

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) С СОПОЛИМЕРОМ АКРИЛАМИДА И АКРИЛАТА НАТРИЯ

Е. К. ФОМИНА<sup>1</sup>), Г. В. БУТОВСКАЯ<sup>1</sup>),  
Л. П. КРУЛЬ<sup>2</sup>), Е. В. ГРИНЮК<sup>2</sup>), О. В. ЯКИМЕНКО<sup>2</sup>)

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

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

Показано, что при смешивании водных растворов сополимера акриламида с акрилатом натрия, полученного щелочным гидролизом полиакрилонитрильного волокна, и сульфатов Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) при комнатной температуре образуются макромолекулярные комплексы, состав которых зависит от мольного соотношения карбоксилатной группы сополимера и иона металла в растворе. Методом фурье-ИК-спектроскопии определен тип комплексов ионов изученных металлов с карбоксилатной группой сополимера. Найдены условия, при которых предпочтительно формируются бидентатные и/или монодентатные комплексы, а также образуются мостиковые (или псевдомостиковые) связи. Установлена возможность участия атомов азота амидной группы в образовании координационной связи с ионами Cu(II). Высказано предположение о том, что при образовании бидентатных нерастворимых гидрофобных комплексов ионов металлов с карбоксилатной группой сополимера (при мольных отношениях COO<sup>-</sup> – Me(II), равных 1 : 1 и 2 : 1) происходит изменение степени гидратации амидной группы сополимера.

**Ключевые слова:** макромолекулярные металлокомплексы; сополимер акриламида с акрилатом натрия; ионы Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II).

### Образец цитирования:

Фомина Е. К., Бутовская Г. В., Круль Л. П., Гринюк Е. В., Якименко О. В. Определение качественного состава макромолекулярных комплексов ионов Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) с сополимером акриламида и акрилата натрия // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 2. С. 94–109.

### For citation:

Fomina E. K., Butovskaya G. V., Krul L. P., Grinyuk E. V., Yakimenko O. V. Qualitative composition determination of macromolecular complexes of Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) ions with copolymer of acrylamide and sodium acrylate. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 2. P. 94–109 (in Russ.).

### Авторы:

**Елена Константиновна Фомина** – старший научный сотрудник лаборатории структурно-химического модифицирования полимеров.

**Галина Васильевна Бутовская** – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории структурно-химического модифицирования полимеров.

**Леонид Петрович Круль** – доктор химических наук, профессор; заведующий кафедрой химии высокомолекулярных соединений химического факультета.

**Евгений Валерьевич Гринюк** – кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры радиационной химии и химико-фармацевтических технологий химического факультета.

**Олег Владиславович Якименко** – младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории химико-аналитических систем кафедры аналитической химии химического факультета.

### Authors:

**Elena Fomina**, senior researcher at the laboratory of structural and chemical modification of polymers.

*famina@bsu.by*

**Galina Butovskaya**, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of structural and chemical modification of polymers.

*galina\_butovskaya@mail.ru*

**Leonid Krul**, doctor of science (chemistry), full professor; head of the department of macromolecular chemistry, faculty of chemistry.

*krul@bsu.by*

**Evgeny Grinyuk**, PhD (chemistry), docent; associate professor at the department of radiation chemistry and chemical-pharmaceutical technologies, faculty of chemistry.

*grinyuk@tut.by*

**Oleg Yakimenko**, junior researcher at the laboratory of chemical-analytical systems at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

*yaolegminsk@mail.ru*

## QUALITATIVE COMPOSITION DETERMINATION OF MACROMOLECULAR COMPLEXES OF Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) IONS WITH COPOLYMER OF ACRYLAMIDE AND SODIUM ACRYLATE

*E. K. FOMINA<sup>a</sup>, G. V. BUTOVSKAYA<sup>a</sup>,  
L. P. KRUL<sup>b</sup>, E. V. GRINYUK<sup>b</sup>, O. V. YAKIMENKO<sup>b</sup>*

<sup>a</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,  
Lieninhradskaja Street, 14, 220006, Minsk, Belarus

<sup>b</sup>Belarusian State University, Niezaliežnasci Avenue, 4, 220030, Minsk, Belarus

Corresponding author: E. K. Fomina (famina@bsu.by)

The composition of macromolecular complexes formed at a room temperature by mixing aqueous solutions of acrylamide and sodium acrylate copolymer, which was obtained by alkaline hydrolysis of polyacrylonitrile fiber, with Cu(II), Zn(II), Co(II), and Mn(II) sulfates have been shown to depend upon the molar ratio of the copolymer carboxylate group and the metal ion in the solution. The type of the complexes formed between the metal ions studied with the copolymer carboxylate group has been identified by the Fourier-IR spectroscopy. Conditions have been found of preferable formation of bidentate and/or monodentate complexes as well as bridging (or pseudo-bridging) bonds. The possibility of nitrogen atoms of the amide group participation in the formation of a coordination bond with Cu(II) ions has been shown. Changing hydration degree of the amide group of the copolymer has been suggested to take place during the formation of bidentate insoluble hydrophobic complexes between metal ion and the copolymer carboxylate group (at molar ratios of COO<sup>-</sup> – Me(II) of 1 : 1 and 2 : 1).

**Key words:** macromolecular metal complexes; copolymer of acrylamide with sodium acrylate; Cu(II); Zn(II); Mn(II); Co(II) ions.

### Введение

Сополимеры (СП) акриламида и акрилата натрия (АА и АNa) широко используются в различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве и медицине в качестве флокулянтов, загустителей, адгезивов, смазок, структуро- и пленкообразователей. Такие сополимеры можно получать с высокой молекулярной массой, что способствует увеличению их пленкообразующей и загущающей способности. Адгезионные свойства сополимеров обусловлены наличием в структуре макромолекулы полярных функциональных амидных и карбоксилатных групп.

Функциональные группы СП АА и АNa способны хемосорбировать ионы *d*-элементов с образованием макромолекулярных металлокомплексов (ММК), чем обусловлено применение полиметаллоакрилатов в медицине [1; 2]; образование ММК полиэлектролитными гидрогелями (ПЭГГ) на основе СП АА и АNa дало возможность их использования для очистки сточных вод от тяжелых металлов [3–5]; ПЭГГ, полученные сшиванием функциональных групп СП АА и АNa ионами хрома, применяют для увеличения нефтеотдачи пластов [6]; поликарбоксилаты металлов используют при получении нанокомпозитов для биомедицинских и других приложений [7–9].

Композиции СП АА и АNa с микроэлементами широко применяются в растениеводстве для предпосевной обработки семян и подкормки вегетирующих растений [10; 11], однако в литературе практически отсутствуют данные о комплексообразовании в таких композициях.

Для изучения процесса образования комплексов в системе карбоксилатсодержащий полимер – ион *d*-элемента чаще всего применяется потенциометрическое [12] и турбидиметрическое титрование [13; 14], а также различные методы анализа: абсорбционной спектрофотометрии [15; 16], инфракрасной (ИК) спектроскопии [4; 5; 17], спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [15; 16] и ядерно-магниторезонансной (ЯМР) спектроскопии [18–20].

Ранее методом абсорбционной спектрофотометрии нами было установлено [21], что в образовании координационной связи между ионами Cu(II) и СП АА и АNa принимает участие карбоксилатная группа СП. Методом атомно-абсорбционного спектрального анализа обнаружено [22; 23], что при увеличении содержания карбоксилатных групп в СП АА и АNa возрастает количество ионов Cu(II), поглощаемых гидрогелями на основе СП из водных растворов солей Cu(II). Причем на каждый поглощаемый ион Cu(II) выделяется более двух ионов Na, что также является подтверждением взаимодействия ионов Cu(II) с карбоксилатной группой СП АА и АNa. Для ионов Cu(II) и других микроэлементов (Co(II) и Mn(II)), которые обладают парамагнитными свойствами, методом ЯМР <sup>13</sup>C установлено [24], что ММК этих ионов с СП АА и АNa с низким содержанием звеньев АNa (3–5 мол. %) образуются за счет карбоксилатной группы, амидные группы не принимают участия в комплексообразовании.

Аналогичный вывод [24] сделан и в случае большого избытка карбоксилатных групп в системе водный раствор СП – ион Cu(II) (при мольном отношении  $\text{COO}^- - \text{Cu(II)}$ , равном 80 : 1) для СП АА и АNa, полученного щелочным гидролизом полиакрилонитрильного волокна. Однако, как показано в [25; 26], увеличение содержания звеньев АА в составе СП АА и АNa при определенных значениях рН приводит к росту сорбционной способности СП по отношению к ионам *d*-элементов, что дало основание рассматривать амидную группу СП в качестве возможного лиганда.

Наиболее сложно проследить за образованием комплексов диамагнитных ионов Zn(II) с СП методами электронной и ЯМР-спектроскопии, поскольку никаких изменений в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях не наблюдается, а также нет различий в ЯМР-спектрах ММК ионов Zn(II) по сравнению со спектром исходного СП [24]. Как нам представляется, более информативным для выяснения характера координационной связи в указанных системах является метод фурье-ИК-спектроскопии.

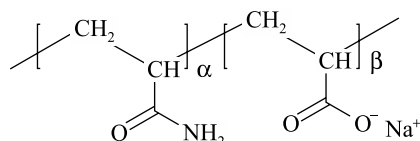
Цель настоящей работы – установление качественного состава макромолекулярных комплексов ионов микроэлементов Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II) с сополимером АА и АNa в широком диапазоне мольных отношений  $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$  методом фурье-ИК-спектроскопии.

### Материалы и методы исследования

В качестве полимерного лиганда использовали промышленный препарат ВРП-3 производства ОАО «Лесохимик» (Беларусь) [27], полученный щелочным гидролизом полиакрилонитрильного волокна. Выбор данного препарата обусловлен его широким применением в Беларуси в композициях для растениеводства в качестве носителя ионов микроэлементов Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II).

От низкомолекулярных растворимых примесей промышленный препарат очищали методом диализа. Для этого 40 % раствор ВРП-3 помещали в полупроницаемую целлофановую оболочку, которую погружали в емкость с дистиллированной водой. Воду в диализаторе меняли каждые два часа (четыре-пять раз). По окончании диализа раствор полимера фильтровали через бумажный фильтр для отделения нерастворимых примесей. Очищенный образец сушили при 80 °С до получения постоянной массы, после чего измельчали до порошкообразного состояния. Полученный порошок использовали для приготовления растворов в дистиллированной воде.

Очищенный гидролизат полиакрилонитрильного волокна (ГПАН) представляет собой СП АА и АNa:



Мольная доля звеньев АNa ( $\beta$ ) в ГПАН, найденная методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ , составляла 0,78, а средневязкостная молекулярная масса –  $9 \cdot 10^4$  Да.

В качестве источников ионов микроэлементов использовали  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  квалификации «х. ч.».

Для получения ММК ионов Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II) с ГПАН водные растворы солей этих элементов добавляли к раствору ГПАН при постоянном перемешивании (магнитная мешалка) при комнатной температуре. Концентрацию реагентов подбирали так, чтобы мольное отношение  $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$  было от 1 : 1 до 5 : 1, а концентрация ГПАН оставалась неизменной и составляла 11 г/л (96,5 ммоль/л для групп  $\text{COO}^-$ ).

При мольных отношениях  $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ , равных 1 : 1 и 2 : 1, образовавшийся ММК выпадал в осадок, который отфильтровывали, высушивали и измельчали до состояния порошка. В случае мольных отношений  $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$  от 3 : 1 до 5 : 1 осадок не выпадал, поэтому 5 г раствора ММК переносили в полистирольные чашки Петри и сушили в термошкафу при 80 °С до полного испарения воды и образования пленок. Пленки измельчали в нефритовой ступке. Полученные порошки сушили при 80 °С в течение шести часов, помещали в бюксы, плотно закрывали и сразу же использовали для регистрации фурье-ИК-спектров.

ИК-спектры порошков записывали на фурье-ИК-спектрометре BRUKER ALPHA с приставкой ATR Di (Германия) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) через  $2 \text{ см}^{-1}$  в диапазоне от 4000 до  $400 \text{ см}^{-1}$ , количество сканирований – 24. Экспериментальные образцы представляли собой порошки с неоднородными по размеру частицами, поэтому спектры нормировали на площадь реперной полосы  $1452 \pm 1 \text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания  $\text{CH}_2$ -группы). Спектр порошков представлял собой сложный контур с перекрывающимися полосами. Для определения положения полос поглощения в нормированных спектрах использовали вторые и четвертые производные спектра (программы

Origin 8, OriginLab Corporation (США)). Проведенная коррекция базовой линии показала отсутствие заметных изменений положения полос поглощения в спектрах. Имеющиеся в литературе данные получены при записи спектров в режиме пропускания [28–31], поэтому нами проведена АTR-коррекция спектров, записанных в режиме НПВО. При этом наблюдались лишь незначительные изменения (менее  $1 \text{ см}^{-1}$ ) в положении полос поглощения различных групп сополимера.

Анализ порошков ГПАН и ММК, полученных при мольном отношении  $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ , равном 4 : 1, проводили на термоанализаторе фирмы *Netzsch-Geratebau GmbH* (Германия) в атмосфере азота в режиме дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) / термогравиметрии (ТГ). Образцы массой 2–3 мг помещали в корундовые тигли. Кривую ДСК, интегральную кривую ТГ и дифференциальную термогравиметрическую кривую (ДТГ) записывали в интервале температур 30–550 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. Для калибровки температурной шкалы применяли  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Концентрацию ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$  в фильтратах, полученных после выпадения осадков ММК при мольных отношениях  $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ , равных 1 : 1, 2 : 1, определяли методом атомно-абсорбционного спектрального анализа (ААСА) на спектрофотометре Atomic Absorption Spectrometer Analyst 400 (*Perkin Elmer*, США).

### Результаты исследований и их обсуждение

Фурье-ИК-спектр ГПАН (рис. 1, а) представляет собой сложный контур, состоящий из перекрывающихся полос. Положение полос находили по вторым производным спектра, как это показано на рис. 1, б (фрагмент фурье-ИК-спектра ГПАН в области волновых чисел 1750–1270  $\text{см}^{-1}$ ).

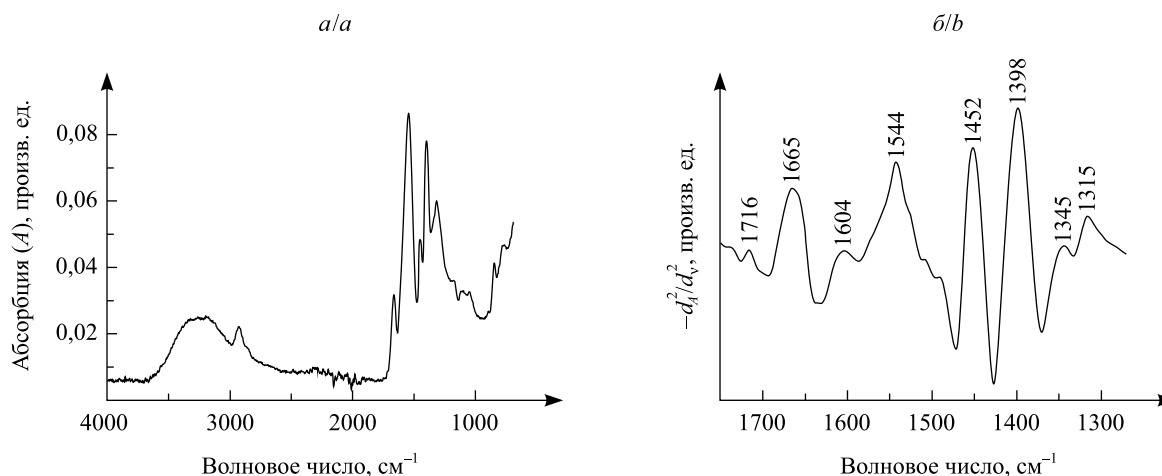


Рис. 1. Фурье-ИК-спектр ГПАН (а); вторые производные фурье-ИК-спектра ГПАН (б)  
Fig. 1. FTIR spectrum of HPAN (a); second derivatives of the HPAN FTIR spectrum (b)

Полосы поглощения ГПАН в фурье-ИК-спектрах были отнесены к различным типам колебаний химических связей в соответствии с литературными данными [4; 28–32], результаты отнесения представлены в табл. 1.

Таблица 1

#### Отнесение полос поглощения в фурье-ИК-спектрах ГПАН к типу колебаний химических связей макромолекулы

Table 1

#### The assignment of absorption bands to the vibration types of a macromolecule chemical bonds in the FTIR spectra of HPAN

Положение полосы, волновое число, $\text{см}^{-1}$	Тип колебаний	Позиции библиографических ссылок на источники, из которых взяты данные настоящей таблицы
3400–3200	$\nu$ OH, водородные связи	[28–30]
3360	$\nu_a$ N—H в $\text{CONH}_2$	[28–30]
3197	$\nu_s$ N—H в $\text{CONH}_2$	[28–30]

Положение полосы, волновое число, см <sup>-1</sup>	Тип колебаний	Позиции библиографических ссылок на источники, из которых взяты данные настоящей таблицы
2928	$\nu_a$ CH <sub>2</sub>	[28–30]
2847	$\nu_s$ CH <sub>2</sub>	[28; 32]
1716	$\nu_a$ C=O в группе COOH	[31]
1665	$\nu_s$ C=O в группе CONH <sub>2</sub> (амид I)	[4; 28–30]
1604	$\delta$ N—H в CONH <sub>2</sub> (амид II)	[28]
1544	$\nu_a$ C=O в группе COO <sup>-</sup>	[4; 29; 30]
1452	$\delta$ CH <sub>2</sub>	[28; 32]
1398	$\nu_s$ C=O в группе COO <sup>-</sup>	[4; 29; 30]
1345	$\omega$ CH <sub>2</sub>	[28; 32]
1315	$\delta$ CH	[28; 32]

Примечание. Тип колебаний:  $\nu$  – валентные;  $\nu_s$  – валентные симметричные;  $\nu_a$  – валентные асимметричные;  $\delta$  – деформационные;  $\omega$  – веерные.

Известно [33; 34], что при взаимодействии группы COO<sup>-</sup> с катионом металла возможно возникновение следующих конфигураций: моно- или бидентатный комплекс, мостиковая, псевдомостиковая или ионная связь (рис. 2).

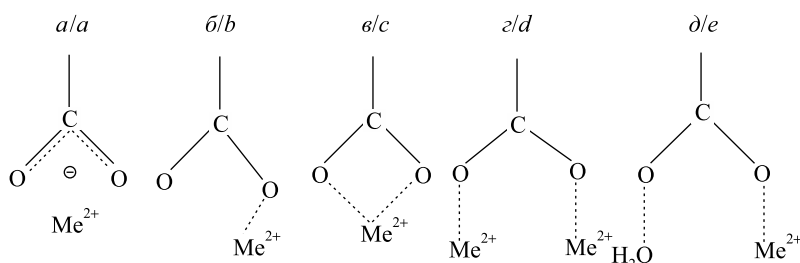


Рис. 2. Возможные конфигурации для группы COO<sup>-</sup>, связанной с катионом металла (Me) [33]:  
a – ионная; б – монодентатная; в – бидентатная; з – мостиковая; д – псевдомостиковая связь

Fig. 2. Possible configurations for the COO<sup>-</sup> group associated with a metal cation (Me) [33]:  
a – ionic; b – monodentate; c – bidentate; d – bridging; e – pseudo-bridging bonds

Наличие той или иной конфигурации можно определить по разнице значений волновых чисел валентных асимметричных ( $\nu_a$ ) и симметричных ( $\nu_s$ ) колебаний связи C=O в карбоксилатной группе ( $\Delta\nu_{a-s}$ ). Величина  $\Delta\nu_{a-s}$  для различных видов связывания убывает в ряду [33]:

$$\Delta\nu_{a-s} (\text{монодентатный}) > \Delta\nu_{a-s} (\text{ионный}) \sim \Delta\nu_{a-s} (\text{мостиковый}) > \Delta\nu_{a-s} (\text{бидентатный}).$$

Фрагменты фурье-ИК-спектров в диапазоне волновых чисел от 1350 до 1700 см<sup>-1</sup> исходного ГПАН и ММК ионов Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) с ГПАН, полученных при мольных отношениях группы COO<sup>-</sup> и иона Me(II) от 1 : 1 до 5 : 1 в первоначальной смеси, представлены на рис. 3. Анализ спектров ММК показывает, что наибольшие изменения происходят с полосами поглощения, которые характеризуют колебания  $\nu_a$  C=O и  $\nu_s$  C=O в группе COO<sup>-</sup>: наблюдается уширение полосы поглощения  $\nu_a$  C=O, причем эти изменения более ярко выражены при высоком содержании ионов рассматриваемых металлов в смеси с сополимером, т. е. при мольных отношениях COO<sup>-</sup> – Me(II), равных 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1 (см. рис. 3, кривые 2, 3, 4).

На фрагментах вторых и четвертых производных фурье-ИК-спектров ММК ионов Cu(II) с ГПАН в области колебаний связей карбоксилатной и амидной групп (рис. 4) видно появление новых, близко расположенных и перекрывающихся друг с другом полос поглощения  $\nu_a$  C=O в группе COO<sup>-</sup>, которые отсутствуют в спектре исходного сополимера. Кроме того, положение этих полос зависит от количества



ионов  $\text{Cu(II)}$ , добавленного к раствору ГПАН. Значительно меняется и интенсивность некоторых полос поглощения (например, амид II). Очевидно, этим объясняется уширение полосы поглощения  $\nu_a \text{C}=\text{O}$  в спектрах полученных продуктов взаимодействия  $\text{Me(II)}$  с ГПАН по сравнению со спектром сополимера (см. рис. 3).

Кроме того, в отличие от спектра ГПАН (рис. 4, *a, б*, кривая 1) в полосе поглощения  $\nu_s \text{C}=\text{O}$  карбоксилатной группы ММК (см. рис. 4, *б*, кривые 2–6) при некоторых мольных соотношениях  $\text{COO}^- - \text{Cu(II)}$  появляются два максимума, что обусловлено, по-видимому, наложением полос поглощения  $\nu_s \text{C}=\text{O}$  в группах  $\text{COO}^-$ , которые по-разному связывают ион  $\text{Cu(II)}$  или не участвуют в комплексообразовании (образуют ионную связь с  $\text{Na}^+$ ).

Ранее отмечалось [35], что количество образующихся связей иона  $\text{Me(II)}$  с атомами кислорода карбоксилатной группы полимера и атомами кислорода молекул воды, а также устойчивость комплексов и их дентатность зависят от мольного отношения в растворе  $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ . В [35] подобные изменения, происходящие в растворах СП в присутствии солей металлов, связываются с гидролизом последних, что приводит к изменению pH и, как следствие, к изменению конформации макромолекулярных цепей.

Нами также обнаружено влияние на дентатность образующихся ММК мольного отношения  $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ . Расчет величины  $\Delta\nu_{a-s} \text{C}=\text{O}$  для карбоксилатной группы в составе ММК ионов  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Zn(II)}$  (табл. 2), а также ионов  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Mn(II)}$  (табл. 3) показывает, что при мольных соотношениях

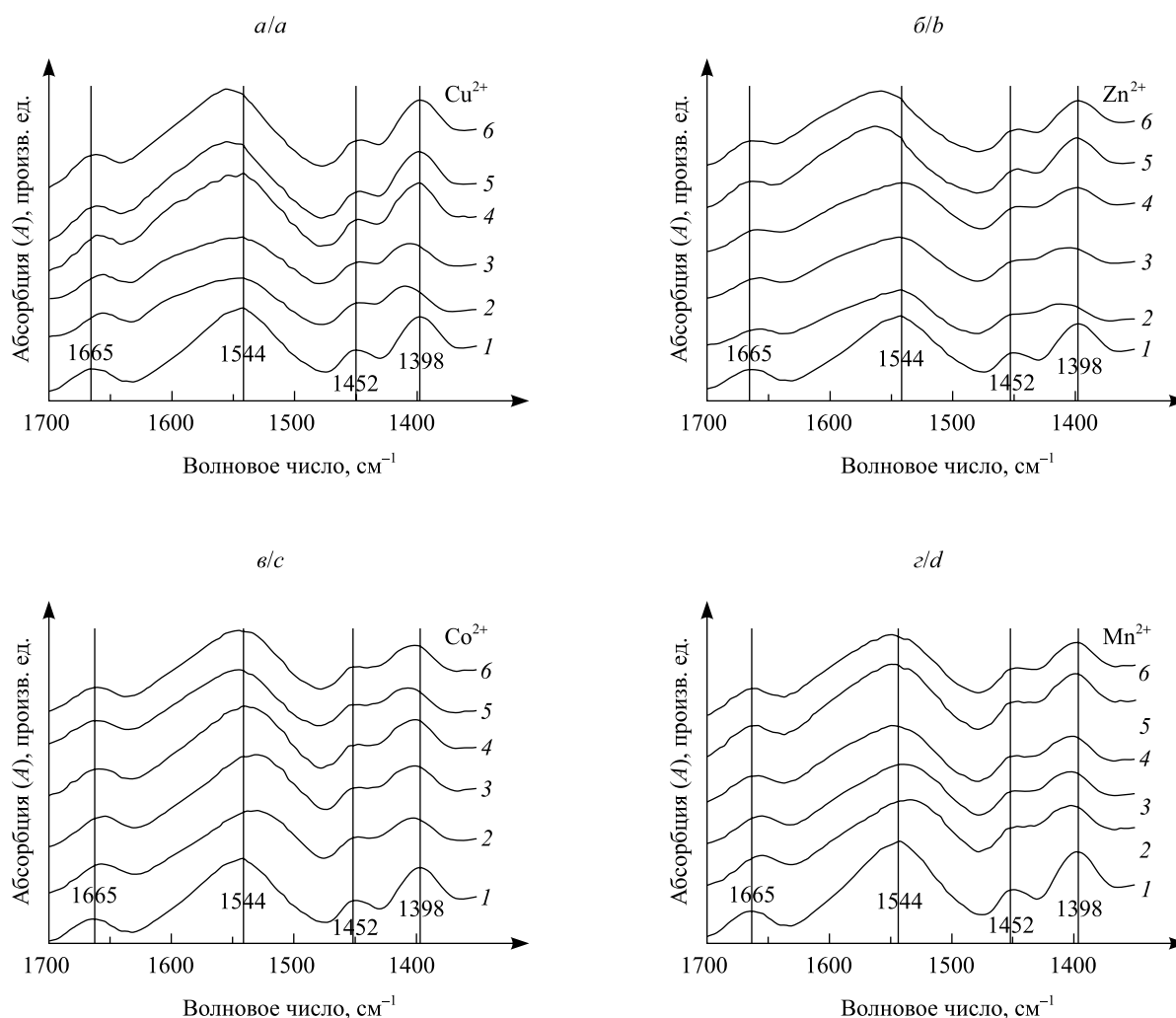


Рис. 3. Фрагменты фурье-ИК-спектров ГПАН (1) и ММК ионов  $\text{Me(II)}$  с ГПАН (2–6).  
Мольные соотношения  $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ : 2 – 1 : 1; 3 – 2 : 1; 4 – 3 : 1; 5 – 4 : 1; 6 – 5 : 1;  
 $\text{Me(II)} - \text{Cu}$  (*a*),  $\text{Me(II)} - \text{Zn}$  (*б*),  $\text{Me(II)} - \text{Co}$  (*в*),  $\text{Me(II)} - \text{Mn}$  (*г*).  
Для наглядности спектры разнесены по оси ординат

Fig. 3. Fragments of FTIR spectra of HPAN (1) and MMC of  $\text{Me(II)}$  ions with HPAN (2–6).  
 $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$  molar ratios: 2 – 1 : 1; 3 – 2 : 1; 4 – 3 : 1; 5 – 4 : 1; 6 – 5 : 1;  
 $\text{Me(II)} - \text{Cu}$  (*a*),  $\text{Me(II)} - \text{Zn}$  (*b*),  $\text{Me(II)} - \text{Co}$  (*c*),  $\text{Me(II)} - \text{Mn}$  (*d*).  
The spectra are shifted along the y-axis for clarity

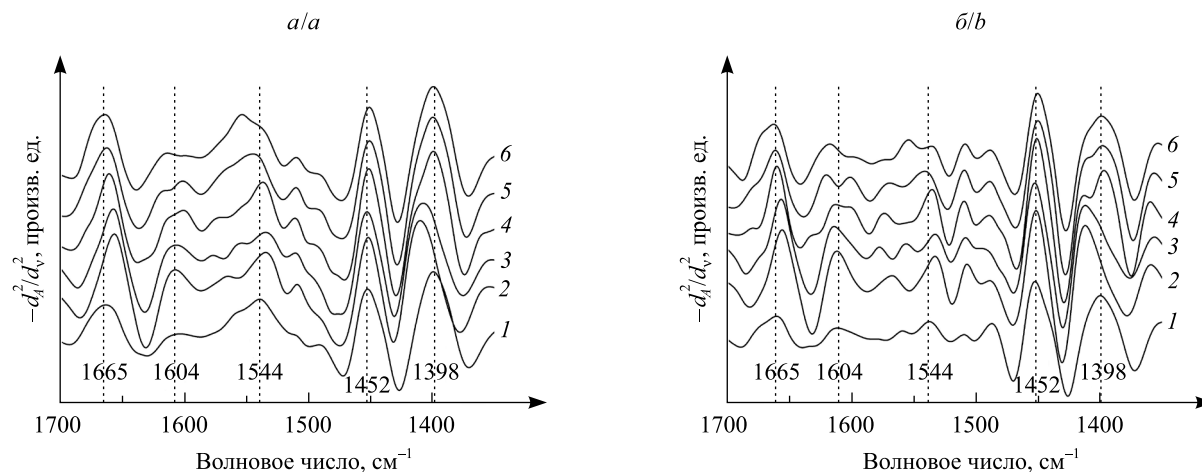


Рис. 4. Фрагменты вторых (а) и четвертых (б) производных  
фурье-ИК-спектров ГПАА (1) и ММК ионов Cu(II) с ГПАА (2–6).  
Мольные отношения COO<sup>-</sup> – Cu(II): 2 – 1 : 1; 3 – 2 : 1; 4 – 3 : 1; 5 – 4 : 1; 6 – 5 : 1

Fig. 4. Fragments of the second (a) and fourth (b) derivatives  
of the FTIR spectra of HPAN (1) and MMC of Cu(II) ions with HPAN (2–6).  
COO<sup>-</sup> – Cu(II) molar ratios: 2 – 1 : 1; 3 – 2 : 1; 4 – 3 : 1; 5 – 4 : 1; 6 – 5 : 1

COO<sup>-</sup> – Me(II) от 1 : 1 до 2 : 1 (высоком содержании металла в системе с сополимером) для всех ионов металлов образуются комплексы, в фурье-ИК-спектрах которых появляются полосы поглощения, имеющие значения максимума полосы  $\nu_a$  C=O карбоксилатной группы, меньшие, чем значения  $\nu_a$  C=O у ГПАА (1544 см<sup>-1</sup>), а значения  $\nu_s$  C=O группы COO<sup>-</sup> больше по сравнению со значениями  $\nu_s$  C=O у ГПАА (1398 см<sup>-1</sup>). Таким образом, значение  $\Delta\nu_{a-s}$  будет меньшим, чем для ионного связывания, что соответствует образованию бидентатных комплексов [33; 34].

Таблица 2

Характеристики фурье-ИК-спектров ГПАА и ММК ионов Cu(II) и Zn(II)  
с ГПАА в области волновых чисел 1700–1350 см<sup>-1</sup>

Table 2

FTIR spectra features of HPAN and MMC of Cu(II) and Zn(II) ions  
with HPAN in the range of 1700–1350 cm<sup>-1</sup>

Образец	Мольное отношение COO <sup>-</sup> – Me(II)	Положение полосы в фурье-ИК-спектре ( $\nu$ ), см <sup>-1</sup>			$\Delta\nu_{a-s}$ C=O в группе COO <sup>-</sup> (координация иона Me(II) с группой COO <sup>-</sup> )
		$\nu_s$ C=O в группе CONH <sub>2</sub>	$\nu_a$ C=O в группе COO <sup>-</sup>	$\nu_s$ C=O в группе COO <sup>-</sup>	
ГПАА	–	1665	1544	1398	146 (ионная связь)
ГПАА – Cu(II)	1 : 1	1657	<b>1535</b> 1566	1411	<b>124 (бидентатная)</b> 155 (монодентатная)
ГПАА – Cu(II)	2 : 1	1658	<b>1534</b> 1554	1409	<b>125 (бидентатная)</b> 145 (ионная)
ГПАА – Cu(II)	3 : 1	1660	<b>1536</b> 1564	1401	<b>136 (бидентатная)</b> 163 (монодентатная)
ГПАА – Cu(II)	4 : 1	1663	<b>1546</b> 1562	1398	<b>148 (ионная)</b> 164 (монодентатная)
ГПАА – Cu(II)	5 : 1	1665	<b>1555</b> 1543	1398	<b>157 (монодентатная)</b> 145 (ионная)
ГПАА – Zn(II)	1 : 1	1657	<b>1542</b>	1413	<b>129 (бидентатная)</b>
ГПАА – Zn(II)	2 : 1	1661	<b>1537</b>	1407	<b>130 (бидентатная)</b>
ГПАА – Zn(II)	3 : 1	1660	<b>1537</b>	1402	<b>135 (бидентатная)</b>

Окончание табл. 2  
Ending table 2

Образец	Мольное отношение COO <sup>-</sup> – Me(II)	Положение полосы в фурье-ИК-спектре (ν), см <sup>-1</sup>			Δν <sub>a-s</sub> C=O в группе COO <sup>-</sup> (координация иона Me(II) с группой COO <sup>-</sup> )
		ν <sub>s</sub> C=O в группе CONH <sub>2</sub>	ν <sub>a</sub> C=O в группе COO <sup>-</sup>	ν <sub>s</sub> C=O в группе COO <sup>-</sup>	
ГПАН – Zn(II)	4 : 1	1663	<b>1546</b> 1562	1398	<b>148 (ионная)</b> 164 (монодентатная)
ГПАН – Zn(II)	5 : 1	1667	<b>1550</b> 1561	1398	<b>152 (ионная или мостиковая)</b> 163 (монодентатная)

Примечание. Полужирным шрифтом выделены значения ν<sub>a</sub> C=O для полос с максимальной интенсивностью.

При уменьшении количества ионов металлов, добавляемых к сополимеру (например, при мольном отношении COO<sup>-</sup> – Me(II), равном 5 : 1), значения ν<sub>a</sub> C=O для ММК ионов Me(II) становятся большими, чем в спектрах ГПАН, а значения ν<sub>s</sub> C=O не отличаются от значения ν<sub>s</sub> C=O у ГПАН, что свидетельствует об образовании монодентатных комплексов или мостиковых (псевдомостиковых) связей (табл. 2 и 3, рис. 5). Изменение дентатности комплекса, по-видимому, обусловлено увеличением количества молекул воды и уменьшением числа ионов Me(II), которые конкурируют за образование связи с группой COO<sup>-</sup> сополимера [35].

Известно [36], что каждый из ионов Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) имеет координационные числа 6, 4 и 2. В работах [12; 13; 37] установлено, что указанные ионы с карбоксилатной группой полимеров в большинстве случаев образуют комплекс, имеющий состав 2 : 1, остальные координационные места занимают молекулы воды.

Таблица 3

Характеристики фурье-ИК-спектров ГПАН и ММК ГПАН  
с ионами Co(II) и Mn(II) в области волновых чисел 1700–1350 см<sup>-1</sup>

Table 3

FTIR spectra features of HPAN and MMC of Co(II) and Mn(II) ions  
with HPAN in the range of 1700–1350 cm<sup>-1</sup>

Образец	Мольное отношение COO <sup>-</sup> – Me(II)	Положение полосы в фурье-ИК-спектре (ν), см <sup>-1</sup>			Δν <sub>a-s</sub> C=O в группе COO <sup>-</sup> (координация иона Me(II) с группой COO <sup>-</sup> )
		ν <sub>s</sub> C=O в группе CONH <sub>2</sub>	ν <sub>a</sub> C=O в группе COO <sup>-</sup>	ν <sub>s</sub> C=O в группе COO <sup>-</sup>	
ГПАН	–	1665	1544	1398	146 (ионная связь)
ГПАН – Co(II)	1 : 1	1656	<b>1529</b> 1554	1403	<b>126 (бидентатная)</b> 151 (ионная или мостиковая)
ГПАН – Co(II)	2 : 1	1656	<b>1530</b> 1549	1404	<b>126 (бидентатная)</b> 145 (ионная)
ГПАН – Co(II)	3 : 1	1660	<b>1549</b> 1528	1401	<b>148 (ионная)</b> 127 (бидентатная)
ГПАН – Co(II)	4 : 1	1663	<b>1550</b> 1529	1400	<b>150 (мостиковая или ионная)</b> 129 (бидентатная)
ГПАН – Co(II)	5 : 1	1664	<b>1550</b> 1530	1398	<b>152 (мостиковая или ионная)</b> 132 (бидентатная)
ГПАН – Mn(II)	1 : 1	1658	<b>1531</b> 1554	1403	<b>128 (бидентатная)</b> 151 (мостиковая или ионная)
ГПАН – Mn(II)	2 : 1	1657	<b>1524</b> 1541	1401	<b>123 (бидентатная)</b> 140 (мостиковая или ионная)
ГПАН – Mn(II)	3 : 1	1659	<b>1527</b> 1544	1403	<b>124 (бидентатная)</b> 141 (ионная или мостиковая)
ГПАН – Mn(II)	4 : 1	1662	<b>1545</b> 1528	1405	<b>140 (мостиковая или ионная)</b> 121 (бидентатная)
ГПАН – Mn(II)	5 : 1	1662	<b>1529</b> <b>1550</b>	1403	<b>126 (бидентатная)</b> <b>147 (мостиковая или ионная)</b>

Примечание. Полужирным шрифтом выделены значения ν<sub>a</sub> C=O для полос с максимальной интенсивностью.



В [12] показано, что комплексы ионов  $\text{Cu(II)}$  с полиакриловой кислотой (ПАК), имеющие состав  $\text{CuL}_2$  2 : 1 (где L – карбоксилатная группа ПАК), преобладают над комплексами  $\text{CuL}^+$ . В связи с этим можно предположить, что полосы поглощения  $\nu_a \text{C=O}$  в спектрах комплексов всех изученных нами  $\text{Me(II)}$  при их низкой концентрации в растворе ГПАН (при мольных отношениях  $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ , равных 4 : 1 и 5 : 1), расположенные в диапазоне волновых чисел  $1540\text{--}1550 \text{ см}^{-1}$ , характерны для ионных связей группы  $\text{COO}^-$  с  $\text{Na}^+$ .

*Участие амидной группы в образовании ММК.* На рис. 5 и 6 видно, что в спектрах ММК происходят изменения по сравнению со спектром ГПАН в области валентных асимметричных колебаний связи  $\text{C=O}$  (амид I) и деформационных колебаний связи  $\text{N-H}$  амидной группы (амид II), причем эти изменения зависят от мольных отношений  $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ .

Как указано в пункте «Материалы и методы исследования», смешивание ГПАН с солями изученных металлов при мольных отношениях  $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ , равных 1 : 1 и 2 : 1, приводило к образованию осадков. В [38] образование осадков при добавлении ионов двухвалентных металлов к водным растворам карбоксилатсодержащих полиэлектролитов объясняется формированием гидрофобных ММК, состоящих из  $\text{MeL}_2$ , между двумя группами  $\text{COO}^-$  внутри одной и той же макромолекулы, что сопровождается дегидратацией как карбоксилатных групп, так и ионов металла. Определение концентрации ионов  $\text{Cu(II)}$  в фильтратах методом ААСА показало, что при мольном отношении 2 : 1 только незначительная часть

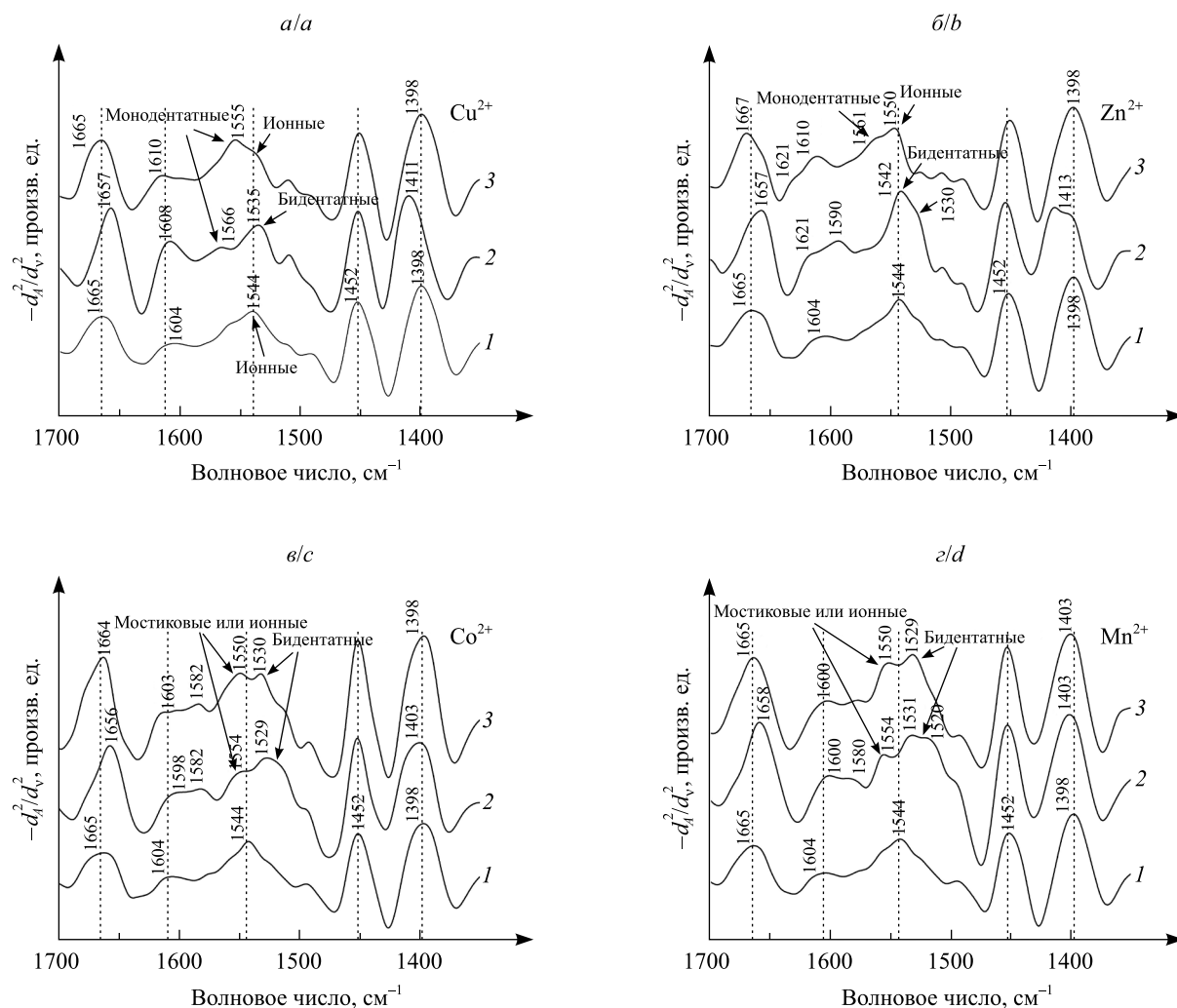


Рис. 5. Фрагменты вторых производных фурье-ИК-спектров ГПАН (1) и ММК ионов  $\text{Me(II)}$  с ГПАН (2, 3) в области волновых чисел  $1350\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$ .

Мольные отношения  $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ : 2 – 1 : 1; 3 – 5 : 1;  
 $\text{Me(II)} = \text{Cu}$  (а),  $\text{Me(II)} = \text{Zn}$  (б),  $\text{Me(II)} = \text{Co}$  (в),  $\text{Me(II)} = \text{Mn}$  (г)

Fig. 5. Fragments of the second derivatives of the FTIR spectra of HPAN (1) and MMC of  $\text{Me(II)}$  ions with HPAN (2, 3) in the range of  $1350\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$ .

$\text{COO}^- - \text{Me(II)}$  molar ratios: 2 – 1 : 1; 3 – 5 : 1;  
 $\text{Me(II)} = \text{Cu}$  (a),  $\text{Me(II)} = \text{Zn}$  (b),  $\text{Me(II)} = \text{Co}$  (c),  $\text{Me(II)} = \text{Mn}$  (d)

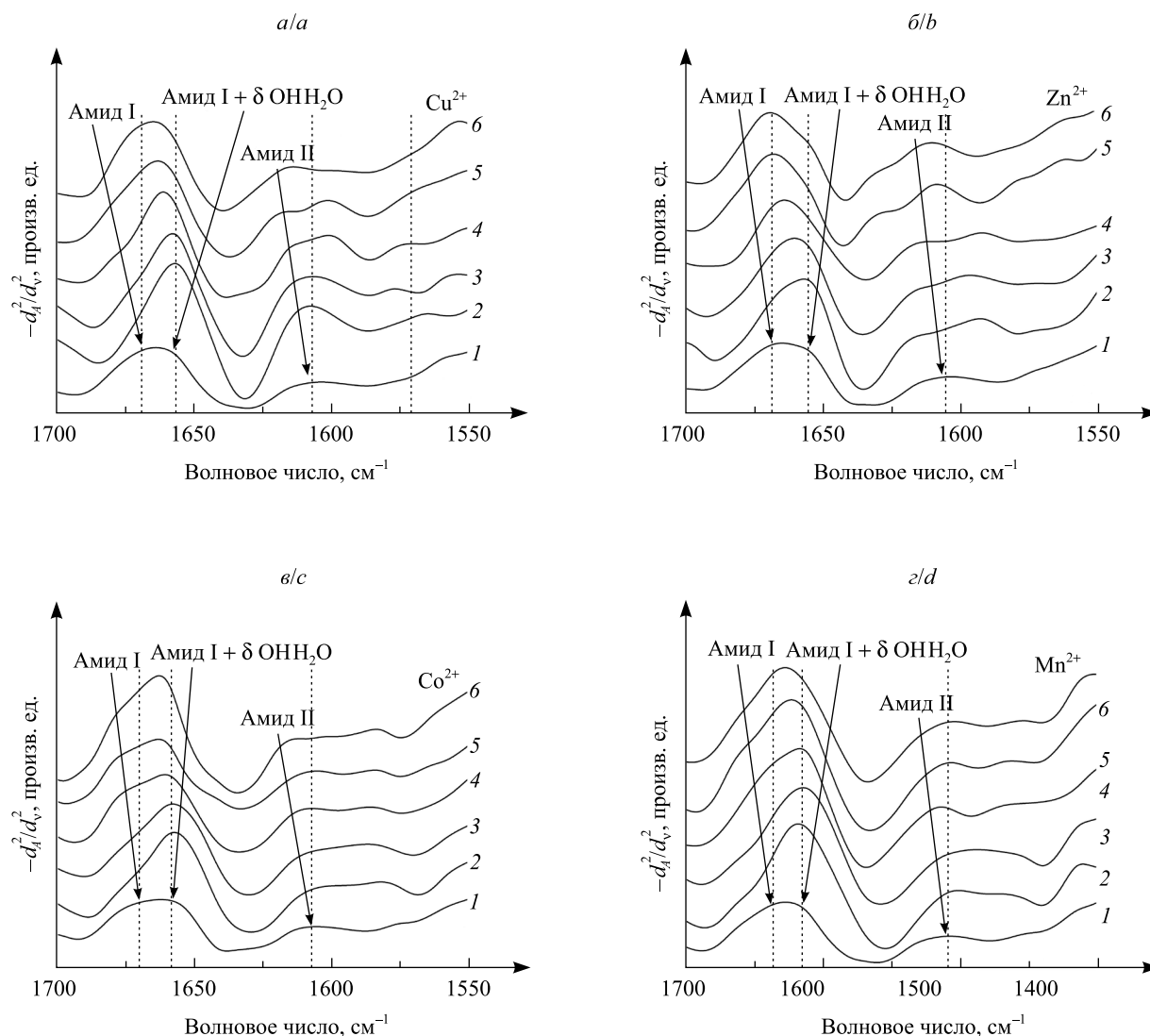


Рис. 6. Фрагменты вторых производных фурье-ИК-спектров ГПАН (1) и ММК ионов Me(II) с ГПАН (2–6) в области волновых чисел 1550–1700 см<sup>-1</sup>. Мольные отношения COO<sup>-</sup> – Me(II): 2 – 1 : 1; 3 – 2 : 1; 4 – 3 : 1; 5 – 4 : 1; 6 – 5 : 1; Me(II)=Cu (a), Me(II)=Zn (б), Me(II)=Co (в), Me(II)=Mn (г)

Fig. 6. Fragments of the second derivatives of the FTIR spectra of HPAN (1) and MMC of Me(II) ions with HPAN (2–6) in the range of 1550–1700 cm<sup>-1</sup>. COO<sup>-</sup> – Me(II) molar ratios: 2 – 1 : 1; 3 – 2 : 1; 4 – 3 : 1; 5 – 4 : 1; 6 – 5 : 1; Me(II)=Cu (a), Me(II)=Zn (b), Me(II)=Co (c), Me(II)=Mn (d)

ионов Cu(II) остается в растворе (менее 2 % добавленного количества). Это означает, что практически все ионы Cu(II) связаны с ГПАН. При мольном отношении COO<sup>-</sup> – Me(II), равном 1 : 1, концентрация ионов Cu(II) в фильтрате составляет 25 % добавленного количества. Поскольку комплекс не растворяется в воде, то в соответствии с [38] наиболее вероятно образование внутримолекулярного комплекса, состоящего из CuL<sub>2</sub> (L – карбоксилатная группа ГПАН). Таким образом, половина поглощенного сополимером количества ионов Cu(II) израсходована на образование комплекса с соотношением Cu(II) – COO<sup>-</sup>, равным 2 : 1, а еще одна четверть – на взаимодействие с амидной группой. Вероятность участия амидной группы, по сравнению с карбоксилатной, в образовании ММК значительно ниже из-за отсутствия на ней заряда. Однако наличие в ее составе атомов кислорода и азота, способных образовывать донорно-акцепторную связь за счет своей неподеленной электронной пары, не исключает возможности взаимодействия амидной группы с ионами Me(II), особенно при их высокой концентрации в растворе сополимера.

Данные табл. 2 и 3 и рис. 4–6 свидетельствуют о том, что при мольных отношениях COO<sup>-</sup> – Me(II), равных 1 : 1 и 2 : 1, наблюдается сдвиг полосы поглощения ν<sub>s</sub> C=O амидной группы к значениям 1656–1659 см<sup>-1</sup> по сравнению со значением 1665 см<sup>-1</sup> для полосы амид I у исходного сополимера. Кроме того, в спектрах ГПАН полоса амид I сильно уширена. Этот факт, по-видимому, можно связать

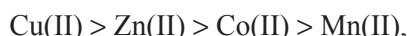
с наличием абсорбированной воды в изученных образцах сополимера, что согласуется с литературными данными. Так, в фурье-ИК-спектрах высушенных гидрогелей на основе СП АА и АNa установлены две полосы поглощения при  $1685\text{ см}^{-1}$  (амид I) и  $1654\text{ см}^{-1}$  (амид I +  $\delta$  OH в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ ) [29].

Образование донорно-акцепторной связи между атомом кислорода амидной группы и изученными ионами металлов должно было бы привести к разрушению или ослаблению водородных связей  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$  и в соответствии с [39] – к уменьшению интенсивности полосы амид I, расположенной в области  $\approx 1650\text{ см}^{-1}$ . В связи с этим наиболее вероятно, что причиной сдвига полосы амид I в область меньших значений волнового числа при мольных отношениях  $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ , равных 1 : 1 и 2 : 1, является изменение степени гидратации амидной группы, обусловленной образованием бидентатных нерастворимых комплексов ионов металлов с карбоксилатными группами, расположенными в соседних звеньях макромолекулярной цепи. При мольных отношениях  $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ , равных 4 : 1 и 5 : 1, когда часть карбоксилатных групп оказываются свободными и ММК сохраняют свою растворимость [21], степень гидратации амидной группы приближается к таковой у ГПАН, соответственно, и значения волнового числа колебаний полосы амид I становятся почти равными этим значениям в спектре ГПАН (см. табл. 2 и 3).

Анализ вторых производных фурье-ИК-спектров ММК (см. рис. 6) в области полосы деформационных колебаний  $\text{N}-\text{H}$  в  $-\text{CONH}_2$  (амид II) показывает, что положение этой полосы в спектрах ММК меняется по сравнению со спектром исходного сополимера, кроме того, сдвиг полосы амид II зависит от мольного отношения  $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ . Это может быть связано как с изменением степени гидратации  $\text{NH}_2$ -групп, силы водородных связей, так и с донорно-акцепторным взаимодействием атомов азота амидной группы с ионами изученных металлов. Наибольшие изменения в области полосы амид II заметны в спектрах ММК ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ , а наименьшие – ионов  $\text{Mn(II)}$ . Полученный результат согласуется с данными работ [17; 18], в которых методом ЯМР  $^1\text{H}$  показано, что в образовании макромолекулярного металлокомплекса полиглутаминовой кислоты с ионами  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  при их высокой концентрации в растворе участвует не только карбоксилатная группа, но и атом азота  $\text{NH}$ -группы пептидной связи.

Наибольшая вероятность участия ионов  $\text{Cu(II)}$  (по сравнению с ионами других изученных металлов) в формировании комплекса не только за счет образования связи с атомами кислорода групп  $\text{COO}^-$ , но и за счет атомов азота амидной группы подтверждается и методом ААСА. Измерение концентрации металлов в фильтратах, полученных после отделения осадков ММК при мольном отношении  $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ , равном 2 : 1, показало, что сополимер абсорбировал почти 100 % ионов  $\text{Cu(II)}$  и только  $\approx 70$  % ионов  $\text{Zn(II)}$  и  $\text{Co(II)}$  и 50 % ионов  $\text{Mn(II)}$ , а при мольном отношении  $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ , равном 1 : 1, эти величины составляют 75; 52; 30 и 20 % соответственно (табл. 4).

Полученный результат согласуется с комплексообразующей способностью изученных ионов и устойчивостью образуемых ими комплексов, которая изменяется следующим образом:



т. е. в соответствии с рядом Ирвинга – Уильямса для низкомолекулярных комплексов [41].

Таблица 4

Влияние мольного отношения  $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$  на абсорбцию ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$  водными растворами ГПАН

Table 4

Effect of  $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$  molar ratio on  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ , and  $\text{Mn(II)}$  ions absorption by HPAN aqueous solutions

ММК	Мольное отношение $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ в растворе	$C_{\text{COO}^-}$ в растворе, ммоль/л	$C_{\text{Me(II)}}$ в растворе, ммоль/л	$C_{\text{Me(II)}}$ в фильтрате, ммоль/л	Количество $\text{Me(II)}$ , абсорбированное ГПАН, ммоль/л	Мольное отношение $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ в осадке
Cu-L	1 : 1	96,5	96,5	$24,1 \pm 0,5$	$72,4 \pm 1,4$	1,3 : 1,0
Zn-L	1 : 1	96,5	96,5	$46,3 \pm 0,9$	$50,2 \pm 1,0$	1,9 : 1,0
Co-L	1 : 1	96,5	96,5	$64,7 \pm 2,6$	$31,8 \pm 1,2$	3,0 : 1,0
Mn-L	1 : 1	96,5	96,5	$77,2 \pm 1,5$	$19,3 \pm 0,4$	5,0 : 1,0
Cu-L	2 : 1	96,5	48,3	$0,9 \pm 0,0$	$47,4 \pm 0,9$	2,0 : 1,0
Zn-L	2 : 1	96,5	48,3	$13,5 \pm 0,3$	$34,8 \pm 0,7$	2,8 : 1,0

Окончание табл. 4  
Ending table 4

ММК	Мольное отношение $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ в растворе	$C_{\text{COO}^-}$ в растворе, ммоль/л	$C_{\text{Me(II)}}$ в растворе, ммоль/л	$C_{\text{Me(II)}}$ в фильтрате, ммоль/л	Количество $\text{Me(II)}$ , абсорбированное ГПАН, ммоль/л	Мольное отношение $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ в осадке
Co-L	2 : 1	96,5	48,3	$13,9 \pm 0,3$	$34,4 \pm 0,7$	2,8 : 1,0
Mn-L	2 : 1	96,5	48,3	$24,1 \pm 0,5$	$24,2 \pm 0,5$	4,0 : 1,0

Примечание. L – ГПАН; C – концентрация.

В [40] отмечено, что для ионов  $\text{Mn(II)}$  характерно появление лишь одной связи с карбоксилатной группой ПАК в отличие от ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ , образующих три связи с атомами кислорода карбоксильной группы ПАК и три связи с атомами кислорода молекул воды.

Добавление ионов металлов к раствору сополимера при мольных отношениях  $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ , равных 1 : 1 и 2 : 1, вызывает образование нерастворимых гидрофобных ММК. Как показано методом ААСА, для ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  характерно образование осадка, в котором на один ион металла приходится от одной до трех карбоксилатных групп (см. табл. 4), что можно объяснить формированием комплексов, состоящих из  $\text{MeL}^+$ ,  $\text{MeL}_2$ ,  $\text{MeL}_3$  с преобладанием  $\text{MeL}_2$ . В случае ионов  $\text{Mn(II)}$  в осадке на один ион металла приходится четыре-пять групп  $\text{COO}^-$ , а на  $\text{Co(II)}$  – три карбоксилатные группы. Наиболее вероятно, что выпадение осадка при добавлении к раствору сополимера ионов  $\text{Mn(II)}$  и  $\text{Co(II)}$  связано не только с образованием бидентатных комплексов, но и с высокой ионной силой раствора, которая приводит к коллапсу полимерных цепей, при этом часть групп  $\text{COO}^-$  могут оставаться свободными. Этим можно объяснить наличие двух полос поглощения в области  $\nu_a \text{C}=\text{O}$  карбоксилатной группы в спектрах ММК ионов  $\text{Mn(II)}$  и  $\text{Co(II)}$  при всех изученных мольных отношениях компонентов: полос поглощения (относятся к бидентатным комплексам ионов  $\text{Mn(II)}$  и  $\text{Co(II)}$  с группой  $\text{COO}^-$  сополимера), а также полос поглощения, характерных для ионных связей (относятся к группам  $\text{COO}^-$ , связанным с ионами  $\text{Na}^+$ ) (см. табл. 3).

Дополнительную информацию о составе ММК ионов  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  с сополимером можно получить, изучая их термическую стабильность. Установлено, что процесс разложения ГПАН и комплексов на его основе протекает в три этапа (рис. 7): при 220–320 °C идет разложение амидных групп (происходит выделение аммиака, связанное с разрушением амидных групп и процессами имидизации), при 320–400 °C – разложение карбоксилатных групп, а при 400–480 °C – деструкция цепи сополимера [42].

Результаты термогравиметрического исследования образцов ГПАН и ММК ионов  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  с ГПАН (табл. 5) показывают, что комплексы более термически устойчивы, чем исходный ГПАН, что согласуется с литературными данными [26; 31]. Потеря массы, которая наблюдается в интервале температур от комнатной до 100 °C, обусловлена, по-видимому, потерей абсорбированной

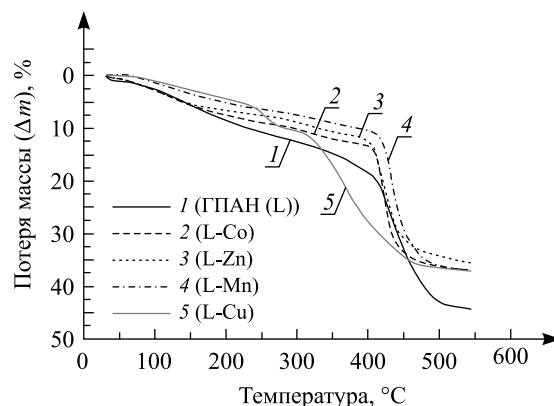


Рис. 7. Кривые ТГ ГПАН (1) и ММК ионов: 2 –  $\text{Co(II)}$ ; 3 –  $\text{Zn(II)}$ ; 4 –  $\text{Mn(II)}$ ; 5 –  $\text{Cu(II)}$  с ГПАН. Мольное отношение  $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$  равно 4 : 1

Fig. 7. TG curves of HPAN (1) and MMC ions: 2 –  $\text{Co(II)}$ ; 3 –  $\text{Zn(II)}$ ; 4 –  $\text{Mn(II)}$ ; 5 –  $\text{Cu(II)}$  with HPAN.  $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$  molar ratio is 4 : 1

воды, а при температуре от 100 до 200 °С – потерей молекул воды, которые образуют с ионом металла координационную связь или взаимодействуют с карбоксилатными и амидными группами полимера. Образование ММК ионов металлов с функциональными группами сополимера сопровождается их дегидратацией.

Таблица 5

Потеря массы образцами ГПАН и ММК ионов Co(II),  
Zn(II), Mn(II), Cu(II) с ГПАН при различных температурах

Table 5

Mass loss by HPAN and MMC samples of Co(II), Zn(II), Mn(II),  
and Cu(II) ions with HPAN at different temperatures

Образец	Потеря массы, %				
	Температура, °С				
	100	200	300	400	500
ГПАН (L)	3,0	9,0	13,0	18,0	42,2
L-Cu	1,0	4,8	11,2	27,0	37,8
L-Mn	1,2	5,0	9,0	11,0	37,0
L-Zn	2,9	7,3	9,8	12,0	34,8
L-Co	2,9	7,5	10,0	12,5	36,0

Таким образом, более низкие значения величин потери массы образцов ММК, по сравнению с исходным сополимером в этом диапазоне температур, указывают на то, что функциональные группы макромолекул частично теряют гидратную оболочку в процессе формирования ММК. Наименьшая потеря воды в температурной области до 200 °С наблюдается для ММК ионов Cu(II), что может служить подтверждением возможного участия атомов азота амидной группы в образовании связи с ионами Cu(II).

### Заключение

Установлено образование макромолекулярных комплексов ионов Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) с сополимером акриламида и акрилата натрия, полученным щелочным гидролизом полиакрилонитрильного волокна. Показано, что мольное отношение ионов металлов и карбоксилатных групп сополимера в растворе влияет на тип образующейся координационной связи. Добавление ионов изученных металлов к 1 % раствору сополимера при мольных отношениях  $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ , равных 1 : 1, 2 : 1 и 3 : 1, приводит к образованию бидентатных комплексов с карбоксилатной группой. При уменьшении концентрации ионов металлов в смеси с сополимером (при мольных отношениях  $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ , равных 4 : 1 и 5 : 1) предпочтительно образуются монодентатные комплексы или мостиковые (псевдомостиковые) связи. Показана возможность участия атомов азота амидной группы в образовании координационной связи с ионами Cu(II). Высказано предположение о том, что при образовании бидентатных нерастворимых гидрофобных комплексов ионов металлов с карбоксилатной группой сополимера (при мольных отношениях  $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ , равных 1 : 1 и 2 : 1) происходит изменение степени гидратации амидной группы сополимера.

### Библиографические ссылки

1. Абзаева К. А., Воронков М. Г., Лопырев В. А. Биологически активные производные полиакриловой кислоты // Высокомолекулярный соед. Сер. Б. 1997. Т. 39, № 11. С. 1883–1904.
2. Абзаева К. А., Воронков М. Г., Жилицкая Л. В. и др. Противоопухолевый эффект полиметаллоакрилатов – гемостатиков нового поколения // Хим.-фарм. журн. 2012. Т. 46, № 4. С. 11–13.
3. Li W., Zhao H., Teasdale P. R., et al. Synthesis and characterisation of a polyacrylamide-polyacrylic acid copolymer hydrogel for environmental analysis of Cu and Cd // React. Funct. Polym. 2002. Vol. 52. P. 31–41.
4. Cavus S., Gurdag G., Sozgen K., et al. 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, № 3. P. 165–172.
5. Xie J., Liu X., Liang J. Absorbency and adsorption of poly(acrylic acid-co-acrylamide) hydrogel // J. Appl. Polym. Sci. 2007. Vol. 106. P. 1606–1613.
6. Han M., Chi L., Ye M., et al. Crosslinking reaction of polyacrylamide with chromium (III) // Polym. Bull. 1995. Vol. 35, № 1–2. P. 109–113.
7. Pomogailo A. D., Dzhardimalieva G. I., Kestelman V. N. Macromolecular metal carboxylates and their nanocomposites // Springer ser. in mater. sci. Dordrecht ; London ; New York, 2010.



8. Zezin A. B., Pogacheva V. B., Feldman V. I., et al. From triple interpolyelectrolyte-metal complexes to polymer-metal nanocomposites // Adv. Coll. Interf. Sci. 2010. Vol. 158. P. 84–93.
9. Зайцев А. С., Левченко В. Ф., Буцковский В. Д. и др. Комплексные соединения кобальта(II) и никеля(II) с сополимером акриловой кислоты и акриламида // Журн. общ. химии. 2011. Т. 81, вып. 5. С. 871.
10. Plant feed solutions comprising nutritive metals : pat. GB 2411896, C 05 D 9/02 / Y. Tsivion ; applicant Yoram Tsivion. № 0405446.6 ; appl. 11.03.04 ; print. 14.09.05.
11. Compositions supplying essential elements for preventing and correcting nutritional deficiencies in plants : pat. WO 2007/003388 A 2, C 05 D 9/02, C 05 D 9/00, C 05 F 11/00, C 05 G 3/02 / L. Filippini, M. Gusmeroli, S. Mormile, D. Portoso ; applicant IFAGRO S. P. A. № PCT/EP2006/006425 ; appl. 30.06.06 ; print. 11.01.07.
12. Morlay C., Cramer M., Mongenot Y., et al. Potentiometric study of Cu(II) and Ni(II) complexation with two high molecular weight poly(acrylic acids) // Talanta. 1998. Vol. 45, № 6. P. 1177–1188.
13. Iatridi Z., Bokias G., Kallitis J. K. Physicochemical study of the complexation of poly(acrylic acid) with Cu<sup>2+</sup> ions in water // J. Appl. Polym. Sci. 2008. Vol. 108. P. 769–776.
14. Rahbari R., Francois J. Interactions between aluminium ions and acrylic acid-acrylamide copolymers in aqueous solution. 2. Phase separation // Polymer. 1988. Vol. 29, May. P. 851–859.
15. 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, № 12. P. 3361–3365.
16. 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, № 21. P. 5321–5332.
17. Ismi I., Rift E. H., Lebkiri A., et al. Spectral characterization of PA–Cu under two polymeric forms and their complex PA–Cu // J. Mater. Environ. Sci. 2015. Vol. 6, № 2. P. 343–348.
18. Hiraoki T., Kaneko M., Hikichi K. <sup>13</sup>C and water proton-nuclear magnetic relaxation of Cu(II)-poly(D-glutamic acid) complex in aqueous solution // Polym. J. 1979. Vol. 11, № 5. P. 397–403.
19. Hiraoki T., Kaneko M., Hikichi K. <sup>13</sup>C paramagnetic shift of Co(II) – poly(D-glutamic acid) complex // Polym. J. 1979. Vol. 11, № 7. P. 591–593.
20. Iwaki O., Hikichi K., Kaneko M. An NMR study of poly(glutamic acid) metal complex // Polym. J. 1973. Vol. 4, № 6. P. 623–627.
21. Фомина Е. К., Круль Л. П., Гринюк Е. В. Фазовое состояние водных растворов сополимеров акриламида с акрилатом натрия в присутствии ионов меди, цинка и марганца // Журн. прикл. химии. 2015. Т. 88, № 9. С. 1500–1504.
22. Фомина Е. К., Круль Л. П., Гринюк Е. В. и др. Влияние ионов Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> на водопоглощение полиэлектролитных гидрогелей на основе гидролизата полиакрилонитрильного волокна // Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87, № 9. С. 1345–1350.
23. Круль Л. П., Гринюк Е. В., Якимцова Л. Б. и др. Гелеобразование в водных растворах функционализированных полиакриламидов // Материалы. Технологии. Инструменты. 2011. Т. 16, № 3. С. 85–89.
24. Фомина Е. К., Круль Л. П., Бутовская Г. В. и др. Определение состава макромолекулярных комплексов микроэлементов с сополимером акриламида и акрилата натрия методом спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2016. № 4. С. 80–90.
25. Rivas B. L., Pooley S. A., Soto M., et al. Synthesis, characterization, and polychelogenic properties of poly(acrylic acid-co-acrylamide) // J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem. 1997. Vol. 35. P. 2461–2467.
26. Rivas B. L., Seguel G. V. Polychelates of poly(acrylic acid-co-acrylamide) with Cu(II), Co(II), and Ni(II) // Polym. Bull. 1998. Vol. 40. P. 431–437.
27. Полимеры синтетические водорастворимые «ВПП-3» [Электронный ресурс]. URL: <http://www.lesohimik.by/product/promyshlennie/polimery-sinteticheskie-vodorastvorimye-vrp-3-detail> (дата обращения: 26.06.2017).
28. Murugan R., Mohan S., Bigotto A. FTIR and polarized raman spectra of acrylamide and polyacrylamide // J. Kor. Phys. Soc. 1998. Vol. 32, № 4. P. 505–512.
29. Magalhaes A. S. G., Neto M. P., Bezerra M. N., et al. Application of FTIR in the determination of acrylate content in poly(sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogels // Quim. Nova. 2012. Vol. 35, № 7. P. 1464–1467.
30. Круль Л. П., Якимцова Л. В., Нарейко Е. И. и др. Влияние концентрации едкого натра на химический состав гидролизата нитрона Д // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1999. № 4. С. 95–97.
31. Vasilii S., Racovita S., Neagu V., et al. Desbrieres. J. Polymer-metal complexes based on gellan. Polimery. 2010. Vol. 55, № 11–12. P. 839–845.
32. Купцов А. Х., Жижин Г. Н. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров : справочник. М., 2001.
33. Nara M., Morii H., Tanokura M. Coordination to divalent cations by calcium-binding proteins studied by FTIR spectroscopy // Biochim. Biophys. Acta. 2013. Vol. 1828. P. 2319–2327.
34. Dudev T., Lim C. Effect of carboxylate-binding mode on metal binding / selectivity and function in proteins // Acc. Chem. Res. 2007. Vol. 40, № 1. P. 85–93.
35. Wang B., Liu M., Chen Y., et al. Effect of metal ions and pH values on the conformational transition of the copolymer chain in aqueous solutions // J. Appl. Polym. Sci. 2007. Vol. 104, № 3. P. 1714–1722.
36. Костромина Н. А., Кумок В. Н., Скорик Н. А. Химия координационных соединений / под ред. Н. А. Костроминой. М., 1990.
37. Tomida T. K., Hamaguchi K., Tunashima S., et al. Binding properties of a water-soluble chelating polymer with divalent metal ions measured by ultrafiltration. Poly(acrylic acid) // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. Vol. 40, № 16. P. 3557–3562.
38. Sabbagh I., Delsanti M. Solubility of highly charged anionic polyelectrolytes in presence of multivalent cations: Specific interaction effect // Eur. Phys. J. 1999. Vol. 1. P. 75–86.
39. Avadanei M., Avadanei O., Fundueanua G. Effect of comonomer ratio and ionic strength on the thermo-induced conformational changes in N-isopropylacrylamide based copolymers: An ATR-FTIR spectroscopic study // Vibr. Spectr. 2012. Vol. 61. P. 133–143.
40. Soldatov V. S., Zelenkovskii V. S. Interionic interactions in carboxylic acid cation exchangers on the base of polyacrylic acid. Ab initio calculations // Solv. Extr. and Ion Exch. 2011. Vol. 29, № 3. P. 458–487.
41. Irving H., Williams R. J. P. The stability of transition metal complexes // J. Chem. Soc. 1953. № 10. P. 3192–3210.
42. Leung W. M., Axelson D. E., Van Dyke J. D. Thermal degradation of polyacrylamide and poly(acrylamide-co-acrylate) // J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem. 1987. Vol. 25. P. 1825–1846.

## References

1. Abzaeva K. A., Voronkov M. G., Lopyrev V. A. [Biologically active derivatives of polyacrylic acid]. *Vysokomolek. Soed. Ser. B.* 1997. Vol. 39, No. 11. P. 1883–1904 (in Russ.).
2. Abzaeva K. A., Voronkov M. G., Zhilitskaya L. V., et al. [Antitumor effect of polymetalloacrylates – hemostatics of new generation]. *Khim.-farmatsevt. zh.* 2012. Vol. 46, No. 4. P. 11–13 (in Russ.).
3. Li W., Zhao H., Teasdale P. R., et al. Synthesis and characterisation of a polyacrylamide-polyacrylic acid copolymer hydrogel for environmental analysis of Cu and Cd. *React. Funct. Polym.* 2002. Vol. 52. P. 31–41.
4. Cavus S., Gurdag G., Sozgen K., et al. 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. P. 165–172.
5. Xie J., Liu X., Liang J. Absorbency and adsorption of poly(acrylic acid-co-acrylamide) hydrogel. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 106. P. 1606–1613.
6. Han M., Chi L., Ye M., et al. Crosslinking reaction of polyacrylamide with chromium (III). *Polym. Bull.* 1995. Vol. 35, No. 1–2. P. 109–113.
7. Pomogailo A. D., Dzhardimalieva G. I., Kestelman V. N. Macromolecular metal carboxylates and their nanocomposites. *Springer ser. in mater. sci.* Dordrecht ; London ; New York, 2010.
8. Zezin A. B., Pogacheva V. B., Feldman V. I., et al. From triple interpolyelectrolyte-metal complexes to polymer-metal nanocomposites. *Adv. Coll. Interf. Sci.* 2010. Vol. 158. P. 84–93.
9. Zaitsev A. S., Levchenko B. F., Buikliskii V. D., et al. [Cobalt(II) and nickel(II) complex compounds with the acrylic acid-acrylamide copolymer]. *Zn. obshchei khim. [Russ. J. Gen. Chem.]*. 2011. Vol. 81, issue 5. P. 871 (in Russ.).
10. Plant feed solutions comprising nutritive metals : pat. GB 2411896, C 05 D 9/02 / Y. Tsivion ; applicant Yoram Tsivion. No. 0405446.6 ; appl. 11.03.04 ; print. 14.09.05.
11. Compositions supplying essential elements for preventing and correcting nutritional deficiencies in plants : pat. WO 2007/003388 A 2, C 05 D 9/02, C 05 D 9/00, C 05 F 11/00, C 05 G 3/02 / L. Filippini, M. Gusmeroli, S. Mormile, D. Portoso ; applicant IFAGRO S. P. A. No. PCT/EP2006/006425 ; appl. 30.06.06 ; print. 11.01.07.
12. Morlay C., Cramer M., Mongenot Y., et al. Potentiometric study of Cu(II) and Ni(II) complexation with two high molecular weight poly(acrylic acids). *Talanta.* 1998. Vol. 45, No. 6. P. 1177–1188.
13. Iatridi Z., Bokias G., Kallitsis J. K. Physicochemical study of the complexation of poly(acrylic acid) with Cu<sup>2+</sup> ions in water. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. Vol. 108. P. 769–776.
14. Rahbari R., Francois J. Interactions between aluminium ions and acrylic acid-acrylamide copolymers in aqueous solution. 2. Phase separation. *Polymer.* 1988. Vol. 29, May. P. 851–859.
15. 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. P. 3361–3365.
16. 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. P. 5321–5332.
17. Ismi I., Rift E. H., Lebkiri A., et al. Spectral characterization of PA–Cu under two polymeric forms and their complex PA–Cu. *J. Mater. Environ. Sci.* 2015. Vol. 6, No. 2. P. 343–348.
18. Hiraoki T., Kaneko M., Hikichi K. <sup>13</sup>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. P. 397–403.
19. Hiraoki T., Kaneko M., Hikichi K. <sup>13</sup>C paramagnetic shift of Co(II) – poly(D-glutamic acid) complex. *Polym. J.* 1979. Vol. 11, No. 7. P. 591–593.
20. Iwaki O., Hikichi K., Kaneko M. An NMR study of poly(glutamic acid) metal complex. *Polym. J.* 1973. Vol. 4, No. 6. P. 623–627.
21. Fomina E. K., Krul' L. P., Grinyuk E. V. [Phase state of aqueous solutions of acrylamide sodium acrylate copolymers in the presence of copper, zinc, and manganese ions]. *Zn. prikl. khim. [Russ. J. Appl. Chem.]*. 2015. Vol. 88, No. 9. P. 1500–1504 (in Russ.).
22. Fomina E. K., Krul' L. P., Grinyuk E. V., et al. [Effect of Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, and Mn<sup>2+</sup> ions on the water absorption of polyelectrolyte hydrogels based on polyacrylonitrile fiber hydrolyzate]. *Zn. prikl. khim. [Russ. J. Appl. Chem.]*. 2014. Vol. 87, No. 9. P. 1345–1350 (in Russ.).
23. Krul' L. P., Grinyuk E. V., Yakimtsova L. B., et al. [Gelation in aqueous solutions of a functionalized polyacrylamides]. *Materialy. Tekhnol. Instrumenty.* 2011. Vol. 16, No. 3. P. 85–89 (in Russ.).
24. Fomina E. K., Krul' L. P., Butovskaya G. V., et al. [Structure determination of the macromolecular complexes of microelements with copolymers of acrylamide and sodium acrylate by <sup>13</sup>C NMR spectroscopy]. *Vestci NAN Belarusi. Ser. khim. navuk.* 2016. No. 4. P. 80–90 (in Russ.).
25. Rivas B. L., Pooley S. A., Soto M., et al. Synthesis, characterization, and polychelation properties of poly(acrylic acid-co-acrylamide). *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* 1997. Vol. 35. P. 2461–2467.
26. Rivas B. L., Seguel G. V. Polychelates of poly(acrylic acid-co-acrylamide) with Cu(II), Co(II), and Ni(II). *Polym. Bull.* 1998. Vol. 40. P. 431–437.
27. Polimery sinteticheskie vodorastvorimye «VRP-3». URL: <http://www.lesohimik.by/product/promyshlennie/polimery-sinteticheskie-vodorastvorimye-vrp-3-detail> (date of access: 26.06.2017) (in Russ.).
28. Murugan R., Mohan S., Bigotto A. FTIR and polarized raman spectra of acrylamide and polyacrylamide. *J. Kor. Phys. Soc.* 1998. Vol. 32, No. 4. P. 505–512.
29. Magalhaes A. S. G., Neto M. P., Bezerra M. N., et al. Application of FTIR in the determination of acrylate content in poly(sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogels. *Quim. Nova.* 2012. Vol. 35, No. 7. P. 1464–1467.
30. Krul' L. P., Yakimtsova L. B., Nareiko E. I., et al. Influence of the sodium hydroxide concentration on chemical composition of nitron hydrolyzate D. *Vestci NAN Belarusi. Ser. khim. navuk.* 1999. No. 4. P. 95–97 (in Russ.).
31. Vasiliu S., Racovita S., Neagu V., et al. Desbrieres. J. Polymer-metal complexes based on gellan. *Polimery.* 2010. Vol. 55, No. 11–12. P. 839–845.
32. Kuptsov A. Kh., Zhizhin G. N. Fur'e-spektry kombinatsionnogo rasseyaniya i infrakrasnogo pogloshcheniya polimerov : spravochnik. Moscow, 2001 (in Russ.).

33. Nara M., Morii H., Tanokura M. Coordination to divalent cations by calcium-binding proteins studied by FTIR spectroscopy. *Biochim. Biophys. Acta*. 2013. Vol. 1828. P. 2319–2327.
34. Dudev T., Lim C. Effect of carboxylate-binding mode on metal binding / selectivity and function in proteins. *Acc. Chem. Res.* 2007. Vol. 40, No. 1. P. 85–93.
35. Wang B., Liu M., Chen Y., et al. Effect of metal ions and pH values on the conformational transition of the copolymer chain in aqueous solutions. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 104, No. 3. P. 1714–1722.
36. Kostromina N. A., Kumok V. N., Skoryk N. A. [Khimiya koordinatsionnykh soedinenii]. Moscow, 1990 (in Russ.).
37. Tomida T. K., Hamaguchi K., Tunashima S., et al. Binding properties of a water-soluble chelating polymer with divalent metal ions measured by ultrafiltration. Poly(acrylic acid). *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. Vol. 40, No. 16. P. 3557–3562.
38. Sabbagh I., Delsanti M. Solubility of highly charged anionic polyelectrolytes in presence of multivalent cations: Specific interaction effect. *Eur. Phys. J.* 1999. Vol. 1. P. 75–86.
39. Avadanei M., Avadanei O., Fundueanua G. Effect of comonomer ratio and ionic strength on the thermo-induced conformational changes in N-isopropylacrylamide based copolymers: An ATR-FTIR spectroscopic study. *Vibr. Spectr.* 2012. Vol. 61. P. 133–143.
40. Soldatov V. S., Zelenkovskii V. S. Interionic interactions in carboxylic acid cation exchangers on the base of polyacrylic acid. Ab initio calculations. *Solv. Extr. and Ion Exch.* 2011. Vol. 29, No. 3. P. 458–487.
41. Irving H., Williams R. J. P. The stability of transition metal complexes. *J. Chem. Soc.* 1953. No. 10. P. 3192–3210.
42. Leung W. M., Axelson D. E., Van Dyke J. D. Thermal degradation of polyacrylamide and poly(acrylamide-co-acrylate). *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* 1987. Vol. 25. P. 1825–1846.

Статья поступила в редколлегию 28.03.2017.  
Received by editorial board 28.03.2017.