

<http://doi.org/10.32864/polymmattech-2024-10-4-33-47>

УДК 543.554.4:541.49:544.6.018.47-036.5

## КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ СМЕШАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ Cu(II) С АМИНОКИСЛОТАМИ И СОПОЛИМЕРОМ АКРИЛАМИДА И АКРИЛАТА НАТРИЯ

Д. Л. КУДРЯВСКИЙ<sup>1,2+</sup>, Е. К. ФОМИНА<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, пр-т Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

*В композициях растениеводческого назначения могут одновременно содержаться ионы микроэлементов — d-металлов, L-аминокислоты, защищающие растения от воздействия стрессовых факторов, и сополимер акриламида и акрилата натрия — адгезив, влагоудерживающий и пролонгирующий компонент, в результате чего в растворе возможно формирование смешанных комплексов. Цель работы — определить константы устойчивости смешанных макромолекулярных комплексов ионов Cu(II) с аминокислотами и сополимером акриламида и акрилата натрия в водных растворах, оценить влияние структуры аминокислоты на возможность формирования смешанных комплексов.*

*Константы устойчивости комплексов определяли потенциометрическим титрованием по методу Бьеррума с модификациями Ирвинга – Россотти и Грегора. Структуру комплексов изучали квантово-химическими расчетами методом B3LYP с базисом LANL2DZ. Обнаружено, что в водных растворах ионов Cu(II) в присутствии сополимера акриламида с акрилатом натрия, а также аминокислоты — глицина, L-лизина, L-глутаминовой кислоты — в нейтральной и слабокислой среде формируются макромолекулярные смешанные комплексы. К формированию таких смешанных комплексов склонны аминокислоты, для которых константы устойчивости монолигандных комплексов с ионами Cu(II) находятся в диапазоне  $10^{14}$ – $10^{16}$ . Показано, что наличие боковой аминогруппы в молекуле аминокислоты повышает способность этой аминокислоты к формированию смешанных комплексов с ионами Cu(II) и сополимером акриламида и акрилата натрия, а наличие боковой карбоксильной группы — снижает. Выявлено, что вероятная причина дополнительной стабилизации смешанных комплексов — формирование водородных связей между аминогруппами аминокислот и карбонильными группами сополимера акриламида и акрилата натрия.*

**Ключевые слова:** макромолекулярные металлокомплексы, смешанные комплексы, потенциометрическое титрование, константы устойчивости, сополимер акриламида и акрилата натрия, аминокислоты, ионы Cu(II), водные растворы.

## STABILITY CONSTANTS OF TERNARY Cu(II) IONS COMPLEXES WITH ACRYLAMIDE AND SODIUM ACRYLATE COPOLYMER AND AMINO ACIDS

D. L. KUDRYAVSKY<sup>1,2+</sup>, E. K. FOMINA<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Leningradskaya St., 14, 220006, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>Belarusian State University, Nezavisimosti Ave., 4, 220030, Minsk, Belarus

<sup>+</sup>Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: kudryavsky@bsu.by

Compositions for crop production can at the same time contain ions of microelements – d-metals, L-amino acids that protect plants from stress factors, and acrylamide and sodium acrylate copolymer – adhesive, water retaining and prolonging component, which may result in the formation of mixed complexes in the solution. The aim of this study is to determine the stability constants of mixed macromolecular complexes of Cu(II) ions with acrylamide and sodium acrylate copolymer and amino acids in aqueous solutions, and to analyze the impact of the amino acid structure on the possibility of mixed complexes formation.

The stability constants of the complexes were determined by potentiometric titration using the Bjerrum method with Irving-Rossotti and Gregor modifications. The structure of the complexes was studied by quantum-chemical calculations using the B3LYP method with the LANL2DZ basis set. Macromolecular mixed complexes have been found to form in aqueous solutions of Cu(II) ions in the presence of acrylamide and sodium acrylate copolymer and amino acids (glycine, L-lysine, L-glutamic acid) in neutral and weakly acid medium. Amino acids are prone to the formation of such mixed complexes if the stability constants of their monoligand complexes with Cu(II) ions are in the range of  $10^{14}$ – $10^{16}$ . It has been demonstrated that the presence of a side-chain amino group in the amino acid molecule enhances the ability of this amino acid to form mixed complexes with Cu(II) ions and acrylamide and sodium acrylate copolymer, while the presence of a side-chain carboxyl group reduces this ability. The likely reason for the additional stabilization of mixed complexes has been determined to be the hydrogen bond formation between the amino groups of amino acids and carbonyl groups of the acrylamide and sodium acrylate copolymer.

**Keywords:** macromolecular metal complexes, ternary complexes, potentiometric titration, stability constants, acrylamide and sodium acrylate copolymer, amino acids, Cu(II) ions, aqueous solutions.

Поступила в редакцию 27.08.2024

© Д. Л. Кудрявский, Е. К. Фомина, 2024

Для приобретения полного текста статьи, обращайтесь в [редакцию журнала](#)

Full text of articles can be purchased from the editorial office

Адрес редакции: ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь

Телефон/факс: +375 (232) 34 06 36 / 34 17 11

Address: Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus

Phone: +375 (232) 34 06 36. Fax: +375 (232) 34 17 11

E-mail: [polmattex@gmail.com](mailto:polmattex@gmail.com)

Web: <http://mpri.org.by/izdaniya/pmt/>

### Образец цитирования:

Кудрявский Д. Л., Фомина Е. К. Константы устойчивости смешанных комплексов ионов Cu(II) с аминокислотами и сополимером акриламида и акрилата натрия // Полимерные материалы и технологии. 2024. Т. 10, № 4. С. 33–47. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2024-10-4-33-47>

### Citation sample:

Kudryavskiy D. L., Fomina E. K. Konstanty ustoychivosti smeshannykh kompleksov ionov Cu(II) s aminokislotalami i sopolimerom akrilamida i akrilata natriya [Stability constants of ternary Cu(II) ions complexes with acrylamide and sodium acrylate copolymer and amino acids]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2024, vol. 10, no. 4, pp. 33–47. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2024-10-4-33-47>

### Литература

- Şenol D., Kaya İ. Synthesis and Characterizations of Poly(phenoxy-Imine)s via Catalyzed Oxidative Polymerization by Polymer–Metal Complex // *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2017, vol. 42, no. 6, pp. 2381–2396. doi: 10.1007/s13369-016-2390-1
- Yu Y., Peng R., Yang C., Tang Y. Eco-friendly and cost-effective superabsorbent sodium polyacrylate composites for environmental remediation // *J. Mater. Sci.*, 2015, vol. 50, no. 17, pp. 5799–5808. doi: 10.1007/s10853-015-9127-5
- Santonoceta G. D. G., Sgarlata C. pH-Responsive Cobalt(II)-Coordinated Assembly Containing Quercetin for Antimicrobial Applications // *Molecules*, 2023, vol. 28, no. 14. doi: 10.3390/molecules28145581
- Zhang H., Yang H., Sarsenbekuly B., Zhang M., Jiang H., Kang W., Aidarova S. The advances of organic chromium based polymer gels and their application in improved oil recovery // *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2020, vol. 282. doi: 10.1016/j.cis.2020.102214
- Xu S., Li X., Wang Y., Hu Z., Wang R. Characterization of slow-release collagen-g-poly(acrylic acid-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propane

- sulfonic acid)-iron(III) superabsorbent polymer containing fertilizer // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2018, vol. 136, is. 11. doi: 10.1002/app.47178
6. Фомина Е. К., Гринюк Е. В., Бутовская Г. В., Круль Л. П. Макромолекулярные комплексы микроэлементов с сополимером акриламида и акрилата натрия // *Свиридовские чтения : сборник статей. Минск : БГУ, 2017. Вып. 13. С. 294–314.*
  7. Popko M., Michalak I., Wilk R., Gramza M., Chojnacka K., Górecki H. Effect of the New Plant Growth Biostimulants Based on Amino Acids on Yield and Grain Quality of Winter Wheat // *Molecules*, 2018, vol. 23, no. 2. doi: 10.3390/molecules23020470
  8. 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
  9. Кудрявский Д. Л., Фомина Е. К., Бутовская Г. В., Гринюк Е. В., Тychинская Л. Ю., Скаковский Е. Д. Макромолекулярные смешанные комплексы меди (II) с глицином и сополимером акриламида и акрилата натрия // *Полимерные материалы и технологии. 2019. Т. 5, № 4. С. 21–32.*
  10. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах / пер. с англ. И. Н. Марова, Л. П. Казанского. М. : Мир, 1965. 564 с.
  11. Zhang F., Dai Z., Yan F., Ruan G., Bhandari N., Zhang Z., Liu Y., Kan A.T., Tomson M. B. Acid/base and metal complex solution chemistry of sulfonated polyacrylate copolymer versus temperature and ionic strength // *Appl. Geochemistry*, 2017, vol. 76, pp. 1–8. doi: 10.1016/j.apgeochem.2016.11.007
  12. Fröhlich D. R., Koke C., Maiwald M. M., Chomyn C., Plank J., Panak P. J. A spectroscopic study of the complexation reaction of trivalent lanthanides with a synthetic acrylate based PCE-superplasticizer // *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2019, vol. 207, pp. 270–275. doi: 10.1016/j.saa.2018.09.025
  13. Gregor H. P., Luttinger L. B., Loebel E. M. Metal-Polyelectrolyte Complexes. I. The Polyacrylic Acid-Copper Complex // *J. Phys. Chem.*, 1955, vol. 59, no. 1, pp. 34–39. doi: 10.1021/j150523a011
  14. Al-Rashdi A. A., Naggari A. H., Farghaly O. A., Mauof H. A., Ekshiba A. A. Potentiometric and Conductometric studies of Sulfathiazole: Glycine Binary and Ternary Complexes // *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2019, vol. 14, no. 2, pp. 1132–1146. doi: 10.20964/2019.02.17
  15. Irving H. M., Rossotti H. S. The Calculation of Formation Curves of Metal Complexes from pH Titration Curves in Mixed Solvents // *J. Chem. Soc. (Resumed)*, 1954, pp. 2904–2910. doi: 10.1039/jr9540002904
  16. Chukwumerije O., Nash R. A. The Behavior of Copper (II) Chelates of Aliphatic Aminocarboxylic Acids in Aqueous Solutions // *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 1987, vol. 13, no. 1, pp. 159–179. doi: 10.3109/03639048709040162
  17. Georgieva I., Trendafilova N., Rodríguez-Santiago L., Sodupe M. Coordination Properties of the Oxime Analogue of Glycine to  $Cu(II)$  // *J. Phys. Chem. A*, 2005, vol. 109, no. 25, pp. 5668–5676. doi: 10.1021/jp050626h
  18. Nagai H., Kuwabara K., Carta G. Temperature Dependence of the Dissociation Constants of Several Amino Acids // *J. Chem. Eng. Data*, 2008, vol. 53, no. 3, pp. 619–627. doi: 10.1021/je700067a
  19. Murphy J. M., Powell B. A., Brumaghim J. L. Stability constants of bio-relevant, redox-active metals with amino acids: The challenges of weakly binding ligands // *Coord. Chem. Rev.*, 2020, vol. 412. doi: 10.1016/j.ccr.2020.213253
  20. Altun Y., Köseoğlu F. Stability of Copper(II), Nickel(II) and Zinc(II) Binary and Ternary Complexes of Histidine, Histamine and Glycine in Aqueous Solution // *J. Solution Chem.*, 2005, vol. 34, pp. 213–231. doi: 10.1007/s10953-005-2763-7
  21. Kudryavsky D. L., Fomina E. K., Grinyuk E. V., Kostjuk S. V. Gelation of copolymers of acrylamide and sodium acrylate upon coordination with  $Cu^{2+}$  ions in concentrated solutions // *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, 2023, vol. 61, no. 5, pp. 313–326. doi: 10.1080/10601325.2024.2330595

## References

1. Şenol D., Kaya İ. Synthesis and Characterizations of Poly(phenoxy-Imine)s via Catalyzed Oxidative Polymerization by Polymer–Metal Complex. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2017, vol. 42, no. 6, pp. 2381–2396. doi: 10.1007/s13369-016-2390-1
2. Yu Y., Peng R., Yang C., Tang Y. Eco-friendly and cost-effective superabsorbent sodium polyacrylate composites for environmental remediation. *J. Mater. Sci.*, 2015, vol. 50, no. 17, pp. 5799–5808. doi: 10.1007/s10853-015-9127-5
3. Santonoceta G. D. G., Sgarlata C. pH-Responsive Cobalt(II)-Coordinated Assembly Containing Quercetin for Antimicrobial Applications. *Molecules*, 2023, vol. 28, no. 14. doi: 10.3390/molecules28145581
4. Zhang H., Yang H., Sarsenbekuly B., Zhang M., Jiang H., Kang W., Aidarova S. The advances of organic chromium based polymer gels and their application in improved oil recovery. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2020, vol. 282. doi: 10.1016/j.cis.2020.102214
5. Xu S., Li X., Wang Y., Hu Z., Wang R. Characterization of slow-release collagen-g-poly(acrylic acid-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid)-iron(III) superabsorbent polymer containing fertilizer. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2018, vol. 136, is. 11. doi: 10.1002/app.47178
6. Fomina E. K., Grinyuk E. V., Butovskaya G. V., Krul' L. P. Макромолекулярные комплексы микроэлементов с сополимером акриламида и акрилата натрия [Macromolecular complexes of microelements with copolymer of acrylamide and sodium acrylate]. *Свиридовские чтения* [Sviridov readings]. Минск : БГУ Publ., 2017, is. 13, pp. 294–314.
7. Popko M., Michalak I., Wilk R., Gramza M., Chojnacka K., Górecki H. Effect of the New Plant Growth Biostimulants Based on Amino Acids on Yield and Grain Quality of Winter Wheat. *Molecules*, 2018, vol. 23, no. 2. doi: 10.3390/molecules23020470
8. 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
9. Kudryavskiy D. L., Fomina E.K., Butovskaya G. V., Grinyuk E. V., Tychinskaya L. Yu., Skakovskiy E. D. Макромолекулярные смешанные комплексы меди (II) с глицином и сополимером акриламида и акрилата натрия [Macromolecular mixed complexes of copper (II) with glycine and copolymer of acrylamide and sodium acrylate]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2019, vol. 5, no. 4, pp. 21–32.
10. Rossotti F., Rossotti Kh. *Opređenje konstant ustoychivosti i drugikh konstant ravnesiya v rastvorakh* [The determination of stability constants and other equilibrium constants in solution]. Moscow : Mir Publ., 1965. 564 p.
11. Zhang F., Dai Z., Yan F., Ruan G., Bhandari N., Zhang Z., Liu Y., Kan A.T., Tomson M. B. Acid/base and metal complex solution chemistry of sulfonated polyacrylate copolymer versus temperature and ionic strength. *Appl. Geochemistry*, 2017, vol. 76, pp. 1–8. doi: 10.1016/j.apgeochem.2016.11.007
12. Fröhlich D.R., Koke C., Maiwald M. M., Chomyn C., Plank J., Panak P. J. A spectroscopic study of the complexation reaction of trivalent lanthanides with a synthetic acrylate based PCE-superplasticizer. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2019, vol. 207, pp. 270–275. doi: 10.1016/j.saa.2018.09.025
13. Gregor H. P., Luttinger L. B., Loebel E. M. Metal-Polyelectrolyte Complexes. I. The Polyacrylic Acid-Copper Complex. *J. Phys. Chem.*, 1955, vol. 59, no. 1, pp. 34–39. doi: 10.1021/j150523a011
14. Al-Rashdi A.A., Naggari A.H., Farghaly O.A., Mauof H.A., Ekshiba A.A. Potentiometric and Conductometric studies of Sulfathiazole: Glycine Binary and Ternary Complexes. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2019, vol. 14, no. 2, pp. 1132–1146. doi: 10.20964/2019.02.17
15. Irving H.M., Rossotti H.S. The Calculation of Formation Curves of Metal Complexes from pH Titration Curves in Mixed Solvents. *J. Chem. Soc. (Resumed)*, 1954, pp. 2904–2910. doi: 10.1039/jr9540002904

16. Chukwumerije O., Nash R. A. The Behavior of Copper (II) Chelates of Aliphatic Aminocarboxylic Acids in Aqueous Solutions. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 1987, vol. 13, no. 1, pp. 159–179. doi: 10.3109/03639048709040162
  17. Georgieva I., Trendafilova N., Rodriguez-Santiago L., Sodupe M. Coordination Properties of the Oxime Analogue of Glycine to Cu(II). *J. Phys. Chem. A*, 2005, vol. 109, no. 25, pp. 5668–5676. doi: 10.1021/jp050626h
  18. Nagai H., Kuwabara K., Carta G. Temperature Dependence of the Dissociation Constants of Several Amino Acids. *J. Chem. Eng. Data*, 2008, vol. 53, no. 3, pp. 619–627. doi: 10.1021/je700067a
  19. Murphy J. M., Powell B. A., Brumaghin J. L. Stability constants of bio-relevant, redox-active metals with amino acids: The challenges of weakly binding ligands. *Coord. Chem. Rev.*, 2020, vol. 412. doi: 10.1016/j.ccr.2020.213253
  20. Altun Y., Köseoğlu F. Stability of Copper(II), Nickel(II) and Zinc(II) Binary and Ternary Complexes of Histidine, Histamine and Glycine in Aqueous Solution. *J. Solution Chem.*, 2005, vol. 34, pp. 213–231. doi: 10.1007/s10953-005-2763-7
  21. Kudryavsky D. L., Fomina E. K., Grinyuk E. V., Kostjuk S. V. Gelation of copolymers of acrylamide and sodium acrylate upon coordination with Cu<sup>2+</sup> ions in concentrated solutions. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, 2023, vol. 61, no. 5, pp. 313–326. doi: 10.1080/10601325.2024.2330595
-