

DOI: 10.32864/polymmattech-2019-5-4-21-32

УДК 541.64:541.49:544.6.018.47-036.5

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СМЕШАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ (II) С ГЛИЦИНОМ И СОПОЛИМЕРОМ АКРИЛАМИДА И АКРИЛАТА НАТРИЯ

Д. Л. КУДРЯВСКИЙ¹, Е. К. ФОМИНА¹⁺, Г. В. БУТОВСКАЯ¹, Е. В. ГРИНЮК², Л. Ю. ТЫЧИНСКАЯ³,
Е. Д. СКАКОВСКИЙ³

¹Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет, пр-т Независимости, 4, 220006, г. Минск, Беларусь

³Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 13, 220072, г. Минск, Беларусь

Сополимер акриламида и акрилата натрия часто используется как пленкообразующий и адгезионно-активный компонент в составе микроудобрений, содержащих биогенные d-металлы, в том числе Cu(II). Известно, что карбоксилатные группы сополимера образуют координационные связи с ионами Cu(II), что приводит к пролонгированному высвобождению катиона металла из полимерной матрицы. Микроудобрения могут содержать и L-аминокислоты, которые защищают растения от действия стрессовых факторов (холод, засуха и т. п.). Амино- и карбоксильные группы аминокислот также являются лигандами для ионов биогенных металлов и могут, как и функциональные группы сополимера, участвовать в формировании смешанных комплексов ионов Cu(II). Цель работы — оценить возможность образования смешанных макромолекулярных комплексов ионов Cu(II) с глицином и сополимером акриламида и акрилата натрия в водных растворах, определить лигандный состав формирующихся координационных соединений при различных значениях pH и мольных отношениях компонентов. Для определения лигандного состава комплексов использовали методы ЯМР ¹³C, Фурье-ИК НПВО и ЭПР спектроскопии и молекулярной абсорбционной спектрофотометрии. Обнаружено, что в водных растворах ионов Cu(II) с добавками глицина и сополимера акриламида с акрилатом натрия формируются макромолекулярные смешанные комплексы, в которых лигандами являются карбоксилатные группы сополимера, карбоксильные и аминогруппы глицина. Установлено, что часть карбоксилатных групп сополимера в составе смешанного комплекса ионов Cu(II) замещается карбоксильными группами глицина при переходе от слабодиссоциирующей среды (pH 5) к нейтральной (pH 7). Сделано предположение, что смешанный комплекс имеет ту же геометрию координационного узла, что и комплекс Cu(II) с сополимером акриламида и акрилата натрия, и является биядерным при pH 5 и мольных отношениях глицин : COO⁻ сополимера : ионы Cu(II) = 4 : 4 : 1. С практической точки зрения применение растворов смешанных комплексов в качестве жидких микроудобрений позволит значительно упростить приготовление многокомпонентных рабочих растворов для предпосевного инкрустирования семян и обработки вегетирующих растений.

Ключевые слова: сополимер акриламида и акрилата натрия, глицин, макромолекулярные металлокомплексы, смешанные комплексы, ионы Cu(II), водные растворы.

MACROMOLECULAR MIXED COMPLEXES OF COPPER (II) WITH GLYCINE AND COPOLYMER OF ACRYLAMIDE AND SODIUM ACRYLATE

D. L. KUDRYAVSKY¹, E. K. FOMINA¹⁺, G. V. BUTOVSKAYA¹, E. V. GRINYUK², L. YU. TYCHINSKAYA³,
E. D. SKAKOVSKY³

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: famina@bsu.by

¹Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Leningradskaya St., 14, 220006, Minsk, Belarus²Belarusian State University, Nezavisimosti Ave, 4, 220030, Minsk, Belarus³Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences, Surganova St., 13, 220072, Minsk, Belarus

Acrylamide and sodium acrylate copolymer is often used as a film-forming and adhesive-active component in micro-fertilizers containing biogenic d-metals, including Cu(II). Carboxylate groups of the copolymer are known to form coordination bonds with Cu(II) ions, which leads to prolonged release of metal cation from a polymer matrix. L-amino acids that protect plants under stressful conditions (cold, dry, etc.) can be in micro-fertilizers as well. Amino and carboxylic groups of amino acid being ligands for biogenic metal ions may participate in mixed Cu(II) ion complexes formation alongside with copolymer functional groups. This work is aimed at a possibility elucidation of mixed macromolecular complexes formation of Cu(II) ions with glycine and copolymer of acrylamide and sodium acrylate in aqueous solutions and determination of a ligand composition of the coordination compounds formed at different pH values and components molar ratio. To clarify a ligand composition of the complexes FTIR ATR, ¹³C NMR, EPR spectroscopy and molecular absorption spectrophotometry were used. The addition of glycine and acrylamide with sodium acrylate copolymer to aqueous solutions of Cu(II) ions has been found to result in the formation of macromolecular mixed metal complexes, copolymer carboxylate groups, glycine carboxyl and amino groups acting as ligands in these complexes. Glycine carboxyl groups have been shown to replace some carboxylate groups of the copolymer in the mixed Cu(II) ions complex when slightly acidic medium (pH 5) is changed to neutral (pH 7). It has been suggested that mixed complex has the coordination geometry analogous to Cu(II) complex with acrylamide and sodium acrylate copolymer and is binuclear at pH 5 and molar ratio of glycine : COO⁻ copolymer : Cu(II) ions = 4 : 4 : 1. Practically speaking, the use of mixed complex solutions as liquid micro-fertilizers will make it possible to significantly simplify the preparation of multicomponent work solutions for presowing seed incrustation and processing of vegetating plants.

Keywords: acrylamide and sodium acrylate copolymer, glycine, macromolecular metal complexes, mixed complexes, Cu(II) ions, aqueous solutions.

Введение

Макромолекулярные металлокомплексы (ММК) отличаются от классических комплексных соединений тем, что в их состав входят атомы, принадлежащие молекулам полимеров [1–3]. Комплексообразователем обычно является ион металла, имеющий свободные электронные орбитали и способный выступать в роли акцептора неподеленных пар электронов атомов (чаще всего кислорода, азота, серы) как основной цепи, так и функциональных групп макромолекулы. Наибольший практический интерес представляют ММК, формирующиеся в водных растворах солей металлов и полимера. К водорастворимым полимерам относятся, в частности, продукты щелочного гидролиза полиакриламида или полиакрилонитрила. В состав макромолекул гидролизатов входят одновременно амидная и карбоксилатная функциональные группы. По существу, они являются сополимерами акриламида (АА) и акрилата натрия (АНа), содержание звеньев сомономеров в макромолекулах которых легко регулируется путем изменения условий проведения щелочного гидролиза.

Образование ММК сополимера АА и АНа позволяет использовать его в таких областях, как очистка сточных вод от тяжелых металлов, повышение отдачи пластов при нефтедобыче, а также при анализе содержания ионов металлов в природных водах [4–7].

В растениеводстве ММК с участием атомов сополимера АА с АНа эффективны при приготовле-

нии защитно-стимулирующих составов (ЗСС), которые представляют собой полимерные водные пленкообразующие растворы, содержащие необходимые для растений химические или биологические средства защиты от болезней, регуляторы роста, а также макро- (азот, фосфор, калий) и микроэлементы (медь, цинк, марганец, кобальт, железо и др.) [8–14]. Соплимер АА с АНа в ЗСС традиционно используют в качестве адгезива. Он выполняет функции водоудерживающего, пленкообразующего и пролонгирующего средства, в то же время выступает в роли высокомолекулярного лиганда, образуя химические связи с ионами биогенных металлов [10, 12].

В последнее время в состав препаратов растениеводческого назначения все чаще включают аминокислоты, полученные путем гидролиза белков [15]. Растения способны синтезировать все необходимые для них аминокислоты в процессе нормального обмена веществ. Однако в стрессовых состояниях (низкие температуры, засуха и т. п.) обмен веществ замедляется, и выход аминокислот снижается. Поступление аминокислот извне, например со специальными удобрениями [16], позволяет растению ускорить метаболические процессы, не тратя дополнительную энергию на их собственный синтез.

Известно, что аминокислоты способны к образованию координационных связей с ионами биогенных d-металлов (микроэлементов) [17, 18], формируя комплексные или хелатные соединения.

Когда в состав ЗСС входят соли биогенных металлов, некоторых протеиногенных аминокислот и сополимера АА с АНа, не исключено появление

смешанных ММК этих металлов, при этом роль лигандов могут выполнять функциональные группы как аминокислот, так и сополимера. С практической точки зрения установление стехиометрии ММК важно, поскольку состав влияет на растворимость комплексов в воде. Для использования в растениеводстве необходимо получить водорастворимые соединения, которые затем можно использовать как компоненты рабочих растворов для предпосевной обработки семян или вегетирующих растений, легко совмещаемые с различными агрохимическими препаратами.

Сополимер АА и АNa является полиэлектролитом, поскольку его макромолекула содержит заряженные карбоксилатные группы. Ранее было установлено [12], что для сополимера АА и АNa, полученного щелочным гидролизом полиакрилонитрильного волокна с долей звеньев АNa 80 мол.%, значение pK_a составляет 3,5. Следовательно, при pH 3,5 около 50% карбоксильных групп сополимера диссоциированы. Диссоциация карбоксильной группы и превращение ее в заряженную карбоксилатную увеличивает способность сополимера к образованию координационной связи с ионами металла (M(II)), так как на первой стадии взаимодействия имеет место электростатическое притяжение [19]. Однако при высоких значениях pH значительно снижается концентрация свободных ионов M(II), вследствие образования нерастворимых гидроксидов. Известно [20], что молекулы аминокислот в водных растворах существуют преимущественно в виде биполярных цвиттер-ионов, при значениях pH ниже их изоэлектрической точки равновесие смещается в сторону образования катионных форм, а при pH выше изоэлектрической точки — анионных форм. Таким образом, состав формирующихся в водных растворах комплексов ионов биогенных металлов с молекулами различных электролитов в качестве лигандов, а также тип функциональных групп, принимающих участие в координации, в значительной степени будут определяться кислотностью среды.

Цель работы — оценить возможность образования смешанных макромолекулярных комплексов ионов Cu(II) с глицином и сополимером акриламида и акрилата натрия в водных растворах, определить лигандный состав формирующихся координационных соединений при различных значениях pH и мольных отношениях компонентов.

Материалы и методы исследования

В качестве исходного высокомолекулярного соединения использовали препарат ВРП-3 («Лесохимик», Беларусь), представляющий собой водно-солевой раствор сополимера АА и АNa, полученный щелочным гидролизом полиакрилонитрильного волокна Нитрон Д с последующей нейтрализацией уксусной кислотой.

Промышленный препарат ВРП-3 очищали от низкомолекулярных растворимых примесей, глав-

ным образом от ацетата натрия, путем диализа. Полупроницаемую целлофановую оболочку, содержащую 50% раствор ВРП-3, помещали в емкость с дистиллированной водой. Воду в диализаторе меняли каждые 2 часа (4–5 раз). По окончании диализа раствор сополимера фильтровали через бумажный фильтр для отделения нерастворимых примесей. Очищенный образец сушили при 353 К до постоянной массы, затем полученный порошок использовали для приготовления растворов в дистиллированной и деэтерированной воде (D₂O).

Средневязкостная молекулярная масса сополимера составляла $1,23 \pm 0,15 \cdot 10^5$ Да. Содержание акрилатных звеньев в его цепи по данным спектроскопии ЯМР ¹³C — 80 мол.%.

В качестве источника ионов Cu(II) применяли CuCl₂·2H₂O квалификации «х. ч.». Использовали глицин (Gly) квалификации «ч. д. а.».

Молекулярная абсорбционная спектроскопия. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре «РВ2201» («СОЛАР», Беларусь) в диапазоне длин волн от 190 нм до 1100 нм с шагом 1 нм. Спектры водных растворов CuCl₂, CuCl₂ с сополимером АА и АNa, CuCl₂ с глицином, а также растворов, содержащих одновременно ионы Cu(II), сополимер и глицин, записывали через 24 часа после приготовления в кварцевых кюветах толщиной 10 мм. Концентрация ионов Cu(II) в растворах составляла 0,01 моль·л⁻¹, концентрация аминокислоты — 0,04 моль·л⁻¹, а концентрацию сополимера подбирали таким образом, чтобы содержание карбоксилатных (COO⁻) групп было равно 0,04 моль·л⁻¹. Значение pH всех растворов довели до 7 или 5, добавляя 0,1 н и 0,08 н растворы HCl и NaOH соответственно. Выбор концентрации ионов Cu(II) обусловлен тем, что примерно такую концентрацию этого биогенного металла применяют в рабочих растворах, предназначенных для обработки вегетирующих растений. Ранее было установлено [10], что полимерный комплекс становится нерастворимым в воде при мольных отношениях COO⁻: ион M(II) < 3 : 1, где M(II) — это Cu(II), Zn(II) или Mn(II). Поэтому для обеспечения растворимости ММК брали четырехкратный избыток карбоксилатных групп сополимера по отношению к иону металла.

Для изучения влияния мольных отношений компонентов на комплексообразование использовали растворы с концентрацией ионов Cu(II), равной 2 ммоль·л⁻¹. Концентрации глицина и сополимера подбирали таким образом, чтобы получить растворы с мольными отношениями Gly : COO⁻ сополимера АА и АNa : ионы Cu(II) — 12 : 6 : 1, 9 : 6 : 1, 6 : 6 : 1, 4 : 6 : 1, 2 : 6 : 1. Кроме того, готовили растворы CuCl₂ с одним из лигандов при мольных отношениях Gly : ионы Cu(II) = 12 : 1 или COO⁻ сополимера АА и АNa : ионы Cu(II) = 6 : 1.

Значение pH контролировали при помощи потенциометра pH-метра «НН 8314» («Hanna Instruments Inc.», Италия) с комбинированным стек-

лянным электродом «ЭСКЛ-08М» («Гомельский завод измерительных приборов», Беларусь).

Спектроскопия ЯМР ^{13}C . Регистрацию спектров ЯМР ^{13}C проводили на приборе «AVANCE-500» («Bruker», Германия) при рабочей частоте 126 МГц, применяя импульсную последовательность *Inverse-gated* (генератор развязки от протонов включен при считывании сигнала и выключен на период релаксационной задержки), что позволило минимизировать влияние ядерного эффекта Оверхаузера. Использовали следующие условия записи спектров: время выборки спада свободной индукции $AQT = 0,5$ с; время релаксационной задержки $RD = 2$ с, которое превышало величину $5 T_1$ (где T_1 — время спин-решеточной релаксации наиболее медленно релаксирующих ядер); количество накоплений $NS = 22000$; число точек, описывающих реальный спектр, $SI = 32$ К. Запись спектров проводили при температуре 293 К. В качестве внутреннего стандарта в растворы, содержащие сополимер АА и АNa, добавляли глицерин, а в растворы глицина и комплекса ионов Cu(II) с глицином — дейтерированный метанол. Химический сдвиг δ атома углерода группы СН глицерина равен 72,37 м. д., а δ сигнала атома углерода дейтерированного метанола — 49,05 м. д.

Растворы образцов для ЯМР-спектроскопии готовили в D_2O . Порошок сополимера засыпали в ампулу, предназначенную для записи спектра ЯМР ^{13}C , и добавляли D_2O . Концентрация раствора сополимера составляла 10 мас.%. Содержимое ампулы перемешивали до полного растворения сополимера. При исследовании ММК Cu(II) с сополимером АА и АNa в ампулу с раствором сополимером добавляли раствор CuCl_2 в D_2O . Для доведения рН до 5 приливали 1 н раствор HCl в количестве 29 мас.%. Массовая доля сополимера в растворе была равна 10%, а мольное отношение COO^- сополимера АА и АNa : ионы Cu(II) составляло 80 : 1.

При исследовании комплекса ионов Cu(II) с глицином к раствору аминокислоты добавляли раствор CuCl_2 в D_2O , затем рН доводили до 5 при помощи 1 н раствора NaOH , взятого в количестве 1,9 мас.%. Концентрацию глицина подбирали так, чтобы мольное отношение $\text{Gly} : \text{Cu(II)}$ составляло 80 : 1.

При исследовании растворов соли Cu(II) с сополимером АА и АNa и глицином сополимер в виде порошка засыпали в ампулу и добавляли раствор глицина и CuCl_2 в D_2O . рН приготовленного раствора был равен 6,9. Кроме того, в другой ампуле готовили раствор, содержащий те же компоненты. рН доводили до 5, добавляя 1 н HCl в количестве 26,5 мас.%. Массовая доля сополимера в растворах была равна 10%, а мольное отношение COO^- сополимера : $\text{Gly} : \text{Cu(II)}$ составляло 80 : 80 : 1.

Регистрацию спектров проводили через 2 суток после приготовления растворов.

Ширину сигналов атомов углерода на середине высоты определяли при помощи программы *Netzsch*

Peak Separation («Netzsch», Германия) с использованием функции Пирсона.

Фурье-ИК спектроскопия. ИК спектры образцов записывали на Фурье-ИК спектрометре «BRUKER ALPHA» («Bruker», Германия) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (приставка «ATR Di») в диапазоне волновых чисел от 4000 до 400 cm^{-1} с шагом 2 cm^{-1} . Количество сканирований составляло 24. Спектры разбавленных водных растворов были малоинформативны из-за низкой интенсивности полос поглощения. Поэтому растворы CuCl_2 с добавками аминокислоты и сополимера, полученные при мольных отношениях $\text{Gly} : \text{ионы Cu(II) и COO}^- \text{ сополимера АА и АNa} : \text{ионы Cu(II)}$, равных 4 : 1, переносили в полистирольные чашки Петри и высушивали в сушильном шкафу при 333 К до постоянной массы. Снимали полученные пленки и растирали их в ступке. Экспериментальные образцы представляли собой порошки с неоднородными по размеру частицами, поэтому спектры нормировали, используя реперную полосу при 1450 cm^{-1} (деформационные колебания CH_2 группы). Математическую обработку спектров проводили с помощью программ *Omnis* («Thermo Scientific», США) и *Origin 8* («OriginLab Corporation», США). Для определения максимумов перекрывающихся полос поглощения использовали вторые производные спектров.

Спектроскопия ЭПР. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре «EPRA 9300/CMS 8400» («АДАНИ», Беларусь) при температуре 302 К. Частота резонатора составляла 9,4 ГГц. Для повышения чувствительности применяли высокочастотную модуляцию амплитудой 100 мкТл. Чувствительность спектра ЭПР в присутствии в образцах воды значительно снижается, поэтому использовали порошки на основе высушенных растворов, содержащих комплексы ионов Cu(II) с сополимером АА и АNa и глицином, как и для Фурье-ИК спектроскопии. Порошки помещали в кварцевые капилляры объемом 30 мкл, которые закрепляли в центре рабочего резонатора.

Значения g -факторов, соответствующих спектральным линиям, вычисляли при помощи программы *EPR Commander* («АДАНИ», Беларусь) по формуле:

$$g = \frac{h\nu}{\beta B},$$

где h , Дж·с — постоянная Планка; ν , Гц — частота резонатора; β , Дж/Тл — магнетон Бора; B , Тл — напряженность магнитного поля.

Результаты и их обсуждение

Известно, что наиболее подходящим методом для обнаружения комплексов в растворах и определения их состава является молекулярная абсорбционная спектрофотометрия [21–24].

В спектрах поглощения продуктов взаимодей-

ствия сополимера АА и АNa с хлоридом Cu(II) в водном растворе в видимой области наблюдается гипсохромный сдвиг максимума, соответствующего хлориду Cu(II). Полоса поглощения при 810 нм (рис. 1, кривая 1), характерная для водного раствора CuCl₂, исчезает, но появляется более интенсивная полоса при 716 нм (рис. 1, кривая 2). Изменение электронных спектров обусловлено формированием ММК, что отмечалось ранее в ряде работ, посвященных комплексам ионов Cu(II) с карбоксилсодержащими полимерами [21–23].

Электронные спектры поглощения водных растворов комплексов ионов Cu(II) с глицином имеют максимум в области 630 нм (рис. 1, кривая 3), что согласуется с данными, полученными в работе [24].

Для полосы поглощения продукта взаимодействия ионов Cu(II) с сополимером АА и АNa и глицином (рис. 1, кривая 4) наблюдается bathochромный сдвиг, по сравнению с полосой комплекса ионов Cu(II) с глицином, и гипсохромный сдвиг, по сравнению с полосой ММК ионов Cu(II) с сополимером. Кроме того, отмечается увеличение интенсивности этой полосы поглощения при длине волны, для которой поглощательная способность монолигандных комплексов ионов Cu(II) с сополимером и ионов Cu(II) с глицином одинакова, что свидетельствует об образовании смешанного комплекса в соответствии с [25].

Положение максимума и интенсивность полосы поглощения в спектрах смешанного комплекса в значительной мере зависит от pH раствора. Так, при pH 7 наблюдается полоса поглощения при 637 нм (рис. 1, а, кривая 4), а при pH 5 — при 690 нм (рис. 1, б, кривая 4). Это позволяет предположить, что тип функциональных групп, участвующих в координации, изменяется в зависимости от pH, что, в свою очередь, связано с увеличением количества катионных форм аминокислоты в равновесии при подкислении раствора. Изoeлектрическая

точка глицина равна 5,97 [20]. При pH 5 в растворе преобладают катионные и цвиттер-ионные формы, а при pH 7 — анионные и цвиттер-ионные формы аминокислоты. Степень диссоциации карбоксильных групп сополимера увеличивается незначительно при переходе от pH 5 к pH 7 в соответствии с установленным ранее значением рK_a для сополимера, равным 3,5.

На рис. 2 изображены участки электронных спектров поглощения комплексов ионов Cu(II) с глицином и сополимером АА и АNa при pH 5 и различных мольных соотношениях функциональных групп сополимера и аминокислоты. Добавление сополимера к раствору, содержащему ионы Cu(II) и глицин, приводит к образованию смешанного комплекса, что в электронных спектрах проявляется как bathochромный сдвиг полосы поглощения от 630 нм (рис. 2, кривая 1) к 670 нм (рис. 2, кривая 2). Известно, что положение максимума полосы поглощения зависит от геометрии комплекса, в том числе и для ММК [26].

Уменьшение количества глицина в системе при постоянных концентрациях ионов Cu(II) и карбоксилатных групп сополимера приводит к формированию комплексов, для которых характерно увеличение интенсивности и больший bathochромный сдвиг полос поглощения (рис. 2, кривые 3–6). Полное же удаление глицина из системы выражается в том, что полоса поглощения образующегося комплекса (рис. 2, кривая 7) имеет меньшую интенсивность в сравнении с полосой поглощения раствора, в котором мольное отношение Gly : COO⁻ группы сополимера : ионы Cu(II) составляет 2 : 6 : 1 (рис. 2, кривая 6). При этом положение максимума остается неизменным, что говорит о том, что смешанный комплекс имеет ту же геометрию координационного узла, что и комплекс Cu(II) с сополимером АА и АNa, но изменяется состав внутренней координационной сферы [25, 26].

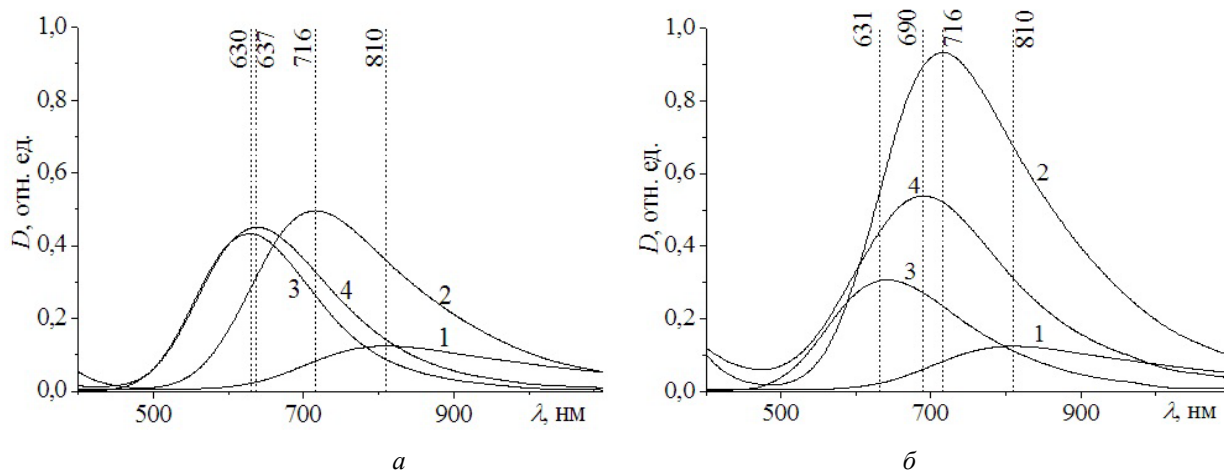


Рисунок 1 — Участки электронных спектров поглощения водных растворов CuCl₂ (1), CuCl₂ с сополимером АА и АNa (2), CuCl₂ с Gly (3), CuCl₂ с Gly и сополимером АА и АNa (4) при pH 7 (а) и при pH 5 (б)

Fig. 1 — Fragments of absorption spectra of CuCl₂ (1), CuCl₂ with AA and ANa copolymer (2), CuCl₂ with Gly (3), CuCl₂ with AA and ANa copolymer and Gly (4) in aqueous solutions at pH 7 (a) and pH 5 (b)

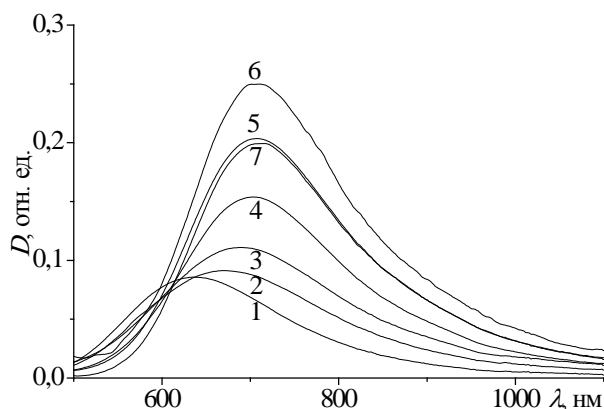


Рисунок 2 — Участки электронных спектров поглощения водных растворов CuCl_2 с Gly (1), CuCl_2 с Gly и сополимером AA и ANa при мольных отношениях Gly : COO^- сополимера : ионы Cu(II) = 12 : 6 : 1 (2), 9 : 6 : 1 (3), 6 : 6 : 1 (4), 4 : 6 : 1 (5), 2 : 6 : 1 (6), CuCl_2 с сополимером AA и ANa (7) при pH 5

Fig. 2 — Fragments of absorption spectra of CuCl_2 with Gly (1), CuCl_2 with AA and ANa copolymer and Gly at molar ratio of Gly : copolymer COO^- : Cu(II) ions = 12 : 6 : 1 (2), 9 : 6 : 1 (3), 6 : 6 : 1 (4), 4 : 6 : 1 (5), 2 : 6 : 1 (6), CuCl_2 with AA and ANa copolymer (7) in aqueous solutions at pH 5

Поскольку спектроскопия ЯМР ^{13}C оказалась весьма информативна при изучении состава комплексов ионов Cu(II) с поли(D-глутаминовой) кислотой [27], а также ионов Sr(III) с функционализированным полиакриламидом [28] и ионов Cu(II) с карбоксилированным полиакриламидом [29], этот метод мы применили для установления лигандного состава смешанных комплексов ионов Cu(II) с глицином и сополимером AA и ANa. Катион Cu(II) обладает парамагнитными свойствами вследствие наличия неспаренного электрона ($3d^9$). В работах [12, 29] отмечается, что в спектрах ЯМР ^{13}C растворов ионов Cu(II) с сополимером AA и ANa наблюдается парамагнитный сдвиг и уширение сигналов атомов углерода, входящих в состав функциональных групп, которые участвуют в координации.

В спектрах ЯМР ^{13}C растворов сополимера AA и ANa и глицина наблюдаются сигналы атомов углерода, обозначенные соответственно как C_1 – C_6 (рис. 3, а) и как C_A , C_B (рис. 3, б), с химическим сдвигом в диапазоне 36–185 м. д. (рис. 4, а, б). Отнесение сигналов атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C сополимера AA и ANa проводили в соответствии с [30].

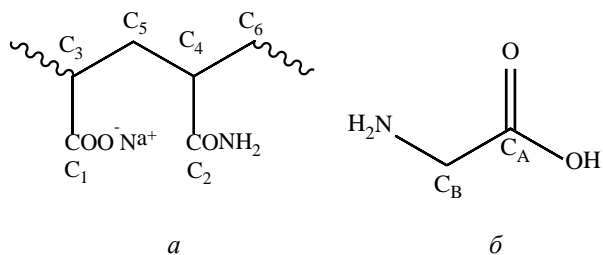


Рисунок 3 — Обозначения атомов углерода на участке цепи сополимера AA и ANa (а) и в молекуле глицина (б)
Fig. 3 — Carbon atoms designation in AA and ANa copolymer chain fragment (a) and glycine molecule (b)

При добавлении хлорида Cu(II) к раствору глицина в дейтерированной воде (pH 5) при мольных отношениях ионов $\text{Cu(II)} : \text{Gly} = 1 : 80$, в спектре ЯМР ^{13}C (рис. 4, в) наблюдается уширение сигналов атомов углерода C_A карбоксильной группы и C_B метиленовой группы аминокислоты. Уширение сигналов C_A и C_B в спектре обусловлено как прямым воздействием парамагнитного иона Cu(II) через пространство, так и образованием координационных связей ионов Cu(II) с функциональными группами глицина. При этом сигнал C_B уширяется более чем в 17 раз, а сигнал C_A — в 3 раза, что может свидетельствовать об участии в координации атома азота аминокислоты.

В спектре ЯМР ^{13}C раствора сополимера AA и ANa с добавкой CuCl_2 в мольных отношениях ионов $\text{Cu(II)} : \text{COO}^-$ сополимера = 1 : 80 при pH 5 наблюдается парамагнитный сдвиг и уширение сигналов атомов углерода C_1 карбоксилатной группы и C_3 метиновой группы, связанной с карбоксилатной (рис. 4, з). Уширение сигналов столь существенное, что их количественные параметры (химический сдвиг, интегральная интенсивность, ширина спектральных линий) не определяются. При этом не происходит заметного уширения и сдвига сигналов, соответствующих атомам углерода C_2 амидной группы и C_4 метиновой группы акриламидного звена, что говорит об участии в координации исключительно карбоксилатных групп сополимера.

При добавлении ионов Cu(II) в раствор, содержащий глицин и сополимер AA и ANa в мольных отношениях $\text{Cu(II)} : \text{COO}^-$ сополимера : Gly = 1 : 80 : 80 при pH 5, образуется соединение, в спектре ЯМР ^{13}C которого также наблюдается заметный сдвиг и уширение сигналов атомов углерода C_1 карбоксилатной группы и C_3 метиновой группы акрилатного звена по сравнению с аналогичными сигналами атомов углерода в спектре исходного сополимера (рис. 4, д и табл. 1). Кроме того, сигналы атомов углерода C_A карбоксильной и C_B метиленовой групп аминокислоты уширены, как и в спектре комплекса ионов Cu(II) с аминокислотой. Это может быть обусловлено образованием комплексного соединения, в котором лигандами являются карбоксилатные группы сополимера AA и ANa, карбоксильные и аминогруппы глицина.

В спектре ЯМР ^{13}C смешанного комплекса при тех же мольных отношениях компонентов в растворе и pH 6,9 (рис. 4, д) сигналы атомов углерода C_1 карбоксилатной группы и C_3 метиновой группы акрилатного звена сополимера уширяются в меньшей степени, чем в спектре раствора смешанного ММК при pH 5. Сигнал атома углерода C_A карбоксильной группы глицина в спектре раствора смешанного комплекса при pH 6,9 уширяется более чем в 4 раза по сравнению со спектром раствора при pH 5, а сигнал атома углерода C_B метиленовой группы — менее чем в 2 раза (табл. 1). Это может свидетельствовать о замещении в координационной сфере ионов Cu(II) карбоксилатных групп сополимера карбоксильными группами глицина при переходе из слабокислой среды в нейтральную.

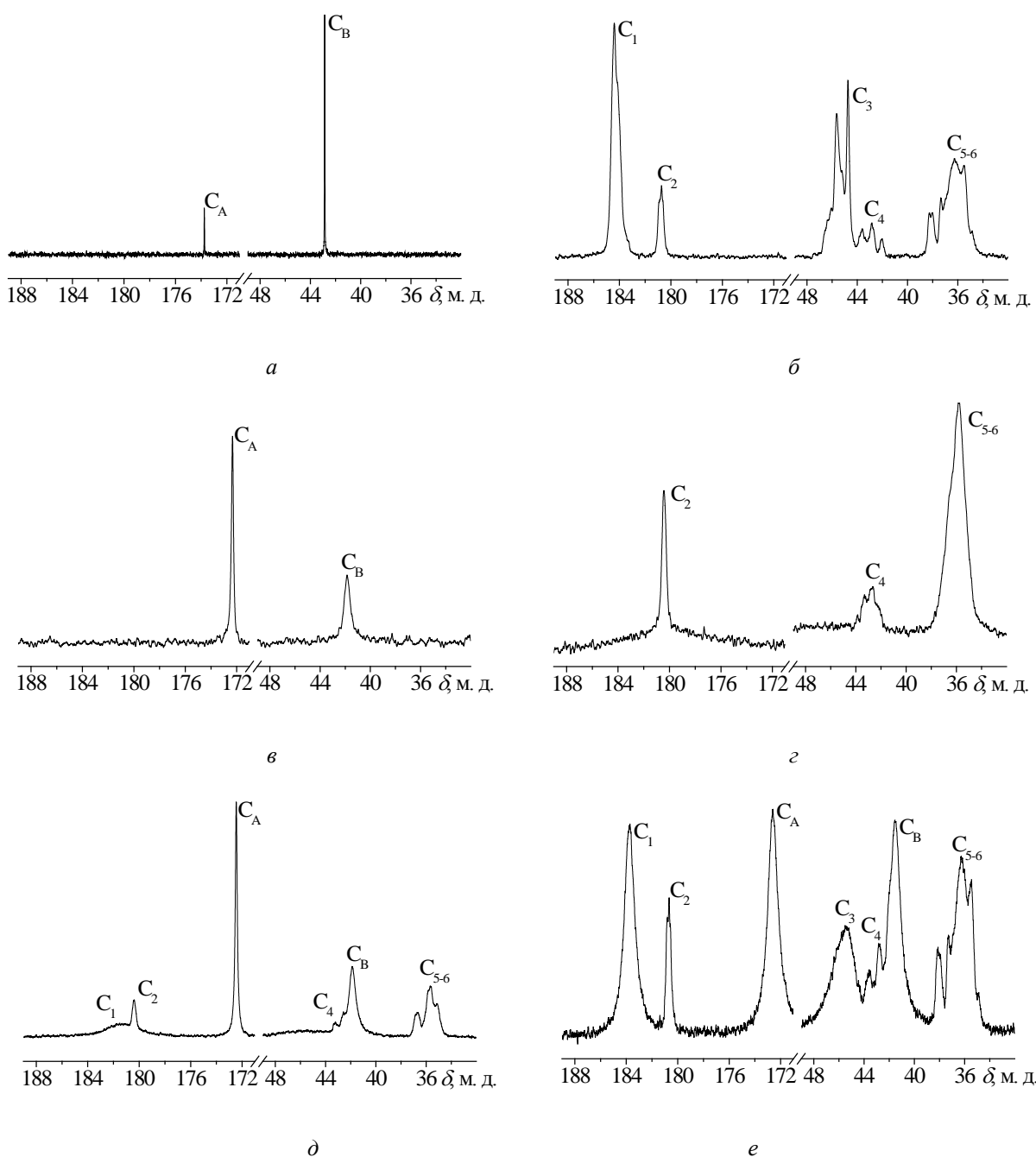


Рисунок 4 — Фрагменты спектров ЯМР ^{13}C растворов в D_2O глицина (а), сополимера АА и АNa (б), CuCl_2 с Gly при pH 5 (в), CuCl_2 с сополимером АА и АNa с при pH 5 (г), CuCl_2 с сополимером АА и АNa и Gly при pH 5 (д) и при pH 7 (е)
 Fig. 4 — Fragments of ^{13}C NMR spectra of glycine (a), AA and ANa copolymer (б), CuCl_2 with Gly at pH 5 (в), CuCl_2 with AA and ANa copolymer at pH 5 (г), CuCl_2 with AA and ANa copolymer and Gly at pH 5 (д) and pH 7 (е) D_2O solutions

Для определения состава комплексов ионов биогенных металлов с карбоксилсодержащими соединениями используется ИК спектроскопия [31]. Отнесение полос поглощения в Фурье-ИК спектрах сополимера АА и АNa и комплекса ионов $\text{Cu}(\text{II})$ с сополимером АА и АNa, а также глицина и комплексов меди с глицином проводили как в [12] и [24, 32] соответственно. Значения волновых чисел валентных асимметричных (ν^a) и валентных симметричных (ν^s) колебаний карбоксильных групп сополимера, глицина, деформационных колебаний (δ) NH_2 амидной группы сополимера и аминогрупп

глицина, а также ν^s колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ амидной группы сополимера представлены в табл. 2.

В спектрах комплексов ионов $\text{Cu}(\text{II})$ с сополимером АА и АNa при pH 5 и 7 наблюдается появление новых полос поглощения в области $1561 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ и $1406 \pm 1 \text{ см}^{-1}$, относящихся соответственно к ν^a и ν^s карбоксилатной группы, связанной с ионами $\text{Cu}(\text{II})$. Необходимо отметить, что в ИК спектрах ММК $\text{Cu}(\text{II})$ с сополимером при pH 7 присутствуют и полосы поглощения, характерные для ν^a и ν^s свободной карбоксилатной группы сополимера и расположенные в диапазоне волновых чисел

Таблица 1 — Влияние ионов Cu(II) на параметры сигналов атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C сополимера AA и ANa и глицина (растворы в D_2O)Table 1 — Effect of Cu(II) ions on signals parameters of carbon atoms in ^{13}C NMR spectra of AA and ANa copolymer and glycine (D_2O solutions)

Лиганды	Ион металла	pH	Интегральная интенсивность (отн. ед.) / полуширина сигналов (Гц)						
			C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅₋₆	C _A	C _B
Gly	–	2,5	–	–	–	–	–	HO*/5,1	HO*/3,6
Сополимер AA и ANa	–	7,5	0,81/87,2	0,16/53,1	0,80/130,2	0,17/139,9	1,00/300,8	–	–
Gly	Cu (II)	5,0	–	–	–	–	–	1,00/17,0	0,93 / 63,0
Сополимер AA и ANa	Cu (II)	5,0	HO*	0,22/45,5	HO*	0,22/189,6	1,00/190,9	–	–
Gly и сополимер AA и ANa	Cu (II)	5,0	0,49/318,5	0,23/40,4	HO*	0,21/106,2	1,00/206,0	0,99/24,0	0,88/74,6
Gly и сополимер AA и ANa	Cu (II)	6,9	0,65/118,8	0,18/53,1	0,64/240,2	0,25/139,0	1,00/275,6	0,78/116,3	0,71/136,5

Примечание: * – не определяется (HO)

Таблица 2 — Положение полос поглощения в Фурье-ИК спектрах комплексов ионов Cu(II) с сополимером AA и ANa и глицином, а также свободных лигандов в диапазоне 1700–1350 cm^{-1} Table 2 — Absorption bands position in FTIR spectra of Cu(II) ions complexes with AA and ANa copolymer and glycine, and free ligands in the range of 1700–1350 cm^{-1}

Лиганды	Ион металла	pH	Положение полосы в Фурье-ИК спектре, волновое число, cm^{-1}			
			$\nu^a_{\text{COO}^-}$	$\nu^s_{\text{COO}^-}$	δ_{NH_2}	$\nu^s_{\text{CONH}_2}$
Gly	–	–	1573	1388	1612	–
Сополимер AA и ANa	–	–	1542	1398	1604	1661
Сополимер AA и ANa	Cu (II)	5,0	1562	1407, 1395	1604	1661
Сополимер AA и ANa	Cu (II)	7,0	1560, 1541	1405, 1396	1604	1661
Gly	Cu (II)	5,0	1590, 1575	1404, 1385	1602	–
Gly	Cu (II)	7,0	1589, 1575	1405, 1386	1602	–
Gly и сополимер AA и ANa	Cu (II)	5,0	1590, 1575, 1560	1405, 1385	1603	1662
Gly и сополимер AA и ANa	Cu (II)	7,0	1590, 1576, 1560, 1542	1405, 1390	1602	1662

$1541 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ и $1397 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ соответственно. Это можно объяснить тем, что при pH 7 не все карбоксилатные группы сополимера принимают участие в формировании полимерного комплекса, поскольку при переходе в нейтральную и щелочную области в растворе возрастает концентрация гидроксид-ионов, выступающих в роли конкурирующих лигандов. В ИК спектре ММК Cu(II) с сополимером при pH 5 полос поглощения свободных карбоксилатных групп не наблюдается.

Положение полос поглощения ν^s связи C=O и δ_{NH_2} амидной группы сополимера в ИК спектрах комплексов ионов Cu(II) с сополимером AA и ANa не меняется по сравнению со спектром исходного сополимера (табл. 2). Это подтверждает, что амидные группы сополимера не взаимодействуют с ионами Cu(II), как было показано методом спектроскопии ЯМР ^{13}C .

В спектрах комплексов ионов Cu(II) с глицином при pH 5 и 7 в сравнении со спектром аминокислоты появляются новые полосы поглощения при $1590 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ и $1405 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, соответствующие ν^a и ν^s карбоксильной группы. Кроме того, наблюдается сдвиг полосы поглощения, относящейся к δ аминогруппы глицина, от 1612 cm^{-1} в спектре аминокис-

лоты к 1602 cm^{-1} в спектре комплекса. Это свидетельствует об образовании координационного соединения ионов Cu(II), в котором лигандами являются обе функциональные группы глицина. Часть карбоксильных групп аминокислоты не принимает участия в комплексообразовании при pH 5 и 7, что отражается в спектрах комплексов ионов Cu(II) с глицином сохранением полос поглощения, характерных для ν^a и ν^s свободной карбоксильной группы ($1574 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ и $1386 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$).

В ИК спектрах смешанного комплекса ионов Cu(II) с глицином и сополимером при pH 7 наблюдаются полосы поглощения ν^a карбоксилатной группы сополимера, связанной и не связанной с ионами меди (1560 cm^{-1} и 1542 cm^{-1} соответственно), а также ν^a колебаний свободной карбоксильной группы глицина (1576 cm^{-1}) и координированной с ионами меди (1590 cm^{-1}). Полосы поглощения ν^s колебаний свободных и связанных с ионами Cu(II) карбоксильных групп сополимера и глицина в спектре смешанного комплекса перекрываются и находятся при 1390 cm^{-1} и 1405 cm^{-1} соответственно. Полоса поглощения δ аминогруппы глицина расположена при том же значении волнового числа, что и в спектре монолигандного комплекса ионов

Cu(II) с аминокислотой, и перекрывается со слабоинтенсивной полосой δ NH₂ амидной группы сополимера. Таким образом, в состав смешанного комплекса ионов Cu(II) при pH 7 входят карбоксильные и аминогруппы глицина, а также карбоксилатные группы сополимера AA и ANa.

При pH 5 в растворе CuCl₂ с добавками глицина и сополимера формируется смешанный комплекс, в Фурье-ИК спектре которого отсутствуют полосы поглощения ν^a и ν^s свободной карбоксилатной группы сополимера (табл. 2). Это согласуется с данными спектроскопии ЯМР ¹³C о том, что карбоксилатные группы сополимера замещают карбоксильные группы глицина в смешанном комплексе ионов Cu(II) при переходе из нейтральной среды в слабокислую.

Для установления геометрии координационного узла и электронного окружения центрального атома в комплексных соединениях применяют спектроскопию ЭПР [33], в том числе и в случае ММК [19, 21]. Вид спектра ЭПР порошка комплекса ионов Cu(II) с глицином при pH 5 (рис. 5, кривая 2) соответствует спектру октаэдрического аксиально анизотропного комплекса [33], что указывает на участие в координации двух различных атомов аминокислоты (атом кислорода карбоксильной группы и атом азота аминогруппы). Величины *g*-факторов (перпендикулярного и параллельного) для этого комплекса составляют 2,084 и 2,209 соответственно.

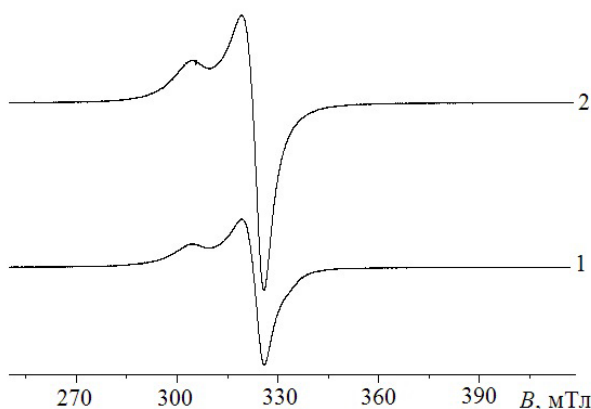


Рисунок 5 — Спектры ЭПР порошков, полученных высушиванием водных растворов CuCl₂ с Gly и сополимером AA и ANa (1), CuCl₂ с Gly (2) при pH 5

Fig. 5 — ESR spectra of powders obtained by drying of aqueous solutions of CuCl₂ with AA and ANa copolymer and Gly (1), CuCl₂ with Gly (2) at pH 5

Добавление в систему Cu(II)–Gly сополимера AA и ANa в спектрах ЭПР отражается в уменьшении интенсивности сигнала (рис. 5, кривая 1), при этом форма спектра и значение *g*-факторов существенно не меняются. Снижение интенсивности сигнала обусловлено тем, что в спектрах ЭПР отображаются только моноядерные комплексы ионов Cu(II), поскольку биядерные частицы со связью Cu–Cu неактивны в ЭПР из-за отсутствия неспаренных электронов. Согласно [19], в растворе комплексов ионов Cu(II) с полиакриловой кислотой при мольных отношениях COO⁻ : ионы Cu(II) = 4 : 1 и pH 5 образуются

преимущественно биядерные ММК. Можно предположить, что и формирующийся в водном растворе CuCl₂ с добавками сополимера AA и ANa и глицина при pH 5 смешанный комплекс является биядерным.

Таким образом, методами молекулярной абсорбционной спектрофотометрии, а также спектроскопии ЯМР ¹³C, ЭПР и Фурье-ИК установлена возможность образования смешанных макромолекулярных комплексов ионов Cu(II) с сополимером AA и ANa и глицином в водных растворах. С практической точки зрения применение растворов смешанных комплексов в качестве жидких микроудобрений позволит значительно упростить приготовление многокомпонентных рабочих растворов для предпосевного инкрустирования семян и обработки вегетирующих растений. Агрохимические препараты на основе ММК обладают рядом преимуществ по сравнению с низкомолекулярными комплексными соединениями: высокой адгезионной способностью, препятствующей осыпанию и смыванию действующих веществ, равномерным распределением по поверхности семян и растений, пролонгированным высвобождением ионов биогенных металлов [12]. В случае микроудобрений на основе смешанных макромолекулярных комплексов ионов микроэлементов с сополимером AA и ANa и аминокислотами возможно пролонгированное высвобождение как ионов биогенных металлов, так и аминокислот.

Выводы

Обнаружено, что в водных растворах ионов Cu(II) с добавками глицина и сополимера акриламида с акрилатом натрия формируется макромолекулярный смешанный комплекс, в котором лигандами являются карбоксилатные группы сополимера, карбоксильные и аминогруппы глицина. Установлено, что часть карбоксилатных групп сополимера в составе смешанного комплекса ионов Cu(II) замещается карбоксильными группами глицина при переходе от слабокислой среды (pH 5) к нейтральной (pH 7). Сделано предположение, что смешанный комплекс имеет ту же геометрию координационного узла, что и комплекс Cu(II) с сополимером акриламида и акрилата натрия, и является биядерным при pH 5 и мольных отношениях глицин : COO⁻ сополимера : ионы Cu(II) = 4 : 4 : 1.

Обозначения

AA — акриламид; ЗСС — защитно-стимулирующие составы; ММК — макромолекулярный металлокомплекс; НПВО — нарушенное полное внутреннее отражение; Фурье-ИК спектроскопия — инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье; ЭПР — электронный парамагнитный резонанс; ЯМР — ядерный магнитный резонанс; ANa — акрилат натрия; *B*, мТл — напряженность магнитного поля; *S*_A — атом углерода карбоксильной группы глицина; *S*_B — атом углерода метиленовой группы глицина; *D*, отн. ед. —

оптическая плотность; Gly — глицин; g-фактор — гиромангнитный множитель; М(II) — металл с валентностью II; pK_a — показатель константы диссоциации кислоты; δ , м. д. — химический сдвиг; δ — деформационные колебания; λ , нм — длина волны; ν^a — валентные асимметричные колебания; ν^s — валентные симметричные колебания.

Литература

1. Wöhrle D., Pomogailo A. D. Metal complexes and metals in macromolecules: synthesis, structure and properties. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 685 p.
2. Rivas B. L., Pereira E. D., Moreno-Villosladab I. Water-soluble polymer-metal ion interactions // *Prog. Polym. Sci.*, 2003, vol. 28, no. 2, pp. 173–208. doi: 10.1016/S0079-6700(02)00028-X
3. Глоба А. И., Крутько Э. Т., Прокопчук Н. П. Модифицирование поли(4,4'-дифенилоксид) пиромеллитимида металлорганическими соединениями // *Полимерные материалы и технологии*. 2019. Т. 5, № 2. С. 19–26. doi: 10.32864/polymmattech-2019-5-2-19-26
4. Li W., Zhao H., Teasdale P. R., John R., Zhang S. Synthesis and characterisation of a polyacrylamide-polyacrylic acid copolymer hydrogel for environmental analysis of Cu and Cd // *React. Funct. Polym.*, 2002, vol. 52, no. 1, pp. 31–41. doi: 10.1016/S1381-5148(02)00055-X
5. Xie J., Liu X., Liang J. Absorbency and adsorption of poly(acrylic acid-co-acrylamide) hydrogel // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, vol. 106, no. 3, pp. 1606–1613. doi: 10.1002/app.26666
6. Cavus S., Gurdag G., Sozgen K., Gurkaynak M. The preparation and characterization of poly(acrylic acid-co-methacrylamide) gel and its use in the non-competitive heavy metal removal // *Polym. Advan. Technol.*, 2009, vol. 20, no. 3, pp. 165–172. doi: 10.1002/pat.1248
7. Thomas A., Gaillard N., Faver C. Some key features to consider when studying acrylamide-based polymers for chemical enhanced oil recovery // *Oil Gas Sci. Tech.*, 2012, vol. 67, no. 6, pp. 887–902. doi: 10.2516/ogst2012065
8. Sojka R. E., Bjerneberg D. L., Entry J. A., Lentz R. D., Orts W. J. Polyacrylamide in agriculture and environmental land management // *Adv. Agron.*, 2007, vol. 92, pp. 75–162. doi: 10.1016/S0065-2113(04)92002-0
9. Круль Л. П., Гринюк Е. В., Якимцова Л. Б., Фомина Е. К., Данилович Т. Г., Бражникова Л. Ю., Якименко О. В., Поликарпов А. П. Гелеобразование в водных растворах функционализированных полиакриламидов // *Материалы. Технологии. Инструменты*. 2011. Т. 16, № 3. С. 85–89.
10. Фомина Е. К., Круль Л. П., Гринюк Е. В. Фазовое состояние водных растворов сополимеров акриламида с акрилатом натрия в присутствии ионов меди, цинка, марганца // *Журнал прикладной химии*. 2015. Т. 88, № 9. С. 1359–1363.
11. Фомина Е. К., Круль Л. П., Гринюк Е. В., Якименко О. В. Влияние ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} на водопоглощение полиэлектrolитных гидрогелей на основе гидролизата полиакрилонитрильного волокна // *Журнал прикладной химии*. 2014. Т. 87, № 9. С. 1345–1350.
12. Фомина Е. К., Гринюк Е. В., Бутовская Г. В., Круль Л. П. Макромолекулярные комплексы микроэлементов с сополимером акриламида и акрилата натрия // *Свиридовские чтения: сб. ст.: вып. 13*. Минск: БГУ, 2017. С. 294–314.
13. Patent 2411896 A GB, C05D9/02. Plant feed solutions comprising nutritive metals / Tsivion Y.; applicant Tsivion Y. N 0405446.6; appl. 11.03.2004; publ. 14.09.2005.
14. Patent 2007/003388 A2 WO, C05D9/02, C05D9/00, C05F11/00, C05G3/02. Compositions supplying essential elements for preventing and correcting nutritional deficiencies in plants / Filippini L., Gusmeroli M., Mormile S., Portoso D.; applicant Filippini L., Gusmeroli M., Mormile S., Portoso D. (Isagro S.P.A.). N PCT/EP2006/006425; appl. 30.06.2006; publ. 11.01.2007.
15. Ertani A., Cavani L., Pizzeghello D., Brandellero E., Altissimo A., Ciavatta C., Nardi S. Biostimulant activity of two protein hydrolyzates in the growth and nitrogen metabolism of maize seedlings // *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 2009, vol. 172, no. 2, pp. 237–244. doi: 10.1002/jpln.200800174
16. Патент 2674618 РФ, C05G1/11, C05F11/00. Способ производства комплексных органоминеральных удобрений с аминокислотами на основе молочной сыворотки / Петухов Д. В., Козволин В. А., Сырчина Н. В., Сазанов А. В.; заявитель и патентообладатель Вятский государственный университет; опубл. 12.12.2018.
17. Beck W. Metal Complexes of Biologically Important Ligands, CLXXII [1]. Metal Ions and Metal Complexes as Protective Groups of Amino Acids and Peptides – Reactions at Coordinated Amino Acids // *Zeitschrift für Naturforschung B*, 2009, vol. 64, no. 11–12, pp. 1221–1245. doi: 10.1515/znB-2009-11-1202
18. Hamada Y. Z., Makoni N., Hamada H. Cu^{2+} complexes with the simplest amino acid glycine (Gly) // *J. Nanomedic. Res.*, 2017, vol. 5, no. 4, pp. 1–6. doi: 10.15406/jnmr.2017.05.00123
19. Yokoi H., Kawata S., Iwaizumi M. Interaction modes between heavy metal ions and water-soluble polymers. 2. Spectroscopic and magnetic reexamination of the aqueous solutions of cupric ions and poly(acrylic acid) // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1986, vol. 108, no. 12, pp. 3361–3365. doi: 10.1021/ja00272a034
20. Wu G. Amino acids: biochemistry and nutrition. Boca Raton; London; New York: CRC Press, 2013. 459 p.
21. Francois J., Heitz C., Mestdagh M. Spectroscopic study (u.v.-visible and electron paramagnetic resonance) of the interactions between synthetic polycarboxylates and copper ions // *Polymer*, 1997, vol. 38, no. 21, pp. 5321–5332. doi: 10.1016/S0032-3861(97)00095-5
22. Iatridi Z., Bokias G., Kallitsis J. K. Physicochemical study of the complexation of poly(acrylic acid) with Cu^{2+} ions in water // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, vol. 108, no. 2, pp. 769–776. doi: 10.1002/app.27757
23. Bekiari V., Lianos P. Poly (sodium acrylate) hydrogels as potential pH-sensitive sorbents for the removal of model organic and inorganic pollutants from water // *Glob. NEST J.*, 2010, vol. 12, no. 3, pp. 262–269. doi: 10.30955/gnj.000720
24. Огородникова Н. П., Старкова Н. Н., Рябухин Ю. И. Прямой метод синтеза комплексов меди(II) с аминокислотами в неводных растворителях // *Химия и химическая технология*. 2009. Т. 52, № 12. С. 45–46.
25. DeWitt R., Watters J. I. Spectrophotometric Investigation of a Mixed Complex of Copper(II) Ion with Oxalate Ion and Ethylenediamine // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, vol. 76, no. 14, pp. 3810–3814. doi: 10.1021/ja01643a066
26. Sebastian N., George B., Mathew B. Metal complexes of poly(acrylic acid): synthesis, characterization and thermogravimetric studies // *Polymer Bulletin*, 1998, vol. 40, no. 4–5, pp. 431–437. doi: 10.1016/S0141-3910(97)00095-5
27. Hiraoki T., Kaneko M., Hikichi K. ^{13}C and water proton-nuclear magnetic relaxation of $Cu(II)$ -poly(D-glutamic acid) complex in aqueous solution // *Polym. J.*, 1979, vol. 11, no. 5, pp. 397–403. doi: 10.1295/polymj.11.397
28. Круль Л. П., Шахно О. В., Гринюк Е. В., Скаковский Е. Д., Тычинская Л. Ю., Господарев Д. А., Макаревич А. В. Исследование механизма взаимодействия карбоксилированного полиакриламида с ацетатом хрома(III) методом спектроскопии ЯМР ^{13}C // *Журнал общей химии*. 2013. Т. 83, № 11. С. 1829–1834.
29. Фомина Е. К., Круль Л. П., Бутовская Г. В., Гринюк Е. В., Шахно О. В., Скаковский Е. Д., Тычинская Л. Ю. Определение состава макромолекулярных комплексов микроэлементов с сополимером акриламида и акрилата натрия методом спектроскопии ЯМР ^{13}C // *Вестн. НАН Беларуси. Сер. хим. наук*. 2016. № 4. С. 80–90.
30. Круль Л. П., Нарейко Е. И., Кракодеев Д. В., Гринюк Е. В., Рыбак А. С., Скаковский Е. Д., Тычинская Л. Ю. Исследование структуры продуктов щелочного гидролиза полиакрилонитрильного волокна нитрон Д методом спектроскопии ЯМР ^{13}C // *Журнал прикладной химии*. 2003. Т. 76, № 6. С. 1006–1008.
31. Nara M., Morii H., Tanokura M. Coordination to divalent cations by calcium-binding proteins studied by FTIR spectroscopy // *Biochim. et Biophys. Acta*, 2013, vol. 1828, no. 10, pp. 2319–2327. doi: 10.1016/j.bbame.2012.11.025
32. Бутырская Е. В., Нечаева Л. С., Шапошник В. А., Дроздова Е. И. Отнесение полос в ИК спектрах водных растворов глици-

на основе квантово-химического расчета // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12, № 4. С. 501–512.

33. Rieger P. Electron spin resonance: analysis and interpretation. Cambridge: RSC Publishing, 2007. 173 p.

References

1. Wöhrle D., Pomogailo A. D. *Metal complexes and metals in macromolecules: synthesis, structure and properties*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 685 p.
2. Rivas B. L., Pereira E. D., Moreno-Villosladab I. Water-soluble polymer-metal ion interactions. *Prog. Polym. Sci.*, 2003, vol. 28, no. 2, pp. 173–208. doi: 10.1016/S0079-6700(02)00028-X
3. Globa A. I., Krut'ko E. T., Prokopchuk N. R. Modifikatsirovanie poli(4,4'-difeniloksid) piromellitimida metallorganicheskimi soedineniyami [Modification of poly(4,4'-diphenyloxide)pyromellitimide with metalorganic compounds]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2019, vol. 5, no. 2, pp. 19–26. doi: 10.32864/polymmattech-2019-5-2-19-26
4. Li W., Zhao H., Teasdale P. R., John R., Zhang S. Synthesis and characterisation of a polyacrylamide-polyacrylic acid copolymer hydrogel for environmental analysis of Cu and Cd. *React. Funct. Polym.*, 2002, vol. 52, no. 1, pp. 31–41. doi: 10.1016/S1381-5148(02)00055-X
5. Xie J., Liu X., Liang J. Absorbency and adsorption of poly(acrylic acid-co-acrylamide) hydrogel. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, vol. 106, no. 3, pp. 1606–1613. doi: 10.1002/app.26666
6. Cavus S., Gurdag G., Sozgen K., Gurkaynak M. The preparation and characterization of poly(acrylic acid-co-methacrylamide) gel and its use in the non-competitive heavy metal removal. *Polym. Advan. Technol.*, 2009, vol. 20, no. 3, pp. 165–172. doi: 10.1002/pat.1248
7. Thomas A., Gaillard N., Faver C. Some key features to consider when studying acrylamide-based polymers for chemical enhanced oil recovery. *Oil Gas Sci. Tech.*, 2012, vol. 67, no. 6, pp. 887–902. doi: 10.2516/ogst2012065
8. Sojka R. E., Bjorneberg D. L., Entry J. A., Lentz R. D., Orts W. J. Polyacrylamide in agriculture and environmental land management. *Adv. Agron.*, 2007, vol. 92, pp. 75–162. doi: 10.1016/S0065-2113(04)92002-0
9. Krul' L. P., Grinyuk E. V., Yakimtsova L. B., Fomina E. K., Danilovich T. G., Brazhnikova L. Yu., Yakimenko O. V., Polikarpov A. P. Geleobrazovanie v vodnykh rastvorakh funktsionalizirovannykh poliakrilamidov [Gelation in aqueous solutions of functionalized polyacrylamides]. *Materialy, tekhnologii, instrumenty* [Materials. Technologies. Tools], 2011, vol. 16, no. 3, pp. 85–89.
10. Fomina E. K., Krul' L. P., Grinyuk E. V. Fazovoe sostoyanie vodnykh rastvorov sopolimerov akrilamida s akrilatom natriya v prisutstvii ionov medi, tsinka, margantsa [Phase state of aqueous solutions of acrylamide-sodium acrylate copolymers in the presence of copper, zinc, and manganese ions]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2015, vol. 88, no. 9, pp. 1359–1363.
11. Fomina E. K., Krul' L. P., Grinyuk E. V., Yakimenko O. V. Vliyanie ionov Su^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} na vodopogloshchenie polielektrolitnykh gidrogeley na osnove gidrolizata poliakrilonitril'nogo volokna [Effect of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Mn^{2+} ions on the water absorption of polyelectrolyte hydrogels based on polyacrylonitrile fiber hydrolyzate]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2014, vol. 87, no. 9, pp. 1345–1350.
12. Fomina E. K., Grinyuk E. V., Butovskaya G. V., Krul' L. P. Makromolekulyarnye komplekсы mikroelementov s sopolimerom akrilamida i akrilata natriya [Macromolecular complexes of microelements with a copolymer of acrylamide and sodium acrylate]. *Sviridovskie chteniya: sbornik statey* [Sviridov reading: a collection of papers]. Minsk: BSU Publ., 2017, is. 13, pp. 294–314.
13. Tsvion Y. Plant feed solutions comprising nutritive metals. Patent GB, no. 2411896, 2005.
14. Filippini L., Gusmeroli M., Mormile S., Portoso D. Compositions supplying essential elements for preventing and correcting nutritional deficiencies in plants. Patent WO, no. 2007/003388 A2, 2007.
15. Ertani A., Cavani L., Pizzeghello D., Brandellero E., Altisimo A., Ciavatta C., Nardi S. Biostimulant activity of two protein hydrolyzates in the growth and nitrogen metabolism of maize seedlings. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 2009, vol. 172, no. 2, pp. 237–244. doi: 10.1002/jpln.200800174
16. Petukhov D. V., Kozvonin V. A., Syrchina N. V., Sazanov A. V. Sposob proizvodstva kompleksnykh organomineral'nykh udobreniy s aminokislotami na osnove molochnoy syvorotki [A method for the production of complex organic fertilizers with amino acids based on whey]. Patent RF, no. 2674618, 2018.
17. Beck W. Metal Complexes of Biologically Important Ligands, CLXXII [1]. Metal Ions and Metal Complexes as Protective Groups of Amino Acids and Peptides – Reactions at Coordinated Amino Acids. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 2009, vol. 64, no. 11–12, pp. 1221–1245. doi: 10.1515/znb-2009-11-1202
18. Hamada Y. Z., Makoni N., Hamada H. Cu^{2+} complexes with the simplest amino acid glycine (Gly). *J. Nanomedic. Res.*, 2017, vol. 5, no. 4, pp. 1–6. doi: 10.15406/jnmr.2017.05.00123
19. Yokoi H., Kawata S., Iwaizumi M. Interaction modes between heavy metal ions and water-soluble polymers. 2. Spectroscopic and magnetic reexamination of the aqueous solutions of cupric ions and poly(acrylic acid). *J. Amer. Chem. Soc.*, 1986, vol. 108, no. 12, pp. 3361–3365. doi: 10.1021/ja00272a034
20. Wu G. *Amino acids: biochemistry and nutrition*. Boca Raton; London; New York: CRC Press, 2013. 459 p.
21. Francois J., Heitz C., Mestdagh M. Spectroscopic study (u.v.-visible and electron paramagnetic resonance) of the interactions between synthetic polycarboxylates and copper ions. *Polymer*, 1997, vol. 38, no. 21, pp. 5321–5332. doi: 10.1016/S0032-3861(97)00095-5
22. Iatridi Z., Bokias G., Kallitsis J. K. Physicochemical study of the complexation of poly(acrylic acid) with Cu^{2+} ions in water. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, vol. 108, no. 2, pp. 769–776. doi: 10.1002/app.27757
23. Bekiari V., Lianos P. Poly (sodium acrylate) hydrogels as potential pH-sensitive sorbents for the removal of model organic and inorganic pollutants from water. *Glob. NEST J.*, 2010, vol. 12, no. 3, pp. 262–269. doi: 10.30955/gnj.000720
24. Ogorodnikova N. P., Starkova N. N., Ryabukhin Yu. I. Pryamoy metod sinteza kompleksov medi(II) s aminokislotami v nevodnykh rastvoritelyakh [The direct method for the synthesis of copper (II) complexes with amino acids in non-aqueous solvents]. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Chemistry and chemical technology], 2009, vol. 52, no. 12, pp. 45–46.
25. DeWitt R., Watters J. I. Spectrophotometric Investigation of a Mixed Complex of Copper(II) Ion with Oxalate Ion and Ethylenediamine. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, vol. 76, no. 14, pp. 3810–3814. doi: 10.1021/ja01643a066
26. Sebastian N., George B., Mathew B. Metal complexes of poly(acrylic acid): synthesis, characterization and thermogravimetric studies. *Polymer Bulletin*, 1998, vol. 40, no. 4–5, pp. 431–437. doi: 10.1016/S0141-3910(97)00095-5
27. Hiraoki T., Kaneko M., Hikichi K. 13C and water proton-nuclear magnetic relaxation of Cu(II)-poly(D-glutamic acid) complex in aqueous solution. *Polym. J.*, 1979, vol. 11, no. 5, pp. 397–403. doi: 10.1295/polymj.11.397
28. Krul' L. P., Shakhno O. V., Grinyuk E. V., Skakovskiy E. D., Tychinskaya L. Yu., Gospodarev D. A., Makarevich A. V. Issledovanie mekhanizma vzaimodeystviya karboksilirovannogo poliakrilamida s atsetatom khroma(III) metodom spektroskopii YaMR ^{13}C [Interaction of carboxylated polyacrylamide with chromium(III) acetate: ^{13}C NMR study of mechanism]. *Zhurnal obshchey khimii* [Russ. J. Gen. Chem.], 2013, vol. 83, no. 11, pp. 1829–1834.
29. Fomina E. K., Krul' L. P., Butovskaya G. V., Grinyuk E. V., Shakhno O. V., Skakovskiy E. D., Tychinskaya L. Yu. Opredelenie sostava makromolekulyarnykh kompleksov mikroelementov s sopolimerom akrilamida i akrilata natriya metodom spektroskopii YaMR ^{13}C [Structure determination of the macromolecular complexes of microelements with copolymers of acrylamide and sodium acrylate by ^{13}C NMR spectroscopy]. *Vesti Natsional'noy akademii nauk Belarusi. Seriya khim. nauk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. A series of chemical sciences], 2016, no. 4, pp. 80–90.
30. Krul' L. P., Nareyko E. I., Krakodeev D. V., Grinyuk E. V., Rybak A. S., Skakovskiy E. D., Tychinskaya L. Yu. Issledovanie struktury produktov shchelochnoy gidroliza poliakriloni-

- tril'nogo volokna nitron D metodom spektroskopii YaMR ^{13}C [^{13}C NMR study of the structure of products formed in base hydrolysis of Nitron D polyacrylonitrile fiber]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2003, vol. 76, no. 6, pp. 1006–1008.
31. Nara M., Morii H., Tanokura M. Coordination to divalent cations by calcium-binding proteins studied by FTIR spectroscopy. *Biochim. et Biophys. Acta*, 2013, vol. 1828, no. 10, pp. 2319–2327. doi: 10.1016/j.bbamem.2012.11.025
32. Butyrskaya E. V., Nechaeva L. S., Shaposhnik V. A., Drozdova E. I. Otneseniye polos v IK spektrakh vodnykh rastvorov glitsina na osnove kvantovo-khimicheskogo rascheta [Assignment of bands in the IR spectra of aqueous glycine solutions based on quantum-chemical calculation]. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy* [Sorption and chromatographic processes], 2012, vol. 12, no. 4, pp. 501–512.
33. Rieger P. *Electron spin resonance: analysis and interpretation*. Cambridge: RSC Publishing, 2007. 173 p.

Поступила в редакцию 24.10.2019

© Д. Л. Кудрявский, Е. К. Фомина, Г. В. Бутовская, Е. В. Гринюк, Л. Ю. Тычинская, Е. Д. Скаковский, 2019