

УДК 541.64:541.49:544.6.018.47-036.5:543.429.23

ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) С ω -АМИНОКИСЛОТАМИ И СОПОЛИМЕРОМ АКРИЛАМИДА И АКРИЛАТА НАТРИЯ**Д. Л. КУДРЯВСКИЙ¹⁾, Е. К. ФОМИНА¹⁾, Л. Ю. ТЫЧИНСКАЯ²⁾,
Е. Д. СКАКОВСКИЙ²⁾, С. Е. БОГУШЕВИЧ³⁾**¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь²⁾Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
ул. Сурганова, 13, 220072, г. Минск, Беларусь³⁾Институт биоорганической химии НАН Беларуси,
ул. Академика Купревича, 5, корп. 2, 220141, г. Минск, Беларусь

Макромолекулярные комплексы сополимера акриламида и акрилата натрия с микроэлементами, в том числе Cu(II), образуются при приготовлении защитно-стимулирующих составов для растениеводства, в которых сополимер выполняет функции адгезива, водоудерживающего и пленкообразующего компонента. Препараты растениеводческого назначения содержат и аминокислоты, которые защищают растения при действии стрессовых факторов (холод, засуха и т. п.). Карбоксильные группы сополимера, карбоксильные и аминогруппы аминокислот участвуют в образовании смешанных комплексов с ионами Cu(II). При этом количество метиленовых групп, разделяющих amino- и карбоксильную группу аминокислоты, влияет на возможность формирования устойчивого хелатного цикла и, соответственно, на лигандный состав смешанных комплексов ионов Cu(II) с аминокислотой и сополимером акриламида и акрилата натрия. Целью данной работы является установление лигандного состава смешанных макромолекулярных комплексов ионов Cu(II) с сополимером акриламида и акрилата натрия и ω -аминокислотами (β -аланин, γ -аминомасляная кислота, ϵ -аминокапроновая кислота). Для определения состава комплексов использовали спектроскопию ЯМР ^{13}C и ^1H . Обнаружено, что в водном растворе ионов Cu(II) и ω -аминокислот (β -аланин, γ -аминомасляная кислота, ϵ -аминокапроновая кислота) при мольных отношениях Cu(II) – аминокислота, равных 1 : 6, формируется комплекс, лигандами в котором являются карбоксильные группы аминокислоты. Установлено, что в растворе, содержащем ионы Cu(II), β -аланин и сополимер акриламида и акрилата натрия в мольных отношениях Cu(II) – β -аланин – COO^- сополимера, равных 1 : 6 : 30, образуется хелатное соединение с участием карбоксильных и аминогрупп β -аланина. Кроме того, в состав комплекса входят карбоксильные группы сополимера. Выявлено, что в водном растворе, содержащем ионы Cu(II), γ -аминомасляную

Образец цитирования:

Кудрявский ДЛ, Фомина ЕК, Тычинская ЛЮ, Скаковский ЕД, Богушевич СЕ. ЯМР-спектроскопия комплексов Cu(II) с ω -аминокислотами и сополимером акриламида и акрилата натрия. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2021;1:85–98.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-1-85-98>

For citation:

Kudryavsky DL, Fomina EK, Tychinskaya LYu, Skakovsky ED, Bogushevich SE. NMR spectroscopy of Cu(II) complexes with acrylamide and sodium acrylate copolymer and ω -amino acids. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2021;1:85–98. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-1-85-98>

Авторы:

Дмитрий Леонович Кудрявский – младший научный сотрудник лаборатории структурно-химического модифицирования полимеров.

Елена Константиновна Фомина – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории структурно-химического модифицирования полимеров.

Людмила Юльевна Тычинская – кандидат химических наук; заведующий лабораторией физико-химических методов исследования.

Евгений Доминикович Скаковский – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования.

Светлана Евгеньевна Богушевич – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования.

Authors:

Dmitry L. Kudryavsky, junior researcher at the laboratory of structural and chemical modification of polymers.

kudryavsky@ro.ru

Elena K. Fomina, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of structural and chemical modification of polymers.

famina@bsu.by

Lyudmila Yu. Tychinskaya, PhD (chemistry); head of the laboratory of physical and chemical research methods.

sed@ifoch.bas-net.by

Evgeny D. Skakovsky, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of physical and chemical research methods.

sed@ifoch.bas-net.by

Svetlana E. Bogushevich, PhD (chemistry); leading researcher of the laboratory of physicochemical research methods.

bse@iboch.by

либо ϵ -аминокапроновую кислоту, а также сополимер акриламида и акрилата натрия, в образовании комплекса принимают участие карбоксильные группы аминокислоты и сополимера.

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

NMR SPECTROSCOPY OF Cu(II) COMPLEXES WITH ACRYLAMIDE AND SODIUM ACRYLATE COPOLYMER AND ω -AMINO ACIDS

D. L. KUDRYAVSKY^a, E. K. FOMINA^a, L. Yu. TYCHINSKAYA^b,
E. D. SKAKOVSKY^b, S. E. BOGUSHEVICH^c

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

^bInstitute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus,
13 Surhanava Street, Minsk 220072, Belarus

^cInstitute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus,
5 Akademika Kuprevicha Street, 2 building, Minsk 220141, Belarus

Corresponding author: D. L. Kudryavsky (kudryavsky@ro.ru)

Macromolecular complexes of acrylamide and sodium acrylate copolymer with microelements, including Cu(II), may form at preparation of crop protection and stimulation compositions, where the copolymer serves as an adhesive, water-retaining and film-forming agent. Preparations for crop production may also contain amino acids that protect plants under stressful conditions (cold, dry, etc.). Carboxylic groups of copolymer, carboxylic and amino groups of amino acids may be involved in mixed Cu(II) ions complexes formation. Number of methylene groups separating carboxylic and amino group of amino acids affects its ability to form a stable chelate cycle and, therefore, ligand composition of mixed Cu(II) ions complexes with acrylamide and sodium acrylate copolymer and amino acid. This work is aimed at determining the ligand composition of mixed macromolecular Cu(II) ion complexes with acrylamide and sodium acrylate copolymer and ω -amino acids (β -alanine, γ -aminobutyric acid, ϵ -aminocaproic acid). ¹³C and ¹H NMR spectroscopy was used to clarify complexes composition. A complex where carboxylic groups of amino acids are ligands has been found to form in aqueous solutions of Cu(II) ions and ω -amino acid (β -alanine, γ -aminobutyric acid, ϵ -aminocaproic acid) at molar ratio of Cu(II) ions – amino acid equal to 1 : 6. A chelate complex where both carboxylic and amino groups of β -alanine are involved in coordination has been discovered to form in the solution containing Cu(II) ions, β -alanine, as well as acrylamide and sodium acrylate copolymer at molar ratio of Cu(II) – β -alanine – copolymer COO⁻ equal to 1 : 6 : 30. Carboxylic groups of copolymer participate in complex formation as well. Carboxylic groups of both amino acids and the copolymer have been shown to participate in complex formation in aqueous solutions containing Cu(II) ions, either γ -aminobutyric or ϵ -aminocaproic acid and also acrylamide and sodium acrylate copolymer.

Keywords: acrylamide and sodium acrylate copolymer; amino acids; macromolecular metal complexes; mixed complexes; Cu(II) ions; aqueous solutions.

Введение

Макромолекулярные комплексы (ММК) – координационные соединения, в которых атом или ион металла (центральный атом) связан с электронодонорными атомами функциональных групп или основной цепи макромолекул (лигандами) [1]. Наибольший практический интерес представляют ММК, формирующиеся в водных растворах. К водорастворимым полимерам относятся, в частности, продукты щелочного гидролиза полиакриламида или полиакрилонитрила – сополимеры (СП) акриламида (АА) и акрилата натрия (АNa), содержание звеньев сомономеров в макромолекулах которых определяется условиями проведения щелочного гидролиза. В состав их макромолекул входят амидная и карбоксильная функциональные группы.

Образование ММК СП АА и АNa позволяет использовать его для очистки сточных вод от тяжелых металлов, повышения отдачи пластов при нефтедобыче, определения количества ионов металлов в природных водах [2–5]. Кроме того, ММК могут формироваться при приготовлении защитно-стимулирующих составов для растениеводства, включающих СП АА и АNa. Такие составы представляют собой полимерные водные пленкообразующие растворы, содержащие необходимые для растений хи-

мические или биологические средства защиты от болезней, регуляторы роста, а также макроэлементы (азот, фосфор, калий) и микроэлементы (медь, цинк, марганец, кобальт, железо и др.) [6–9]. СП АА и АNa в защитно-стимулирующих составах выполняет функции адгезива, пленкообразователя, водоудерживающего и пролонгирующего средства, а также выступает в роли высокомолекулярного лиганда, образуя химические связи с ионами микроэлементов [8].

Микроэлементы в защитно-стимулирующих составах для растениеводства, как правило, содержатся в форме комплексных соединений, которые усваиваются растениями лучше, чем простые ионные соли [10].

В последнее время в состав препаратов растениеводческого назначения часто включают и аминокислоты, полученные путем гидролиза белков. Растения способны синтезировать все необходимые 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, позволяет растению ускорить метаболизм, не тратя энергию на собственный синтез аминокислот [11; 12].

Известно, что аминокислоты способны к образованию хелатных комплексов с ионами микроэлементов [13]. Когда в состав агрохимического препарата входят соли микроэлементов, аминокислоты и СП АА и АNa, не исключено формирование смешанных ММК этих металлов, при этом роль лигандов могут выполнять функциональные группы как аминокислот, так и сополимера. Ранее нами доказано, что в водных растворах образуются смешанные комплексы ионов Cu(II) с глицином и СП АА и АNa, в которых лигандами являются в основном аминогруппы глицина и карбоксильные группы сополимера [14].

Обнаружено, что смешанные комплексы преобладают в растворах ионов Cu(II) в присутствии глицина и СП АА и АNa в диапазоне значений pH 4,5–5,5, а при pH выше 5,5 образуются преимущественно комплексы ионов Cu(II) с глицином. В формировании ММК в слабокислой среде (pH 5) предположительно принимают участие карбоксильные группы двух соседних акрилатных звеньев макромолекулы, что приводит к образованию восьмичленного хелатного цикла и повышает устойчивость комплекса. Значение pH изоэлектрической точки глицина равно 6,0, и в нейтральной среде (pH 7) кислотно-основное равновесие аминокислоты смещено в сторону образования анионных форм [15], что позволяет обеим функциональным группам глицина принимать участие в комплексообразовании с формированием более устойчивого пятичленного хелатного цикла [16].

Таким образом, количество метиленовых групп, разделяющих карбоксильную аминогруппу аминокислоты, влияет на возможность формирования устойчивого хелатного цикла и, следовательно, на лигандный состав смешанных комплексов ионов Cu(II) с аминокислотой и СП АА и АNa.

Спектроскопия ЯМР ^{13}C оказалась весьма информативна при изучении состава ММК ионов Cr(III) и Cu(II) с карбоксилированными полиакриламидами [17; 18], а также при установлении лигандного состава смешанных комплексов ионов Cu(II) с глицином и СП АА и АNa [14].

Цель настоящей работы – установить методом спектроскопии ЯМР ^{13}C и ^1H лигандный состав смешанных ММК ионов Cu(II) с СП АА и АNa и ω -аминокислотами (β -аланин, γ -аминомасляная кислота, ϵ -аминокапроновая кислота).

Материалы и методы исследования

СП АА и АNa получали гидролизом промышленного карбоксилированного полиакриламида Alcoflood 254 S (SNF Floerger, Франция) с содержанием акрилатных звеньев 3 мол. %. В трехгорлую колбу, оснащенную термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, помещали 500 мл 2 % раствора карбоксилированного полиакриламида. Через капельную воронку приливали по каплям рассчитанное количество 10 % раствора гидроксида натрия. Реакционную смесь кипятили на глицериновой бане при 378 К в течение 10 ч. СП АА и АNa высаждали из реакционной смеси добавлением ацетона, промывали дистиллированной водой и сушили при 343 К до постоянной массы.

Средневязкостная молекулярная масса полученного сополимера составляла $(3,9 \pm 0,3) \cdot 10^5$ Да. Содержание акрилатных звеньев в сополимере по данным методов потенциометрического титрования и спектроскопии ЯМР ^{13}C – 68 мол. %.

В качестве источника ионов Cu(II) применяли $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ квалификации «х. ч.». Использовали β -аланин (β -Ala), γ -аминомасляную кислоту (γ -Abu), ϵ -аминокапроновую кислоту (ϵ -Ahx) квалификации «ч. д. а.».

Спектроскопия ЯМР. Регистрацию спектров ЯМР проводили на спектрометре Avance 500 (Bruker, Германия) с рабочей частотой 500 МГц для ядер ^1H и 126 МГц для ядер ^{13}C при температуре 293 К. Использовались следующие параметры записи спектров ЯМР ^{13}C : время выборки спада свободной индук-

ции (AQT = 0,5 с); время релаксационной задержки (RD = 2 с); количество накоплений (NS = 22 000); число точек, описывающих реальный спектр (SI = 32 К). При регистрации спектров образцов, содержащих сополимер, применялась импульсная последовательность *inverse gated* (генератор развязки от протонов включен при считывании сигнала и выключен на период релаксационной задержки), что позволило минимизировать влияние ядерного эффекта Оверхаузера. Число накоплений при записи спектров ЯМР ^1H составляло 128.

Растворы образцов для записи спектров готовили в D_2O . В качестве внутреннего стандарта в растворы добавляли *трет*-бутанол, для которого химический сдвиг (δ) атомов углерода метильных групп равен 30,29 м. д., а атомов водорода – 1,24 м. д.

При исследовании комплексов ионов Cu(II) с аминокислотами смешивали раствор аминокислоты в D_2O и раствор CuCl_2 в D_2O . Полученные растворы комплексов переносили в ампулу. Концентрации подбирали так, чтобы молярные отношения $\beta\text{-Ala} - \text{Cu(II)}$, $\gamma\text{-Abu} - \text{Cu(II)}$ и $\epsilon\text{-Ahx} - \text{Cu(II)}$ составляли 6 : 1. Порошок СП АА и АNa засыпали в ампулу и добавляли D_2O . Концентрация раствора сополимера составляла 10 мас. %. Содержимое ампулы перемешивали до полного растворения сополимера. При исследовании растворов СП АА и АNa с аминокислотами и CuCl_2 сополимер в виде порошка засыпали в ампулу и добавляли раствор аминокислоты в D_2O либо раствор комплексов ионов Cu(II) с аминокислотой в D_2O . Массовая доля СП АА и АNa в растворах была равна 10 %, а молярное отношение COO^- сополимера – аминокислота – Cu(II) составляло 30 : 6 : 1.

Регистрацию спектров проводили через 2 сут после приготовления растворов.

Обработку спектров и определение количественных параметров сигналов осуществляли при помощи программы *MestReNova* (*MestReLab Research*, Испания). Для спектров всех образцов применялись одинаковые параметры обработки.

Результаты и их обсуждение

Катион Cu(II) обладает парамагнитными свойствами вследствие наличия неспаренного электрона ($3d^9$). В работе [8] отмечается, что в спектрах ЯМР ^{13}C растворов ионов Cu(II) с СП АА и АNa наблюдаются парамагнитный сдвиг и уширение сигналов атомов углерода, входящих в состав функциональных групп, которые участвуют в координации.

В спектре ЯМР ^{13}C раствора СП АА и АNa в D_2O отмечается ряд сигналов атомов углерода, обозначенных как $\text{C}_1 - \text{C}_6$ (рис. 1, а), с химическими сдвигами от 35 до 186 м. д. (рис. 2, а). Отнесение сигналов атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C раствора СП АА и АNa проводили как в работе [19].

В спектре ЯМР ^1H раствора СП АА и АNa наблюдаются два сигнала в диапазоне 1,3–2,4 м. д. (см. рис. 2, б), соответствующих атомам водорода метиленовых и метиновых групп сополимера. Сигналов обменивающихся протонов карбоксильной и амидной групп в спектре не наблюдается в связи с быстрым протонным обменом между этими группами и молекулами растворителя [20].

Спектр ЯМР ^{13}C раствора $\beta\text{-Ala}$ в D_2O содержит три сигнала, соответствующих атомам углерода карбоксильной и метиленовых групп в α - и β -положениях (см. рис. 1, б), с химическими сдвигами от 34 до 180 м. д. (рис. 3, а).

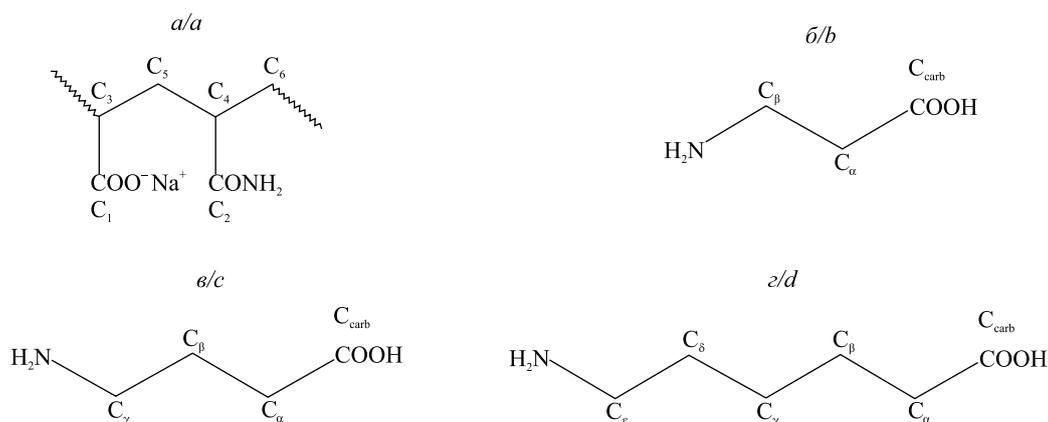


Рис. 1. Обозначения атомов углерода на участке цепи сополимера АА и АNa (а), в молекулах $\beta\text{-Ala}$ (б), $\gamma\text{-Abu}$ (в) и $\epsilon\text{-Ahx}$ (з)

Fig. 1. Carbon atoms designation in AA and ANa copolymer chain fragment (a), $\beta\text{-Ala}$ (b), $\gamma\text{-Abu}$ (c) and $\epsilon\text{-Ahx}$ (d) molecules

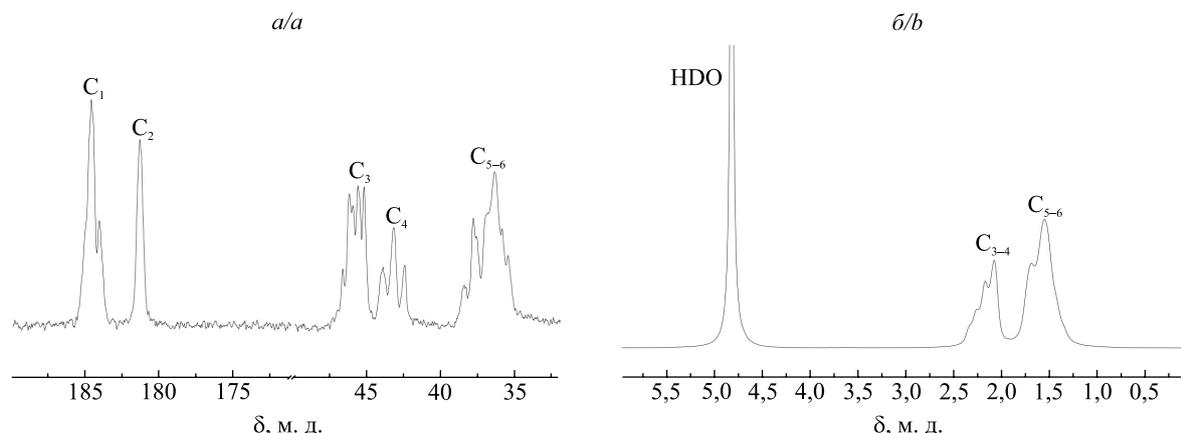


Рис. 2. Фрагменты спектров ЯМР ^{13}C (а) и ^1H (б) сополимера АА и АНА (раствор в D_2O)
Fig. 2. Fragments of ^{13}C (a) and ^1H (b) NMR spectra of AA and ANa copolymer (D_2O solution)

В спектре ЯМР ^1H раствора β -Ala с химическими сдвигами в диапазоне 2,5–3,2 м. д. проявляются два сигнала атомов водорода метиленовых групп (рис. 4, а).

В спектре ЯМР ^{13}C (см. рис. 3, б) раствора, полученного добавлением хлорида Cu(II) к раствору β -Ala, наблюдаются парамагнитный сдвиг и уширение сигналов атомов углерода карбоксильной группы (C_{carb}) и метиленовых групп (C_α , C_β) аминокислоты. Уширение сигналов в спектре обусловлено как прямым воздействием парамагнитного иона Cu(II) через пространство, так и образованием координационных связей ионов Cu(II) с функциональными группами β -Ala. Изменение химического сдвига и уширение сигналов атомов углерода C_{carb} и C_α столь существенны, что количественные параметры этих сигналов (химический сдвиг, интегральная интенсивность, ширина спектральных линий) не определяются в условиях записи спектров. Сигнал атома углерода C_β уширяется в 9 раз и претерпевает сдвиг в область слабых полей на 5,7 м. д. (табл. 1). Менее существенные сдвиг и уширение сигнала атома углерода C_β позволяют предположить участие в координации с ионами Cu(II) преимущественно карбоксильных групп аминокислоты.

В спектре ЯМР ^1H (см. рис. 4, б) раствора β -Ala с добавкой CuCl_2 в мольных отношениях ионы Cu(II) – β -Ala, равных 1 : 6, наблюдается сдвиг сигналов атомов водорода метиленовых групп при C_α и C_β на 0,2 м. д. в область слабых полей, а также уширение этих сигналов (см. рис. 4, б). При этом сигнал атомов водорода при C_α уширяется в 6 раз, при C_β – в 4 раза (табл. 2), что подтверждает предположение об участии в координации преимущественно карбоксильных групп аминокислоты.

Таблица 1

Влияние ионов Cu(II) на параметры сигналов атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C раствора β -Ala (растворы в D_2O)

Table 1

Effect of Cu(II) ions on signals parameters of carbon atoms in ^{13}C NMR spectra of β -Ala (D_2O solutions)

Образец	Химический сдвиг, м. д. / ширина на половине высоты пиков, Гц		
	C_{carb}	C_α	C_β
β -Ala	179,1/8	34,2/9	37,2/10
$\text{CuCl}_2 + \beta$ -Ala	Н. о.*	Н. о.*	42,9/86
β -Ala + СП АА и АНА	179,4/59	34,7/23	37,1/н. о.*
$\text{CuCl}_2 + \beta$ -Ala + СП АА и АНА	Н. о.*	Н. о.*	Н. о.*

*Н. о. – не определяется.

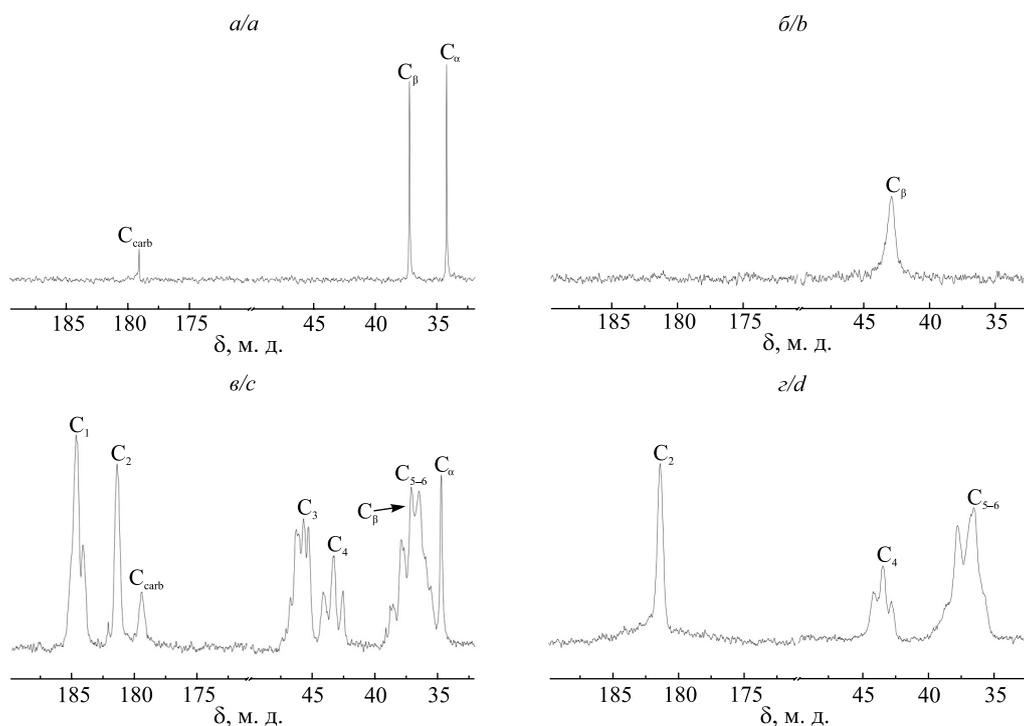


Рис. 3. Фрагменты спектров ЯМР ^{13}C растворов β -Ala (а), CuCl_2 с β -Ala (б), β -Ala с сополимером АА и АNa (в), CuCl_2 с β -Ala и сополимером АА и АNa (г) (растворы в D_2O)

Fig. 3. Fragments of ^{13}C NMR spectra of β -Ala (a), CuCl_2 with β -Ala (b), β -Ala with AA and ANa copolymer (c), CuCl_2 with AA and ANa copolymer and β -Ala (d) (D_2O solutions)

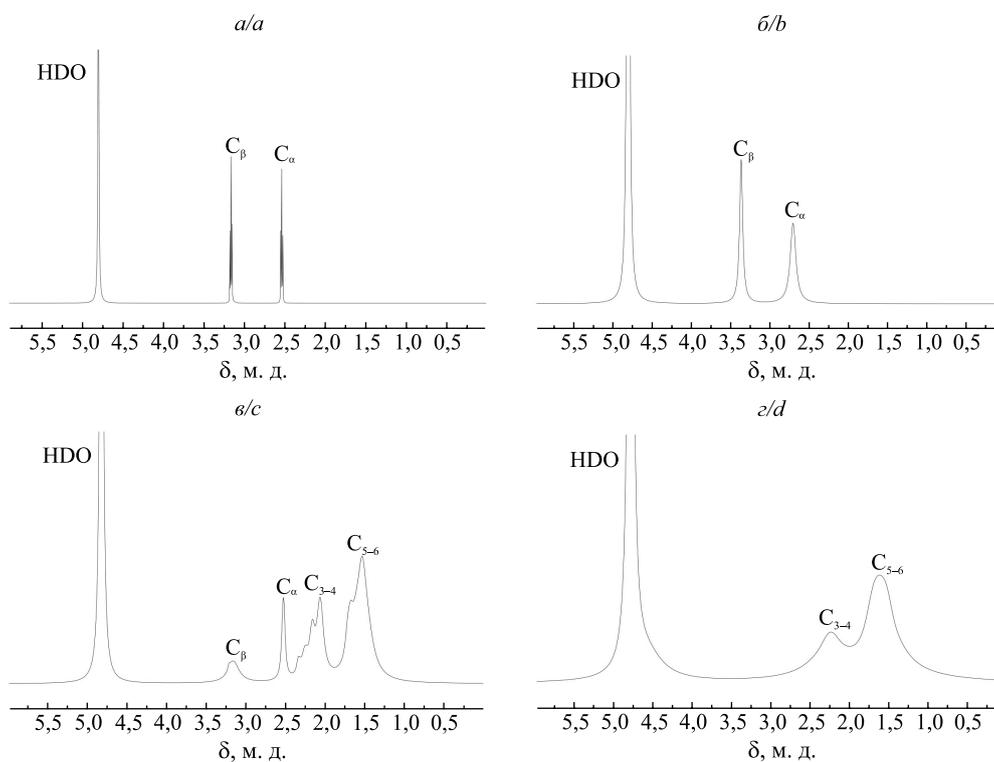


Рис. 4. Фрагменты спектров ЯМР растворов ^1H β -Ala (а), CuCl_2 с β -Ala (б), β -Ala с сополимером АА и АNa (в), CuCl_2 с β -Ala и сополимером АА и АNa (г) (растворы в D_2O)

Fig. 4. Fragments of ^1H NMR spectra of β -Ala (a), CuCl_2 with β -Ala (b), β -Ala with AA and ANa copolymer (c), CuCl_2 with AA and ANa copolymer and β -Ala (d) (D_2O solutions)

Таблица 2

Влияние ионов Cu(II) на параметры сигналов атомов водорода в спектрах ЯМР ^1H раствора β -Ala (растворы в D_2O)

Table 2

Effect of Cu(II) ions on signals parameters of hydrogen atoms in NMR ^1H spectra of β -Ala (D_2O solutions)

Образец	Химический сдвиг, м. д. / ширина на половине высоты пиков, Гц	
	C_α	C_β
β -Ala	2,54/7	3,17/6
$\text{CuCl}_2 + \beta$ -Ala	2,71/42	3,37/23
β -Ala + СП АА и АNa	2,52/24	3,15/84
$\text{CuCl}_2 + \beta$ -Ala + СП АА и АNa	Н. о.*	Н. о.*

*Н. о. – не определяется.

Положение полос, соответствующих атомам углерода аминокислоты, в спектре ЯМР ^{13}C (см. рис. 3, в) раствора, содержащего СП АА и АNa и β -Ala, изменяется не более чем на 0,5 м. д. в сравнении со спектром раствора индивидуального β -Ala, но наблюдается уширение сигналов (см. табл. 1). В спектре ЯМР ^1H того же раствора уширены сигналы атомов водорода при C_α и C_β , но колебания химического сдвига не превышают 0,02 м. д. (см. табл. 2). Такие изменения в спектрах можно объяснить повышением рН раствора при добавлении СП АА и АNa, в результате чего катионы аминокислоты переходят в биполярные цвиттер-ионы и анионы.

При добавлении ионов Cu(II) в раствор, содержащий β -Ala и СП АА и АNa, образуется соединение, в спектре ЯМР ^{13}C которого (см. рис. 3, з) наблюдаются сдвиг и уширение сигналов атомов углерода карбоксильной группы и метиновой группы акрилатного звена по сравнению с аналогичными сигналами атомов углерода в спектре раствора СП АА и АNa с добавкой β -Ala. Кроме того, уширены сигналы атомов углерода карбоксильной и метиленовых групп аминокислоты. Парамагнитный сдвиг и уширение сигналов атомов углерода C_1 и C_3 сополимера и атомов углерода C_{carb} , C_α и C_β β -аланина настолько значительны, что их количественные параметры не определяются. При этом не происходит заметного уширения и сдвига сигналов, соответствующих атомам углерода C_2 и C_4 акриламидного звена сополимера. Это может быть обусловлено образованием в растворе комплексного соединения, в котором лигандами являются карбоксильные группы СП АА и АNa, карбоксильные и аминогруппы β -Ala. Амидные группы сополимера не принимают участия в координации с ионами Cu(II).

В спектре ЯМР ^1H раствора, содержащего ионы Cu(II), β -Ala и СП АА и АNa, уширены сигналы атомов водорода метиленовых групп (C_α , C_β) аминокислоты (см. рис. 4, з). При этом оба сигнала смещены и уширены так существенно, что их количественные параметры не определяются. Это подтверждает участие в координации как карбоксильных, так и аминогрупп аминокислоты с образованием шестичленного хелатного цикла.

Таким образом, в водном растворе, содержащем ионы Cu(II) и β -Ala, формируется комплекс, лигандами в котором являются карбоксильные группы аминокислоты. Добавление к этому раствору СП АА и АNa приводит к повышению рН, в результате чего заряженные группы NH_3^+ переходят в нейтральные NH_2 и формируется хелатный комплекс с участием карбоксильных и аминогрупп β -Ala. В образовании смешанного комплекса также принимают участие карбоксильные группы СП АА и АNa.

Спектр ЯМР ^{13}C раствора γ -Abu содержит четыре сигнала, соответствующих атомам углерода карбоксильной и метиленовых групп в α -, β - и γ -положениях (см. рис. 1, в), с химическими сдвигами от 24 до 183 м. д. (рис. 5, а).

В спектре ЯМР ^1H раствора γ -Abu в диапазоне 1,9–3,1 м. д. проявляются три сигнала атомов водорода метиленовых групп (рис. 6, а).

При добавлении хлорида Cu(II) к раствору γ -Abu в спектре ЯМР ^{13}C (см. рис. 5, б) происходят парамагнитный сдвиг и уширение сигналов атомов углерода карбоксильной и метиленовых групп (C_α , C_β , C_γ) аминокислоты. Изменение химического сдвига и уширение сигналов атомов углерода C_{carb} и C_α настолько велики, что эти сигналы в спектре не наблюдаются. Сигнал атома углерода C_β уширяется

в 9 раз и претерпевает сдвиг в область слабых полей на 7,0 м. д. (табл. 3). Сигнал атома углерода C_γ уширяется в 2,5 раза и смещается в область слабых полей на 1,9 м. д. (см. табл. 3). Менее существенные сдвиг и уширение сигналов атомов углерода C_β и C_α свидетельствуют, что с ионами $Cu(II)$ координируются карбоксильные группы γ -Abu, как и для комплексов ионов $Cu(II)$ с β -Ala. В спектре ЯМР 1H (см. рис. 6, б) раствора γ -Abu с ионами $Cu(II)$ также наблюдаются менее значительные сдвиг в область слабых полей и уширение сигналов атомов водорода метиленовых групп, удаленных от карбоксильной группы (табл. 4), что согласуется с результатами спектроскопии ЯМР ^{13}C .

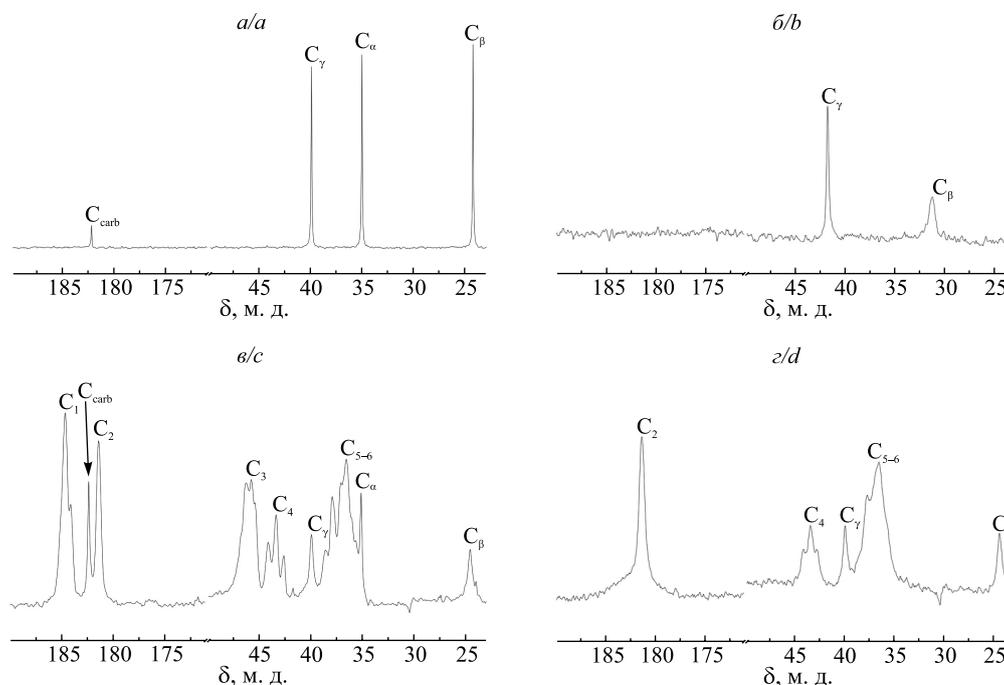


Рис. 5. Фрагменты спектров ЯМР ^{13}C растворов γ -Abu (а), $CuCl_2$ с γ -Abu (б), γ -Abu с сополимером АА и АNa (в), $CuCl_2$ с γ -Abu и сополимером АА и АNa (з) (растворы в D_2O)

Fig. 5. Fragments of ^{13}C NMR spectra of γ -Abu (a), $CuCl_2$ with γ -Abu (b), γ -Abu with AA and ANa copolymer (c), $CuCl_2$ with AA and ANa copolymer and γ -Abu (d) (D_2O solutions)

Таблица 3

Влияние ионов $Cu(II)$ на параметры сигналов атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C раствора γ -Abu (растворы в D_2O)

Table 3

Effect of $Cu(II)$ ions on signals parameters of carbon atoms in ^{13}C NMR spectra of γ -Abu (D_2O solutions)

Образец	Химический сдвиг, м. д. / ширина на половине высоты пиков, Гц			
	C_{carb}	C_α	C_β	C_γ
γ -Abu	182,2/13	35,0/12	24,3/11	39,9/13
$CuCl_2 + \gamma$ -Abu	Н. о.*	Н. о.*	31,3/99	41,8/34
γ -Abu + СП АА и АNa	182,3/26	35,1/29	24,6/63	39,9/52
$CuCl_2 + \gamma$ -Abu + СП АА и АNa	Н. о.*	Н. о.*	24,4/70	40,0/61

*Н. о. – не определяется.

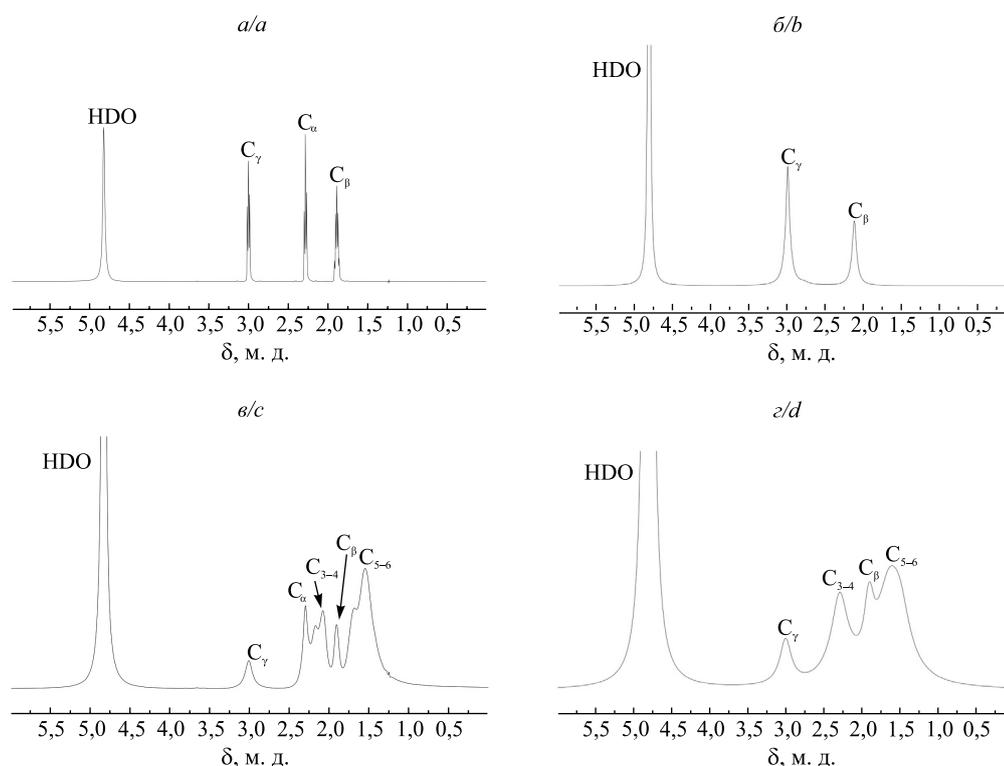


Рис. 6. Фрагменты спектров ЯМР ^1H растворов γ -Abu (а), CuCl_2 с γ -Abu (б), γ -Abu с сополимером АА и АNa (в), CuCl_2 с γ -Abu и сополимером АА и АNa (г) (растворы в D_2O)

Fig. 6. Fragments of ^1H NMR spectra of γ -Abu (a), CuCl_2 with γ -Abu (b), γ -Abu with AA and ANa copolymer (c), CuCl_2 with AA and ANa copolymer and γ -Abu (d) (D_2O solutions)

В спектрах ЯМР ^{13}C (см. рис. 5, в) и ^1H (см. рис. 6, в) раствора, содержащего СП АА и АNa и γ -Abu, наблюдаются изменения по сравнению со спектрами индивидуальной аминокислоты (см. табл. 3, 4). Эти изменения обусловлены повышением pH раствора при добавлении СП АА и АNa, в результате чего часть групп NH_3^+ аминокислоты переходят в NH_2 .

При добавлении ионов Cu(II) в раствор, содержащий γ -Abu и СП АА и АNa, образуется соединение, в спектре ЯМР ^{13}C которого (см. рис. 5, г) наблюдаются сдвиг и уширение сигналов атомов углерода карбоксильной группы, а также метиновой группы акрилатного звена по сравнению с сигналами этих атомов углерода в спектре раствора СП АА и АNa с добавкой γ -Abu. Кроме того, изменяются химический сдвиг и ширина сигналов атомов углерода C_{carb} и C_α аминокислоты. Сдвиг и уширение сигналов атомов углерода C_1 и C_3 сополимера и атомов углерода C_{carb} и C_α раствора γ -Abu так значительны, что их количественные параметры в условиях записи спектров не определяются. Сигналы атомов углерода C_β и C_γ аминокислоты, а также сигналы атомов углерода амидной группы и метиновой группы акриламидного звена сополимера уширяются незначительно и не претерпевают парамагнитного сдвига (см. табл. 3). Это свидетельствует об образовании в растворе комплекса ионов Cu(II) , лигандами в котором являются карбоксильные группы СП АА и АNa и γ -Abu. Амидные группы сополимера и аминогруппы аминокислоты координируются. Участие исключительно карбоксильных групп аминокислоты в формировании смешанного комплекса подтверждается и данными спектроскопии ЯМР ^1H (см. рис. 6, г, табл. 4).

Таким образом, в водном растворе, содержащем ионы Cu(II) и γ -Abu, образуется комплекс, лигандами в котором являются карбоксильные группы аминокислоты. Добавление к этому раствору СП АА и АNa приводит к формированию смешанного комплекса с участием карбоксильных групп γ -Abu и СП АА и АNa. Семичленный хелатный цикл, в котором с ионами Cu(II) координируются карбоксильные и аминогруппы γ -Abu, не образуется.

Спектр ЯМР ^{13}C раствора ϵ -Анх содержит шесть сигналов, соответствующих атомам углерода карбоксильной и метиленовых групп в α -, β -, γ -, δ - и ϵ -положениях (см. рис. 1, г), с химическими сдвигами от 26 до 185 м. д. (рис. 7, а).

В спектре ЯМР ^1H раствора ϵ -Анх в диапазоне 1,3–3,0 м. д. проявляются пять сигналов атомов водорода метиленовых групп (рис. 8, а).

Таблица 4

Влияние ионов Cu(II) на параметры сигналов атомов водорода в спектрах ЯМР ¹H раствора γ-Abu (растворы в D₂O)

Table 4

Effect of Cu(II) ions on signals parameters of hydrogen atoms in ¹H NMR spectra of γ-Abu (D₂O solutions)

Образец	Химический сдвиг, м. д. / ширина на половине высоты пиков, Гц		
	C _α	C _β	C _γ
γ-Abu	2,29/16	1,89/19	3,00/17
CuCl ₂ + γ-Abu	Н. о.*	2,12/34	2,99/30
γ-Abu + СП АА и АNa	2,28/38	1,89/29	2,99/57
CuCl ₂ + γ-Abu + СП АА и АNa	Н. о.*	1,90/67	3,00/90

*Н. о. – не определяется.

В спектре ЯМР ¹³C (см. рис. 7, б) раствора, полученного добавлением хлорида Cu(II) к раствору ε-Ahx, происходят парамагнитный сдвиг и уширение сигналов атомов углерода карбоксильной и метиленовых групп (C_α, C_β, C_γ, C_δ, C_ε) аминокислоты. Сдвиг и уширение сигналов атомов углерода C_{carb} и C_α настолько существенны, что эти сигналы не наблюдаются в спектре. Сигнал атома углерода C_β уширяется в 7 раз и сдвигается в область слабых полей на 4,5 м. д. (табл. 5). Сигналы атомов углерода C_γ и C_δ уширяются в 3 раза, при этом сигнал C_γ смещается в область слабых полей на 1,8 м. д., а сигнал C_δ – на 0,5 м. д. (см. табл. 5). Сигнал атома углерода C_ε не претерпевает парамагнитного сдвига и уширяется в 2,5 раза (см. табл. 5). Меньшее уширение и сдвиг сигналов атомов углерода, отдаленных от карбоксильной группы аминокислоты, указывают на координацию с ионами Cu(II) исключительно карбоксильных групп ε-Ahx, как и для комплексов ионов Cu(II) с другими изученными аминокислотами. Образование комплекса такого состава подтверждается и существенными уширением и сдвигом сигналов атомов водорода при C_α и C_β в спектре ЯМР ¹H (см. рис. 8, б) раствора ε-Ahx с добавкой CuCl₂, в то время как сигналы атомов водорода при C_γ, C_δ и C_ε уширены незначительно и не претерпевают парамагнитного сдвига (табл. 6).

В спектрах ЯМР ¹³C (см. рис. 7, в) и ¹H (см. рис. 8, в) раствора, содержащего СП АА и АNa и ε-Ahx, положение и ширина спектральных линий, соответствующих атомам углерода и водорода аминокислоты, изменяются в сравнении со спектрами индивидуальной ε-Ahx (см. табл. 5, б) в связи с повышением рН раствора.

Таблица 5

Влияние ионов Cu(II) на параметры сигналов атомов углерода в спектрах ЯМР ¹³C ε-Ahx (растворы в D₂O)

Table 5

Effect of Cu(II) ions on signals parameters of carbon atoms in ¹³C NMR spectra of ε-Ahx (D₂O solutions)

Образец	Химический сдвиг, м. д. / ширина на половине высоты пиков, Гц					
	C _{carb}	C _α	C _β	C _γ	C _δ	C _ε
ε-Ahx	184,1/9	37,9/9	26,0/9	25,8/9	27,1/9	39,9/9
CuCl ₂ + ε-Ahx	Н. о.*	Н. о.*	30,5/65	27,6/26	27,6/26	40,1/23
ε-Ahx + СП АА и АNa	184,3/15	37,9/22	26,1/15	25,9/13	27,3/43	40,0/37
CuCl ₂ + ε-Ahx + СП АА и АNa	183,3/269	38,3/н. о.*	26,1/43	25,9/29	27,1/32	40,0/33

*Н. о. – не определяется.

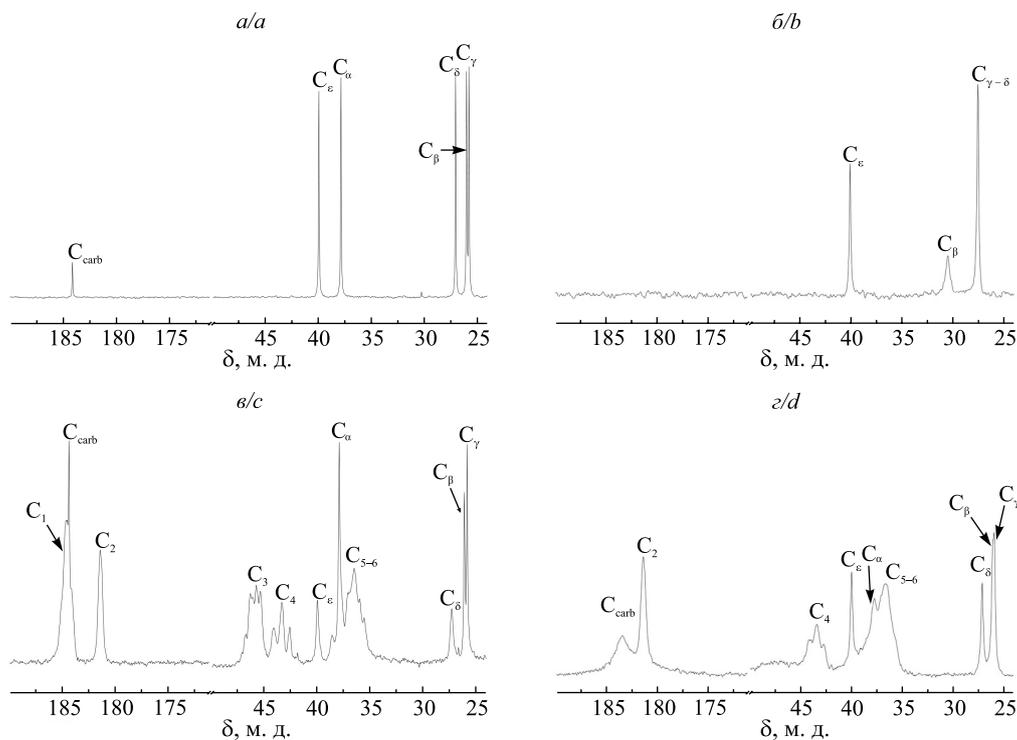


Рис. 7. Фрагменты спектров ЯМР ^{13}C раствора ϵ -Ahx (а), CuCl_2 с ϵ -Ahx (б), ϵ -Ahx с сополимером АА и АНА (в), CuCl_2 с ϵ -Ahx и сополимером АА и АНА (г) (растворы в D_2O)

Fig. 7. Fragments of ^{13}C NMR spectra of ϵ -Ahx (a), CuCl_2 with ϵ -Ahx (b), ϵ -Ahx with AA and ANa copolymer (c), CuCl_2 with AA and ANa copolymer and ϵ -Ahx (d) (D_2O solutions)

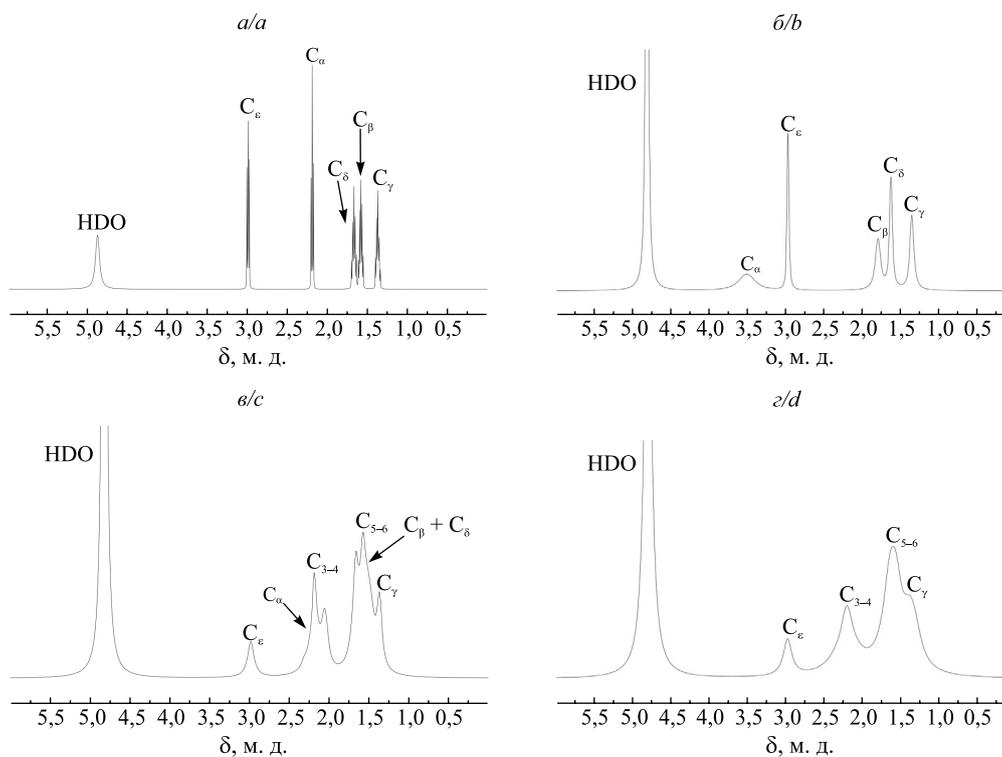


Рис. 8. Фрагменты спектров ЯМР ^1H раствора ϵ -Ahx (а), CuCl_2 с ϵ -Ahx (б), ϵ -Ahx с сополимером АА и АНА (в), CuCl_2 с ϵ -Ahx и сополимером АА и АНА (г) (растворы в D_2O)

Fig. 8. Fragments of ^1H NMR spectra of ϵ -Ahx (a), CuCl_2 with ϵ -Ahx (b), ϵ -Ahx with AA and ANa copolymer (c), CuCl_2 with AA and ANa copolymer and ϵ -Ahx (d) (D_2O solutions)

Влияние ионов Cu(II) на параметры сигналов атомов водорода в спектрах ЯМР ¹H раствора ε-Ahx (растворы в D₂O)

Table 6

Effect of Cu(II) ions on signals parameters of hydrogen atoms in ¹H NMR spectra of ε-Ahx (D₂O solutions)

Образец	Химический сдвиг, м. д. / ширина на половине высоты пиков, Гц				
	C _α	C _β	C _γ	C _δ	C _ε
ε-Ahx	2,19/5	1,58/12	1,37/22	1,67/14	2,99/6
CuCl ₂ + ε-Ahx	3,50/129	1,79/41	1,35/36	1,63/23	2,97/10
ε-Ahx + СП АА и АNa	2,19/47	1,58/н. о.*	1,37/33	1,66/н. о.*	2,98/48
CuCl ₂ + ε-Ahx + СП АА и АNa	Н. о.*	Н. о.*	1,36/127	1,65/н. о.*	2,97/66

*Н. о. – не определяется.

При добавлении ионов Cu(II) в раствор, содержащий ε-Ahx и СП АА и АNa, образуется комплекс, в спектре ЯМР ¹³C (см. рис. 7, з) которого наблюдаются сдвиг и уширение сигналов атомов углерода C₁ и C₃ акрилатного звена сополимера по сравнению с сигналами этих атомов углерода в спектре раствора СП АА и АNa с добавкой ε-Ahx. Кроме того, уширены сигналы атомов углерода C_{carb}, C_α, C_β и C_γ аминокислоты. Парамагнитный сдвиг и уширение сигналов атомов углерода C₁ и C₃ сополимера и атома углерода C_α раствора ε-Ahx приводят к тому, что количественные параметры этих сигналов в условиях записи спектров не определяются (см. табл. 5). Сигнал атома углерода C_{carb} уширяется в 18 раз, атома углерода C_β – в 3 раза, C_γ – в 2 раза (см. табл. 5). При этом не происходит уширения и сдвига сигналов, соответствующих атомам углерода C₂ и C₄ сополимера и атомам углерода C_δ и C_ε аминокислоты. Это свидетельствует об образовании в растворе комплексного соединения, в котором лигандами являются карбоксильные группы аминокислоты и СП АА и АNa. Амидные группы сополимера и аминогруппы ε-Ahx не принимают участия в координации с ионами Cu(II).

В спектре ЯМР ¹H раствора, содержащего ионы Cu(II), ε-Ahx и СП АА и АNa, уширены сигналы атомов водорода метиленовых групп при C_α, C_β, C_γ и C_δ аминокислоты (см. рис. 8, з). Степень уширения сигналов атомов водорода при C_β и C_δ невозможно установить в связи с перекрыванием их сигналом атомов водорода метиленовых групп СП АА и АNa. Сигнал атомов водорода при C_α претерпевает такие существенные сдвиг и уширение, что его количественные параметры не определяются, при этом сигнал атомов водорода при C_γ уширен в 4 раза, а сигнал атомов водорода при C_ε – менее чем в 1,5 раза (см. табл. 6). Это подтверждает участие в координации исключительно карбоксильных групп аминокислоты без образования девятичленного хелатного цикла.

Таким образом, в водном растворе, содержащем ионы Cu(II) и ε-Ahx, формируется комплекс, лигандами в котором являются карбоксильные группы аминокислоты. Добавление к этому раствору СП АА и АNa приводит к формированию комплекса с участием карбоксильных групп ε-Ahx и СП АА и АNa.

Участие аминогрупп в образовании смешанного комплекса ионов Cu(II) с аминокислотой и СП АА и АNa, ранее показанное нами для глицина [14], установлено и для β-аланина. Это объясняется устойчивостью формирующихся пяти- и шестичленных хелатных циклов. Так как семи- и девятичленные хелатные циклы менее устойчивы [21], аминогруппы γ-аминомасляной и ε-аминокапроновой кислоты не входят в состав смешанного комплекса.

Заключение

Обнаружено, что в водном растворе ионов Cu(II) и ω-аминокислот (β-аланин, γ-аминомасляная кислота, ε-аминокапроновая кислота) при мольных отношениях Cu(II) – аминокислота, равных 1 : 6, формируется комплекс, лигандами в котором являются карбоксильные группы аминокислоты.

Установлено, что в растворе, содержащем ионы Cu(II), β-аланин и СП АА и АNa в мольных отношениях Cu(II) – β-аланин – COO⁻ сополимера, равных 1 : 6 : 30, образуется хелатное соединение с участием карбоксильных и аминогрупп β-аланина. Кроме того, в состав комплекса входят карбоксильные группы сополимера.

Выявлено, что в водном растворе, содержащем ионы Cu(II), γ -аминомасляную либо ϵ -аминокапроновую кислоту, а также СП АА и АNa, в образовании комплекса принимают участие карбоксильные группы аминокислоты и сополимера.

Библиографические ссылки

1. Wöhrle D, Pomogailo AD. *Metal complexes and metals in macromolecules: synthesis, structure and properties*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2003. 685 p. DOI: 10.1002/9783527610778.
2. Li W, Zhao H, Teasdale PR, John R, Zhang S. Synthesis and characterisation of a polyacrylamide – polyacrylic acid copolymer hydrogel for environmental analysis of Cu and Cd. *Reactive and Functional Polymers*. 2002;52(1):31–41. DOI: 10.1016/S1381-5148(02)00055-X.
3. Xie J, Liu X, Liang J. Absorbency and adsorption of poly(acrylic acid-co-acrylamide) hydrogel. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007;106(3):1606–1613. DOI: 10.1002/app.26666.
4. Çavus S, Gürdag G, Sözgen K, Gürkaynak M. The preparation and characterization of poly(acrylic acid-co-methacrylamide) gel and its use in the non-competitive heavy metal removal. *Polymers for Advanced Technologies*. 2009;20(3, special issue):165–172. DOI: 10.1002/pat.1248.
5. Thomas A, Gaillard N, Favero C. Some key features to consider when studying acrylamide-based polymers for chemical enhanced oil recovery. *Oil & Gas Science and Technology – Revue IFP Energies nouvelles*. 2012;67(6):887–902. DOI: 10.2516/ogst2012065.
6. Sojka RE, Bjerneberg DL, Entry JA, Lentz RD, Orts WJ. Polyacrylamide in agriculture and environmental land management. *Advances in Agronomy*. 2007;92:75–162. DOI: 10.1016/S0065-2113(04)92002-0.
7. Фомина ЕК, Круль ЛП, Гринюк ЕВ. Фазовое состояние водных растворов сополимеров акриламида с акрилатом натрия в присутствии ионов меди, цинка, марганца. *Журнал прикладной химии*. 2015;88(9):1359–1363.
8. Фомина ЕК, Гринюк ЕВ, Бутовская ГВ, Круль ЛП. Макромолекулярные комплексы микроэлементов с сополимером акриламида и акрилата натрия. *Свиридовские чтения*. 2017;13:294–314.
9. Tsivion Y, inventor; Tsivion Y, assignee. Plant feed solutions comprising nutritive metals. United Kingdom patent GB 2411896 A. 2005 September 14.
10. López-Rayo S, Nadal P, Lucena JJ. Novel chelating agents for iron, manganese, zinc, and copper mixed fertilisation in high pH soil-less cultures. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2016;96(4):1111–1120. DOI: 10.1002/jsfa.7183.
11. 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;23(2):470. DOI: 10.3390/molecules23020470.
12. Ertani A, Cavani L, Pizzeghello D, Brandellero E, Altissimo A, Ciavatta C, et al. Biostimulant activity of two protein hydrolyzates in the growth and nitrogen metabolism of maize seedlings. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 2009;172(2):237–244. DOI: 10.1002/jpln.200800174.
13. 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: A Journal of Chemical Sciences*. 2014;64(11–12):1221–1245. DOI: 10.1515/znb-2009-11-1202.
14. Кудрявский ДЛ, Фомина ЕК, Бутовская ГВ, Гринюк ЕВ, Тычинская ЛЮ, Скаковский ЕД. Макромолекулярные смешанные комплексы меди(II) с глицином и сополимером акриламида и акрилата натрия. *Полимерные материалы и технологии*. 2019;5(4):21–32. DOI: 10.32864/polymmattech-2019-5-4-21-32.
15. Wu G. *Amino acids: biochemistry and nutrition*. Boca Raton: CRC Press, 2013. 503 p. DOI: 10.1201/b14661.
16. Ihs A, Liedberg B, Uvdal K, Törnkvist C, Bodö P, Lundström I. Infrared and photoelectron spectroscopy of amino acids on copper: Glycine, L-alanine and β -alanine. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1990;140(1):192–206. DOI: 10.1016/0021-9797(90)90335-1.
17. Круль ЛП, Шахно ОВ, Гринюк ЕВ, Скаковский ЕД, Тычинская ЛЮ, Господарев ДА, и др. Исследование механизма взаимодействия карбоксилированного полиакриламида с ацетатом хрома(III) методом спектроскопии ЯМР ^{13}C . *Журнал общей химии*. 2013;83(11):1829–1834.
18. Фомина ЕК, Круль ЛП, Бутовская ГВ, Гринюк ЕВ, Шахно ОВ, Скаковский ЕД, и др. Определение состава макромолекулярных комплексов микроэлементов с сополимером акриламида и акрилата натрия методом спектроскопии ЯМР ^{13}C . *Весті Національної академії наук України. Серія хімічних наук*. 2016;4:80–90.
19. Круль ЛП, Нарейко ЕИ, Кракодеев ДВ, Гринюк ЕВ, Рыбак АС, Скаковский ЕД, и др. Исследование структуры продуктов щелочного гидролиза полиакрилонитрильного волокна нитрон Д методом спектроскопии ЯМР ^{13}C . *Журнал прикладной химии*. 2003;76(6):1006–1008.
20. Kitayama T, Hatada K. *NMR Spectroscopy of Polymers*. Berlin: Springer; 2004. 228 p.
21. Martell AE, Hancock RD. *Metal complexes in aqueous solutions*. Berlin: Springer; 1996. 254 p.

References

1. Wöhrle D, Pomogailo AD. *Metal complexes and metals in macromolecules: synthesis, structure and properties*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2003. 685 p. DOI: 10.1002/9783527610778.
2. Li W, Zhao H, Teasdale PR, John R, Zhang S. Synthesis and characterisation of a polyacrylamide – polyacrylic acid copolymer hydrogel for environmental analysis of Cu and Cd. *Reactive and Functional Polymers*. 2002;52(1):31–41. DOI: 10.1016/S1381-5148(02)00055-X.
3. Xie J, Liu X, Liang J. Absorbency and adsorption of poly(acrylic acid-co-acrylamide) hydrogel. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007;106(3):1606–1613. DOI: 10.1002/app.26666.
4. Çavus S, Gürdag G, Sözgen K, Gürkaynak M. The preparation and characterization of poly(acrylic acid-co-methacrylamide) gel and its use in the non-competitive heavy metal removal. *Polymers for Advanced Technologies*. 2009;20(3, special issue):165–172. DOI: 10.1002/pat.1248.

5. Thomas A, Gaillard N, Favero C. Some key features to consider when studying acrylamide-based polymers for chemical enhanced oil recovery. *Oil & Gas Science and Technology – Revue IFP Energies nouvelles*. 2012;67(6):887–902. DOI: 10.2516/ogst2012065.
6. Sojka RE, Bjorneberg DL, Entry JA, Lentz RD, Orts WJ. Polyacrylamide in agriculture and environmental land management. *Advances in Agronomy*. 2007;92:75–162. DOI: 10.1016/S0065-2113(04)92002-0.
7. Fomina EK, Krul' LP, Grinyuk EV. [Phase state of aqueous solutions of acrylamide-sodium acrylate copolymers in the presence of copper, zinc, and manganese ions]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2015;88(9):1359–1363. Russian.
8. Fomina EK, Grinyuk EV, Butovskaya GV, Krul' LP. [Macromolecular complexes of microelements with acrylamide and sodium acrylate copolymer]. *Sviridov readings*. 2017;13:294–314. Russian.
9. Tsivion Y, inventor; Tsivion Y, assignee. Plant feed solutions comprising nutritive metals. United Kingdom patent GB 2411896 A. 2005 September 14.
10. López-Rayó S, Nadal P, Lucena JJ. Novel chelating agents for iron, manganese, zinc, and copper mixed fertilisation in high pH soil-less cultures. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2016;96(4):1111–1120. DOI: 10.1002/jsfa.7183.
11. 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;23(2):470. DOI: 10.3390/molecules23020470.
12. Ertani A, Cavani L, Pizzeghello D, Brandellero E, Altissimo A, Ciavatta C, et al. Biostimulant activity of two protein hydrolyzates in the growth and nitrogen metabolism of maize seedlings. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 2009;172(2):237–244. DOI: 10.1002/jpln.200800174.
13. Beck W. Metal complexes of biologically important ligands, CLXXXII [1]. Metal ions and metal complexes as protective groups of amino acids and peptides – reactions at coordinated amino acids. *Zeitschrift für Naturforschung B: A Journal of Chemical Sciences*. 2014;64(11–12):1221–1245. DOI: 10.1515/znb-2009-11-1202.
14. Kudryavsky DL, Fomina EK, Butovskaya GV, Grinyuk EV, Tychinskaya LYu, Skakovsky ED. Macromolecular mixed complexes of copper(II) with glycine and copolymer of acrylamide and sodium acrylate. *Polymer Materials and Technologies*. 2019;5(4): 21–32. DOI: 10.32864/polymmattech-2019-5-4-21-32. Russian.
15. Wu G. *Amino acids: biochemistry and nutrition*. Boca Raton: CRC Press, 2013. 503 p. DOI: 10.1201/b14661.
16. Ihs A, Liedberg B, Uvdal K, Törnkvist C, Bodö P, Lundström I. Infrared and photoelectron spectroscopy of amino acids on copper: Glycine, L-alanine and β -alanine. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1990;140(1):192–206. DOI: 10.1016/0021-9797(90)90335-1.
17. Krul' LP, Shakhno AV, Grinyuk EV, Skakovskii ED, Tychinskaya LY, Gospodarev DA, et al. [Interaction of carboxylated polyacrylamide with chromium(III) acetate: ^{13}C NMR study of mechanism]. *Zhurnal obshchei khimii*. 2013;83(11):1829–1834. Russian.
18. Fomina EK, Krul' LP, Butovskaya GV, Grinyuk EV, Shakhno AV, Skakovskii ED, et al. Structure determination of the macromolecular complexes of microelements with acrylamide and sodium acrylate copolymers by ^{13}C NMR spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*. 2016;4:80–90. Russian.
19. Krul' LP, Nareiko EI, Krakodeev DV, Grinyuk EV, Rybak AS, Skakovskii ED, et al. [^{13}C NMR study of the structure of products formed in base hydrolysis of nitron D polyacrylonitrile fiber]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2003;76(6):1006–1008. Russian.
20. Kitayama T, Hatada K. *NMR Spectroscopy of Polymers*. Berlin: Springer; 2004. 228 p.
21. Martell AE, Hancock RD. *Metal complexes in aqueous solutions*. Berlin: Springer; 1996. 254 p.

Статья поступила в редакцию 04.01.2021.
Received by editorial board 04.01.2021.