемый частотный сдвиг не связан с изменением длины молекулы.

Вместе с тем было обнаружено, что анализ частоты колебания ν(C=O) позволяет идентифицировать димеры одноосновных карбоновых кислот в жидкостях. В частности, расчеты методом ТФП показывают, что в колебательных (ИК и КР) спектрах изолированных молекул колебанию ν(C=O) соответствует единственная частота

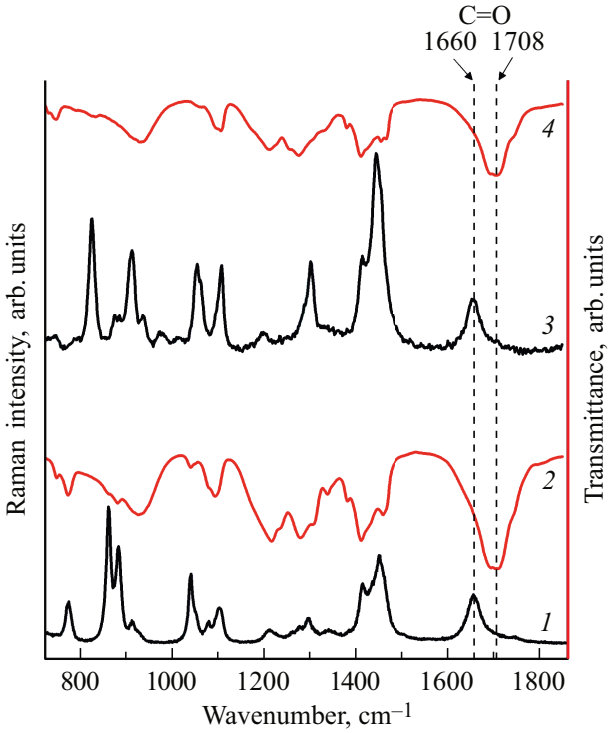


Рис. 6. ИК-спектры и спектры КР масляной ($n = 4$) и валериановой ($n = 5$) карбоновых кислот: *1*, *2* — ИК-спектры и спектры КР масляной кислоты соответственно; *3*, *4* — ИК-спектры и спектры КР валериановой кислоты соответственно.

1770 cm^{-1}, а само колебание активно как в ИК-спектрах, так и в спектрах КР. В колебательных спектрах димеров присутствуют два колебания ν(C=O) с частотами 1675 и 1720 cm^{-1}. Колебание с частотой 1675 cm^{-1} активно только в спектрах КР и соответствует одновременному увеличению (или уменьшению) длин связей C=O в молекулах димера, т. е. синфазному движению. Колебание с частотой 1720 cm^{-1} активно только в ИК-спектрах. В этом колебании группы C=O движутся в противофазе относительно друг друга, т. е. при уменьшении длины связи C=O в одной молекуле димера длина связи C=O в другой молекуле димера увеличивается. Так как в отсутствие воды молекулы карбоновых кислот образуют димеры, то сравнение ИК-спектров и спектров КР безводных жидких карбоновых кислот позволяет проверить этот результат расчетов ТФП. На рис. 6 приводится сравнение ИК- и КР-спектров валериановой ($n = 5$) и масляной ($n = 4$) кислот. Как видно из этих спектров, для этих кислот колебание ν(C=O) наблюдается на частоте 1660 cm^{-1} в спектрах КР и на частоте 1708 cm^{-1} в ИК-спектрах (рис. 6).

Как известно, в водных растворах происходит разрушение димеров, образованных молекулами карбоновых кислот, и молекулы этих кислот образуют водородные связи с молекулами воды. Это должно отражаться на спектральных характеристиках линии, соответствующей колебанию ν(C=O). В качестве примера на рис. 7

Таблица 3. Наблюдаемые частоты КР-активного колебания ν(C=O)

Одноосновные, жидкости		Одноосновные, твердые		Двухосновные, твердые	
Кислота (n)	Частота,1 cm^{-1}	Кислота (n)	Частота, cm^{-1}	Кислота (n)	Частота, cm^{-1}
Пропионовая ($n = 3$)	1660	Маргариновая ($n = 17$)	1649	Янтарная ($n = 4$)	1656
Масляная ($n = 4$)	1660	Стеариновая ($n = 18$)	1635	Адипиновая ($n = 6$)	1644
Валериановая ($n = 5$)	1660			Себациновая ($n = 10$)	1644
Капроновая ($n = 6$)	1660			Додекандиовая ($n = 12$)	1647
Каприловая ($n = 8$)	1660				

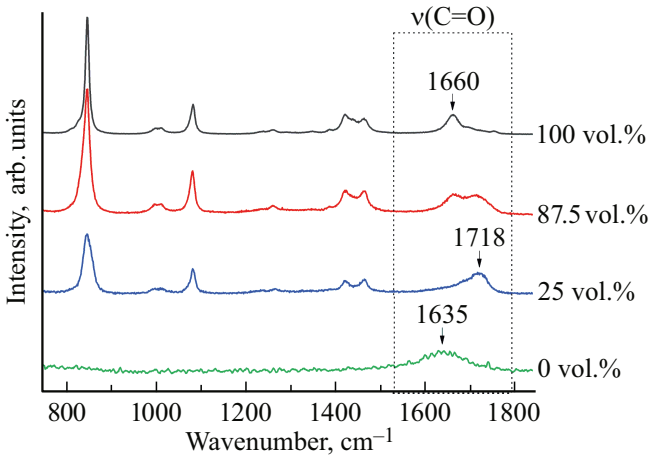


Рис. 7. Спектры КР водных растворов пропионовой кислоты различной концентрации.

приведены спектры КР водных растворов пропионовой ($n = 3$) кислоты. В этих спектрах по мере уменьшения содержания пропионовой кислоты затухает линия КР на частоте 1660 cm^{-1} и возрастает интенсивность рассеяния около 1718 cm^{-1}. Таким образом, частота ν(C=O) колебания на значении около 1660 cm^{-1} в спектрах КР может использоваться в качестве маркеров димеров одноосновных карбоновых кислот.

Выводы

В спектрах КР одноосновных и двухосновных насыщенных карбоновых кислот в области 800–1800 cm^{-1} основным маркером длины молекулы карбоновых кислот является положение линии, отвечающей симметричной валентной C–C моде (ν_s(C–C)). Эта линия локализована в области 1070–1130 cm^{-1}, и ее частота увеличивается с ростом длины молекулы. В случае одноосновных кислот зависимость частоты моды ν_s(C–C) от длины молекулы может быть описана функцией (1).

При одинаковом числе атомов углерода (n) в молекулах насыщенных карбоновых кислот частоты моды ν_s(C–C) для двухосновных кислот заметно ниже, чем для одноосновных кислот. Это связано с тем, что на частоту колебания ν_s(C–C) влияют несколько факторов: длина и массы концевых групп молекулы, наличие межмолекулярных водородных связей. Эти обстоятельства следует учитывать при идентификации карбоновых кислот в многокомпонентных системах. Для повышения надежности идентификации целесообразно определять длину молекулы одновременно по нескольким линиям.

В частности, в качестве дополнительных маркеров могут быть использованы линия КР, относящаяся к коллективным асимметричным валентным колебаниям связей C–C (ν_{as}(C–C)) в молекулах, находящихся в *транс*-конформации, а также линия КР, соответствующая суперпозиции валентных колебаний отдельных связей C–C и валентных колебаний связей C–O в молекулах с той же конформацией. Эти колебания локализованы соответственно в областях 1000–1065 cm^{-1} и 800–950 cm^{-1}. Наличие межмолекулярных водородных связей слабо влияет на частоты этих колебаний.

Дополнительно было установлено, что КР-активное валентное колебание связей C=O ν(C=O) с частотой около 1660 cm^{-1} принадлежит синфазным движениям связей C=O в димерах карбоновых кислот. Линия КР, отвечающая этому колебанию, может быть использована в качестве маркера присутствия димера в жидких одноосновных карбоновых кислотах и их водных растворах. При этом в ИК-спектрах это колебание не активно.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-22-20065, https://rscf.ru/project/25-22-20065/.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] G. Badea, G. Radu. *Carboxylic Acid — Key Role in Life Sciences* (InTech, 2018). DOI: 10.5772/intechopen.68350
[2] А.А. Башкирцева, Н.Ю. Сладовская, О.Ю. Овчинникова, Ю.С. Ласковенкова, Е.Е. Сибгатуллин. Вестник Казанского Технологического Университета, **15** (1), 24–29 (2012).
[3] M. Saggu, J. Liu, A. Patel. Pharm. Res., **32**, 2877–2888 (2015). DOI: 10.1007/s11095-015-1670-x
[4] Е.Г. Шилова, М.С. Пустобаева, А.Н. Красильникова, М.Д. Хохрякова. Медико-фармацевтический журнал „Пульс“, **24** (6), 89–93 (2022). DOI: 10.26787/nydha-2686-6838-2022-24-6-89-93
[5] В.В. Емельянов, Е.Л. Красных. Нефтехимия, **61**, 652–658 (2021). DOI: 10.31857/S0028242121050087
[6] S.M. Kuznetsov, M.S. Iablochnikova, E.A. Sagitova, K.A. Prokhorov, G.Yu. Nikolaeva, L.Yu. Ustynyuk, P.V. Ivchenko, A.A. Vinogradov, A.A. Vinogradov, I.E. Nifant'ev. Polymers (Basel), **12**, 2153 (2020). DOI: 10.3390/polym12092153
[7] V.V. Kuzmin, S.M. Kuznetsov, V.S. Novikov, L.Yu. Ustynyuk, P.V. Ivchenko, G.Yu. Nikolaeva, E.A. Sagitova. Results Chem., **7**, 101293 (2024). DOI: 10.1016/j.rechem.2023.101293
[8] G. Minoni, G. Zerbi. J. Phys. Chem., **86**, 4791–4798 (1982). DOI: 10.1021/j100221a029
[9] G. Minoni, G. Zerbi, J.F. Rabolt. J. Chem. Phys., **81**, 4782–4789 (1984). DOI: 10.1063/1.447503
[10] J.F. Rabolt, R. Twieg, C. Snyder. J. Chem. Phys., **76**, 1646–1653 (1982). DOI: 10.1063/1.443201
[11] L.E. Jamieson, A. Li, K. Faulds, D. Graham. R. Soc. Open Sci., **5**, 181483 (2018). DOI: 10.1098/rsos.181483
[12] В.С. Горелик, К.В. Глаголев, А.В. Кравцов, А.Н. Морозов, Ю.П. Куркин, К.В. Показеев. Вестник МГТУ им. Баумана, **1**, 41–50 (2002).
URL: https://library.bmstu.ru/Catalog/Details/596557
[13] V.S. Gorelik, S.S. Verjaskin, P.P. Sverbil, A.V. Chervyakov, L.I. Zlobina, O.N. Sharts. In: D.L. Andrews (Ed.), *Raman Spectroscopy: Light Scattering and Technology in Materials Science* (Proc. SPIE, 2001), pp. 25–35 (2001).
DOI: 10.1117/12.447380
[14] J.F. Rabolt. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **17**, 1457–1464 (1979). DOI: 10.1002/pol.1979.180170816
[15] A.M.A. da Costa, C.F.G.C. Geraldes, J.J.C. Teixeira-Dias. J. Raman Spectrosc., **13**, 56–62 (1982).
DOI: 10.1002/jrs.1250130111
[16] V.R. Thalladi, M. Nüsse, R. Boese. J. Am. Chem. Soc., **122**, 9227–9236 (2000). DOI: 10.1021/ja0011459
[17] J. Baker, P. Pulay. J. Chem. Phys., **117**, 1441–1449 (2002). DOI: 10.1063/1.1485723
[18] S.O. Liubimovskii, V.S. Novikov, A.V. Shlyakhtin, V.V. Kuzmin, M.M. Godyaeva, S.V. Gudkov, E.A. Sagitova, L.Yu. Ustynyuk, G.Yu. Nikolaeva. Polymers (Basel), **14**, 5367 (2022). DOI: 10.3390/polym14245367
[19] S.M. Kuznetsov, V.S. Novikov, E.A. Sagitova, L.Yu. Ustynyuk, A.A. Glikin, K.A. Prokhorov, G.Yu. Nikolaeva, P.P. Pashinin. Laser Phys., **29**, 085701 (2019). DOI: 10.1088/1555-6611/ab2908
[20] Л.Ю. Козлова et al. Опт. и спектр., **133**, 425–436 (2025). DOI: 10.61011/OS.2025.05.60779.32-25
[21] D.N. Laikov, Yu.A. Ustynyuk. Russ. Chem. Bull., **54**, 820–826 (2005). DOI: 10.1007/s11172-005-0329-x
[22] https://www.chemcraftprog.com/lite.html. (n.d.).
[23] V.S. Novikov, V.V. Kuzmin, S.M. Kuznetsov, M.E. Darvin, J. Lademann, E.A. Sagitova, L.Yu. Ustynyuk, K.A. Prokhorov, G.Yu. Nikolaeva. Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc., **255**, 119668 (2021).
DOI: 10.1016/j.saa.2021.119668
[24] E.A. Sagitova, P. Donfack, K.A. Prokhorov, S.M. Kuznetsov, M.A. Guseva, V.A. Gerasin, G.Yu. Nikolaeva, A. Materny. Laser Phys., **32**, 084009 (2022). DOI: 10.1088/1555-6611/ac7334