

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ
CHEMISTRY OF HIGH MOLECULAR COMPOUNDSУДК 541.64:541.49:544.6.018.47-036.5
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-339-351>Поступила в редакцию 27.05.2020
Received 27.05.2020**Д. Л. Кудрявский¹, Е. К. Фомина¹, Л. П. Круль², О. В. Якименко²**¹Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, Минск, Беларусь
²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь**НАБУХАНИЕ ГИДРОГЕЛЯ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА АКРИЛАМИДА
И АКРИЛАТА НАТРИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДА МЕДИ (II)
С ДОБАВКАМИ АМИНОКИСЛОТ**

Аннотация. Изучено набухание полиэлектролитного гидрогеля на основе сополимера акриламида и акрилата натрия в водных растворах хлорида Cu(II) с добавками аминокислот глицина и L-гистидина. Актуальность исследований обусловлена применением таких систем в агрохимических препаратах, которые должны сохранять высокую водоудерживающую способность в присутствии ионов микроэлементов и аминокислот, используемых для устранения дефицита питания и придания растениям устойчивости к неблагоприятным погодным условиям и болезням. Использовали гравиметрический метод анализа, а также атомно-абсорбционную спектроскопию, Фурье-ИК НРВО спектроскопию и молекулярную абсорбционную спектрофотометрию. Определено влияние кислотности (рН 3, 5 и 7) водных растворов хлорида Cu(II) с добавками аминокислот на степень набухания гидрогеля и поглощение им ионов Cu(II). Установлены причины изменения степени набухания гидрогеля в водных растворах хлорида Cu(II) в присутствии глицина и L-гистидина. Высказано предположение, что основным продуктом взаимодействия сшитого сополимера с компонентами 0,01 М водного раствора хлорида Cu(II) с добавкой 0,04 М глицина или L-гистидина при рН 3 является смешанный комплекс ионов Cu(II) с функциональными группами сополимера и аминокислот.

Ключевые слова: гидрогель, набухание, сополимер акриламида и акрилата натрия, ионы Cu(II), аминокислоты, макромолекулярные металлокомплексы, смешанные комплексы

Для цитирования. Набухание гидрогеля на основе сополимера акриламида и акрилата натрия в водных растворах хлорида меди (II) с добавками аминокислот / Д. Л. Кудрявский [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 3. – С. 339–351. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-339-351>

D. L. Kudryavskii¹, E. K. Fomina¹, L. P. Krul², O. V. Yakimenko²¹Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus
²Belarusian State University, Minsk, Belarus**SWELLING BEHAVIOR OF ACRYLAMIDE AND SODIUM ACRYLATE COPOLYMER HYDROGEL
IN AQUEOUS SOLUTIONS OF COPPER (II) CHLORIDE WITH AMINO ACIDS ADDITIVES**

Abstract. Swelling of acrylamide and sodium acrylate copolymer polyelectrolyte hydrogel in aqueous Cu(II) chloride solutions with additives of proteinogenic amino acids glycine and L-histidine has been studied. Research relevance is due to the application of such systems in agrochemical products that are supposed to have high water absorption capacity in the presence of microelements ions and amino acids, which are used to prevent nutritional deficiency and make plants resistant to adverse weather conditions and diseases. Gravimetry, atomic absorption spectrometry, FTIR ATR spectroscopy and molecular absorption spectrophotometry were used. The impact of acidity (pH 3, 5 and 7) of aqueous Cu(II) chloride solutions with amino acids additives on the hydrogel swelling degree and Cu(II) ions absorption has been determined. The reasons for changes in the hydrogel swelling degree in aqueous Cu(II) chloride solutions in presence of glycine and L-histidine have been found. The main product of the crosslinked copolymer interaction with the components of 0.01 M aqueous Cu(II) chloride solution with the addition of 0.04 M glycine or L-histidine at pH 3 has been assumed to be a mixed Cu(II) ions complex with functional groups of both copolymer and amino acids.

Keywords: hydrogel, swelling, acrylamide and sodium acrylate copolymer, Cu(II) ions, amino acids, macromolecular metal complexes, mixed complexes

For citation. Kudryavskii D. L., Fomina E. K., Krul L. P., Yakimenko O. V. Swelling behavior of acrylamide and sodium acrylate copolymer hydrogel in aqueous solutions of copper (II) chloride with amino acids additives. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 3, pp. 339–351 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-339-351>

Введение. Все большее применение в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства находят полимерные материалы, обладающие способностью абсорбировать воду и водные растворы в количествах, намного превышающих их собственную массу. К таким материалам относятся полиэлектролитные гидрогели (ПЭГГ) [1]. Уникальные физические свойства ПЭГГ, такие как большое сродство к воде, высокая термическая и механическая стабильность, биосовместимость, позволяют изготавливать на их основе ультратонкие мягкие контактные линзы, биомедицинские электроды, антиглаукомные глазные пленки, искусственные имплантаты, катетеры, использовать в качестве носителей лекарственных препаратов, обеспечивающих управляемое пролонгированное действие [2–5]. ПЭГГ обладают высокой вязкостью, из-за чего и получили широкое распространение в нефтехимии для повышения нефтеотдачи пластов [6].

В ряду ПЭГГ значительный практический интерес представляют редкосшитые сополимеры акриламида (АА) с акрилатами аммония, калия или натрия (АNa) [7]. Такие сополимеры могут быть синтезированы как радикальной сополимеризацией соответствующих мономеров в водном растворе, так и щелочным гидролизом полиакриламида или полиакрилонитрила. В Республике Беларусь организовано производство сополимера АА и АNa последним из перечисленных выше способов [8]. В свою очередь ПЭГГ на основе сополимера можно получить непосредственно при синтезе путем добавления сшивающего агента в реакционную смесь или при воздействии ионизирующего излучения на полимерные водные растворы [9, 10], а также посредством добавления персульфата аммония или калия к водному раствору сополимера АА и АNa при высоких температурах, причем в последнем случае сшивание сополимера инициируется радикалами, образующимися при термическом разложении указанных выше персульфатов [11]. Во всех перечисленных способах имеет место радикальный механизм формирования сетчатой структуры макромолекул. Сшивание цепей может происходить и за счет образования координационных связей катионов *d*-металлов (чаще Cr(III) [12], Al(III) или Fe(III)) с карбоксилатными группами различных макромолекул сополимера.

Гидрогели на основе акриламидных сополимеров находят широкое применение в сельском хозяйстве для предотвращения эрозии, кондиционирования почв [13, 14] и сохранения в них влаги [15, 16]. Кроме того, сополимер АА и АNa может входить в состав различных агрохимических препаратов (стимуляторов роста, пестицидов, макро- и микроудобрений) в качестве водоудерживающего вещества, пленкообразователя и адгезива [17, 18].

Известно, что с ионами микроэлементов (Cu, Zn, Fe, Mn, Co, Mo) сополимер АА и АNa образует хелатные соединения (макромолекулярные металлокомплексы (ММК)) за счет координационного взаимодействия этих ионов с функциональными группами сополимера [19, 20]. Нами ранее установлено [21], что растворимость образующихся ММК возрастает при увеличении концентрации сополимера и уменьшении концентрации ионов микроэлементов в водном растворе, при снижении содержания звеньев АNa в макромолекуле, а также при возрастании мольных отношений: карбоксилатные (COO⁻) группы – ионы металла (M(II)). Изменяя концентрацию соли в водном растворе, можно регулировать и степень набухания сшитого сополимера АА и АNa [22–24]. Снижение степени набухания гидрогеля в растворах солей *d*-элементов связано не только с увеличением ионной силы раствора, но и с образованием координационных связей между этими ионами и функциональными группами сополимера. При введении конкурирующих лигандов (например, аминокислот) в солевой раствор, в котором набухает гидрогель, можно предотвратить его коллапс, т. е. фактически управлять процессом набухания [25]. Это обусловлено тем, что ионы *d*-металлов образуют более устойчивые координационные соединения с указанными лигандами, чем с макромолекулой сополимера [26]. Поскольку аминокислоты содержат два типа функциональных групп (карбоксильные и аминогруппы) и являются амфолитами, участие той или иной группы в координации и устойчивость образующихся связей сильно зависят от рН водного раствора.

С практической точки зрения изучение процессов набухания/сжатия ПЭГГ на основе сополимера АА и АNa в присутствии ионов биогенных металлов (например, Cu(II)) и аминокислот важно, чтобы определить возможность их совместного использования в специальных агрохимических композициях для обработки семян и растений. В последнее время наметилась тенденция включения аминокислот в состав микроудобрений в качестве антистрессовой добавки, позволяющей растению в период засухи, холода не тратить энергию на собственный синтез аминокислот [27].

Не исключено, что при наличии молекул двух потенциальных лигандов (аминокислоты и сополимера АА и АNa) в водном растворе солей *d*-элементов возможно формирование смешанных комплексов [25]. Если макролиганд имеет сетчатую конфигурацию цепи, не растворяется в воде, а набухает в ней, то формирующийся смешанный комплекс легко отделить от растворимой фазы и гораздо проще анализировать.

Таким образом, целью нашей работы было изучить влияние добавок протеиногенных аминокислот (глицина и *L*-гистидина) в водные растворы хлорида Cu(II) на набухание в них гидрогеля на основе сополимера акриламида с акрилатом натрия и оценить возможность формирования смешанных макромолекулярных комплексов ионов Cu(II) с функциональными группами сшитого сополимера и этих аминокислот.

Экспериментальная часть. В качестве исходного сополимера АА и АNa использовали препарат ВРП-3 (ОАО «Лесохимик», Республика Беларусь), представляющий собой водно-солевой раствор, полученный щелочным гидролизом полиакрилонитрильного волокна Нитрон Д с последующей нейтрализацией уксусной кислотой. Средневязкостная молекулярная масса сополимера составляла $1,23 \pm 0,15 \cdot 10^5$ Да. Содержание акрилатных звеньев в его цепи – 80 мол.% (по данным спектроскопии ЯМР ^{13}C).

Гидрогель на основе сополимера получали по радикальному механизму с применением в качестве сшивающего агента пероксодисульфата аммония (ПСА) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8(\text{O}_2)$. Раствор сополимера с концентрацией сухого вещества 50 % поместили в стеклянный стакан, добавили сшивающий агент в количестве 10 % от массы сухого полимера и нагревали в сушильном шкафу при температуре 90 °С в течение 2 ч. После термической обработки раствор теряет текучесть вследствие формирования трехмерной структуры сополимера.

Полученный гидрогель очистили от примесей солей (ацетата натрия и сульфата аммония, образующихся соответственно при получении препарата ВРП-3 и термическом распаде ПСА), а также от несшитого сополимера посредством трехкратного набухания в дистиллированной воде. Очищенный таким образом гидрогель высушили при 50 °С и растерли в ступке до порошкообразного состояния.

Растворы для набухания гидрогеля. Изучали набухание гидрогеля в дистиллированной воде, 0,01 М водном растворе CuCl_2 , а также в 0,01 М растворах CuCl_2 с добавками протеиногенных аминокислот: глицина и *L*-гистидина. Мольные отношения ионы Cu(II) : аминокислота составляли 1:4. Кроме того, готовили 0,025 М водные растворы KCl с ионной силой близкой к ионной силе 0,01 М растворов CuCl_2 . С помощью 0,1 н. растворов HCl и NaOH, приготовленных из фиксаналов, доводили pH всех растворов до 3, 5 или 7. Во всех экспериментах использовали только дистиллированную воду. Значение pH контролировали при помощи pH-метра HI 8314 (Hanna Instruments Inc., Италия) с комбинированным стеклянным электродом ЭСКЛ–08М (ОАО «Гомельский завод измерительных приборов», Республика Беларусь).

В качестве источника ионов Cu(II) применяли $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ квалификации «х. ч.» Использовали глицин (*Gly*) квалификации «ч. д. а.», *L*-гистидин (*His*) (SIGMA-ALDRICH, США) со степенью чистоты ≥ 99 % (TLC).

Определение степени набухания гидрогелей. Навески сухого гидрогеля массой около 0,4 г поместили в указанные выше растворы объемом 100 мл и оставили набухать на трое суток для достижения равновесной степени набухания α . Делали по три параллельных опыта с каждым типом растворов.

Образцы набухших гидрогелей отфильтровывали на сите и взвешивали на аналитических весах. Равновесную степень набухания определяли по уравнению:

$$\alpha = \frac{m_1 - m_0}{m_0}, \quad (1)$$

где α – степень набухания, г/г (грамм поглощенной жидкости на грамм сухого гидрогеля); m_1 – масса набухшего гидрогеля, г; m_0 – масса сухого гидрогеля до набухания, г.

Гидрогели, набухшие в растворах CuCl_2 и растворах CuCl_2 с добавками аминокислот, высушивали. Навески массой 0,3 г помещали в дистиллированную воду объемом 300 мл для удаления ионов Cu(II) и аминокислот, не связанных с сополимером химически. Набухшие гидрогели отфильтровывали на сите. Замену воды производили два раза. Состав фильтратов анализировали методом молекулярной абсорбционной спектрофотометрии. Отфильтрованные гидрогели высушивали. Растирали в ступке. Полученные порошки гидрогелей анализировали с помощью Фурье-ИК спектроскопии.

Определение величины гель-фракции. Для определения величины гель-фракции g образцы сшитого сополимера после набухания в дистиллированной воде и фильтрации высушивали при 80°C до постоянной массы. Величину гель-фракции g (%) определяли по уравнению:

$$g = \frac{m}{m_0} 100, \quad (2)$$

где m – масса гель-фракции в образце, т. е. масса образца после набухания (в течение 72 ч) и высушивания; m_0 – масса сухого гидрогеля до набухания, г.

Относительная ошибка в определении величин α и g не превышала 10 % с надежностью 0,95.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Количество ионов, сорбируемых гидрогелями из растворов солей Cu(II) с добавками аминокислот, определяли по разнице концентраций ионов в растворе до и после набухания в них ПЭГГ. Использовали спектрометр Atomic Absorption Spectrometer AAnalyst 400 (Perkin Elmer, США).

Молекулярная абсорбционная спектрофотометрия. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре РВ2201 (ЗАО «СОЛАР», Республика Беларусь) в диапазоне длин волн от 190 до 1100 нм с шагом 1 нм. Спектры водных растворов, полученных после фильтрации набухших в растворах CuCl_2 и CuCl_2 с добавками аминокислот гидрогелей, записывали в кварцевых кюветах толщиной 10 мм.

Фурье-ИК спектроскопия в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). ИК спектры порошков высушенных гидрогелей записывали на Фурье-ИК спектрометре BRUKER ALPNA (Bruker, Германия) в режиме НПВО (приставка *ATR Di*) в диапазоне волновых чисел от 4000 до 400 см^{-1} с шагом 2 см^{-1} . Количество сканирований составляло 48. Экспериментальные образцы представляли собой порошки с неоднородными по размеру частицами, поэтому спектры нормировали, используя реперную полосу при 1450 см^{-1} (деформационные колебания CH_2 группы). Математическую обработку спектров проводили с помощью программ Omnic (Thermo Scientific, США) и Origin 8 (OriginLab Corporation, США). Для определения максимумов перекрывающихся полос поглощения использовали вторые производные спектров.

Результаты и их обсуждение. При термическом воздействии на 50 %-ный водно-солевой раствор сополимера АА и АNa с добавкой сшивающего агента ПСА наблюдали потерю текучести раствора, что свидетельствует о формировании поперечных сшивок между макромолекулами, обусловленном свободно-радикальными процессами, инициированными сульфат-анион-радикалами, образующимися при распаде ПСА [11]. Величина гель-фракции в образцах, полученных сшиванием сополимера АА и АNa в исходном водно-солевом растворе ВРП-3, составила 83 ± 3 %. После очистки гидрогеля от низкомолекулярных примесей и линейного сополимера посредством трехкратного набухания в дистиллированной воде величина g увеличилась до 94 ± 4 %.

Степень набухания полученного гидрогеля в дистиллированной воде равна 162 ± 9 г/г (табл. 1). В водном $0,025\text{ М}$ растворе KCl α гидрогеля снижается почти вдвое, что обусловлено экранированием отрицательного заряда на COO^- группах ионами калия и уменьшением электростатического отталкивания цепей сополимера. В водном растворе CuCl_2 степень набухания гидрогеля

на основе сополимера AA и ANa на 40 % ниже по сравнению с α в растворе KCl той же ионной силы (табл. 1). Это можно объяснить образованием химических связей ионов Cu(II) с карбоксилатными группами макромолекул сополимера [22–24]. Не исключено, что формирующиеся координационные связи могут быть не только внутримолекулярными, но и межмолекулярными, т. е. образуются дополнительные сшивки между макромолекулами сшитого сополимера и происходит увеличение густоты сетки. Это является еще одной причиной уменьшения степени набухания гидрогеля [18].

При добавлении аминокислот к растворам CuCl₂ при pH 5 и 7 степень набухания гидрогеля повышается в $\approx 1,3$ – $1,5$ раза (табл. 1), что может быть обусловлено образованием более устойчивых координационных связей ионов Cu(II) с функциональными группами аминокислот по сравнению с COO⁻ группой сополимера. Не исключено формирование смешанных комплексов, в которых лигандами являются функциональные группы сшитого сополимера и аминокислот. Ранее нами доказано [28], что в водных растворах хлорида Cu(II) при pH 5 и 7 с добавками глицина происходит образование смешанного комплекса Cu(II) с карбоксильными и аминогруппами глицина, а также с карбоксилатными группами линейного сополимера AA и ANa.

Таблица 1. Степень набухания гидрогеля на основе сополимера AA и ANa в различных средах
Table 1. Swelling degree of the acrylamide and sodium acrylate copolymer hydrogel in various media

Компоненты раствора и их концентрация	pH	α , г/г
H ₂ O	5	162±9
0,025 M KCl	3	87±3
0,025 M KCl	5	90±3
0,025 M KCl	7	94±3
0,01 M CuCl ₂	3	54±2
0,01 M CuCl ₂	5	57±4
0,01 M CuCl ₂ ; 0,04 M Gly	3	56±6
0,01 M CuCl ₂ ; 0,04 M Gly	5	80±4
0,01 M CuCl ₂ ; 0,04 M Gly	7	80±7
0,01 M CuCl ₂ ; 0,04 M His	3	53±4
0,01 M CuCl ₂ ; 0,04 M His	5	75±3
0,01 M CuCl ₂ ; 0,04 M His	7	81±2

Степень набухания гидрогеля в растворах KCl, CuCl₂ и CuCl₂ с добавками глицина и гистидина становится меньше при переходе от pH 7 к 5 и pH 3 (табл. 1). В этом случае причиной уменьшения величины α является превращение части заряженных COO⁻ групп сополимера в незаряженные COOH. Однако необходимо отметить, что изменение pH сказывается не только на степени диссоциации карбоксильных групп сополимера, но и на степени диссоциации низкомолекулярных лигандов – молекул аминокислот, поскольку они являются амфолитами и в зависимости от кислотности водного раствора могут быть катионами, биполярными цвиттер-ионами или анионами [29].

При pH 5 и 7 степень набухания гидрогеля в растворе CuCl₂ с добавкой глицина ($pK_{a1}(\text{COOH}) = 2,3$; $pK_{a2}(\alpha\text{-NH}_2) = 9,6$ [29]) отличается несущественно, поскольку изоэлектрическая точка глицина равна 5,97 [29], и при этих значениях pH в растворе преобладают цвиттер-ионные формы аминокислоты. Степень диссоциации карбоксильных групп сополимера также увеличивается незначительно при переходе от pH 5 к 7 в соответствии с установленным ранее в [20] значением pK_a для сополимера, равным 3,5. При pH 3 степень набухания гидрогеля в растворе CuCl₂ с добавкой глицина существенно ниже, чем при pH 5 и 7, что может быть обусловлено преобладанием молекул глицина в водном растворе при этом значении pH в виде катионов NH₃⁺CH(CH₃)COOH, которые экранируют отрицательный заряд на макромолекулах сополимера. Кроме того, при pH 3 снижается доля заряженных карбоксилатных групп сополимера. В результате уменьшается степень набухания ПЭГГ.

При pH 5 и 7 гистидин ($pK_{a1(\text{COOH})} = 1,8$; $pK_{a2(\alpha\text{-NH}_2)} = 9,2$; $pK_{a3(\text{имид. гр.})} = 6,0$; изоэлектрическая точка при pH 7,5 [29]) проявляет себя как конкурирующий лиганд по отношению к карбоксилатным группам сополимера, что отражается возрастанием величины α , но при pH 3 степень набухания гидрогеля в растворе хлорида меди с добавкой гистидина почти равна его степени набухания в растворе соли без аминокислоты. Это связано с тем, что при pH 5 Cu(II) образует достаточно устойчивый комплекс состава CuL_2 (L (лиганд)– His) [30], в котором ионы металла связаны с двумя карбоксильными и двумя аминогруппами гистидина, пятое координационное место занимает имидазольная группа, а шестое – молекула воды. При pH 7 в водном растворе соли меди с добавкой гистидина формируется еще более устойчивый комплекс ионов Cu(II) с двумя молекулами гистидина, в образовании которого участвуют все три функциональные группы обеих молекул аминокислоты [30]. В соответствии с данными, полученными в работе [30], при pH 3 гистидин взаимодействует в водном растворе с ионами Cu(II), образуя неустойчивый комплекс состава CuL^+ (L – His), в котором ионы металла связаны с карбоксильной и аминогруппой одной молекулы гистидина, остальные координационные места занимают молекулы воды. Это приводит к конкуренции COO^- групп сополимера за ион Cu(II). Необходимо отметить, что поскольку молекулы гистидина находятся в избытке по отношению к ионам Cu(II) в водном растворе (молярные отношения ион Cu(II) : гистидин составляют 1:4), то часть свободных молекул аминокислоты (не входящих в состав комплекса с ионами Cu(II)) при pH 3 будет существовать в виде катионов и дикатионов, которые будут дополнительно экранировать отрицательный заряд карбоксилатных групп макромолекул. В результате степень набухания гидрогеля в растворе CuCl_2 с добавкой гистидина при pH 3 остается такой же, как и в растворе CuCl_2 при этом значении pH (табл. 1).

В табл. 2 представлены данные по поглощению ионов меди гидрогелем при его набухании в растворе CuCl_2 с добавкой глицина и гистидина при pH 3, 5 и 7. Видно (табл. 2), что чем больше ионов Cu(II) поглощает гидрогель, тем меньше он набухает (табл. 1).

Т а б л и ц а 2. Количество ионов Cu(II), поглощенных гидрогелем на основе сополимера AA и ANa в различных средах

Table 2. Amount of Cu(II) ions absorbed by the acrylamide and sodium acrylate copolymer hydrogel in various media

Компоненты раствора и их концентрация	pH	Поглощено Cu(II)		Количество COO^- групп сшитого сополимера/один ион Cu(II)
		ммоль/г сополимера	ммоль/ммоль COO^- групп сополимера	
0,01 M CuCl_2	3	1,191±0,060	0,133±0,007	7,5
0,01 M CuCl_2	5	1,191±0,048	0,133±0,005	7,5
0,01 M CuCl_2 ; 0,04 M <i>Gly</i>	3	0,686±0,034	0,077±0,004	13
0,01 M CuCl_2 ; 0,04 M <i>Gly</i>	5	0,355±0,025	0,040±0,003	25
0,01 M CuCl_2 ; 0,04 M <i>Gly</i>	7	0,198±0,009	0,022±0,001	45
0,01 M CuCl_2 ; 0,04 M <i>His</i>	3	0,592±0,030	0,066±0,003	15
0,01 M CuCl_2 ; 0,04 M <i>His</i>	5	0,421±0,025	0,047±0,003	21
0,01 M CuCl_2 ; 0,04 M <i>His</i>	7	0,036±0,002	0,004±0,000	250

Анализ данных по поглощению Cu(II) в единицах ммоль Cu(II)/ммоль COO^- групп сополимера показывает (табл. 2), что даже при набухании гидрогеля в растворе соли без добавок аминокислот большая часть карбоксилатных групп сшитого сополимера остались свободными и не утратили отрицательный заряд. Этим объясняется, что гидрогель не коллапсирует и сохраняет способность набухать, хотя α и снижается вдвое по сравнению с дистиллированной водой. Необходимо учитывать также, что ион Cu(II) может связаться с более чем одной карбоксильной группой, реализуя свое максимальное координационное число, равное шести. Но и в этом случае некоторая часть отрицательно заряженных COO^- групп сохраняется.

Из данных табл. 2 видно, что количество ионов, сорбированных гидрогелем из раствора CuCl_2 с добавками глицина и гистидина при pH 3, в два раза меньше, чем из раствора CuCl_2 при

этом значении рН без добавок аминокислот. Степень же набухания гидрогеля в этих растворах почти одинакова. Таким образом, набухание гидрогеля в водном растворе простой ионной соли Cu(II) с добавками аминокислот фактически определяется не только конкуренцией функциональных групп сополимера и аминокислот за образование связи с ионами металла, но и распределением заряда на молекулах аминокислот, а также мольными отношениями компонентов в растворе.

Поглощение ионов гидрогелем в растворе с добавками глицина и гистидина может сопровождаться образованием ММК Cu(II) с сополимером, а также смешанных ММК Cu(II) с сополимером и аминокислотой. Для выяснения состава продуктов взаимодействия сшитого сополимера с CuCl_2 в водном растворе в присутствии аминокислот методом молекулярной абсорбционной спектрофотометрии были изучены фильтраты, полученные после повторного помещения в дистиллированную воду набухших в солевых растворах гидрогелей.

В фильтратах, полученных посредством выдерживания в дистиллированной воде гидрогелей, набухших в растворе CuCl_2 при рН 3 и 5, обнаруживается ММК Cu(II) с сополимером, поскольку в УФ области электронных спектров поглощения присутствует полоса 250 нм (рис. 1, *a*), а в видимой области – около 720 нм (рис. 1, *b*), что в соответствии с данными работ [20, 31] характерно для комплексов ионов Cu(II) с полимерами, содержащими карбоксильные группы. Это свидетельствует о том, что ионы Cu(II) связались с линейным или слабосшитым сополимером набухающего образца гидрогеля (выше указано, что величина гель-фракции составляет $94 \pm 4\%$), и растворимый ММК перешел в водную фазу.

В фильтратах, полученных путем выдерживания в дистиллированной воде гидрогелей, набухших в растворе CuCl_2 с добавкой глицина при рН 3, 5 и 7, обнаруживаются преимущественно комплексы ионов Cu(II) с глицином, поскольку в электронных спектрах поглощения есть полосы 230 нм и $\approx 630\text{--}640$ нм, характерные для комплекса ионов Cu(II) с этой аминокислотой в ультрафиолетовой (рис. 2, *a*) и видимой (рис. 2, *b*) областях спектра соответственно [28, 32]. Эти максимумы достаточно широкие, что может быть обусловлено наложением полос поглощения комплексов ионов Cu(II) с глицином и смешанных комплексов ионов Cu(II) с глицином и сополимером [28], поскольку золь-фракция образца гидрогеля может участвовать в образовании комплекса.

В электронных спектрах поглощения фильтратов, полученных при выдерживании в дистиллированной воде гидрогелей, набухших в растворах с добавками гистидина, в ультрафиолетовой области обнаруживаются полосы поглощения 215, 250 и 275 (при рН 3), а при рН 5 и 7 – 220, 250 и 275 нм (рис. 3, *a*). Авторы работы [33] относят полосу 215 нм к $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам имидазольного кольца, а 275 нм – $n \rightarrow \pi^*$ переходам C=O карбоксильной группы гистидина.

Сдвиг полосы 215 нм к 220 нм в спектрах комплексов при рН 5 и 7 можно связать с тем, что имидазольная группа гистидина взаимодействует с ионами Cu(II) при этих значениях рН. Присутствие полосы 250 нм можно объяснить образованием координационных связей некоторого

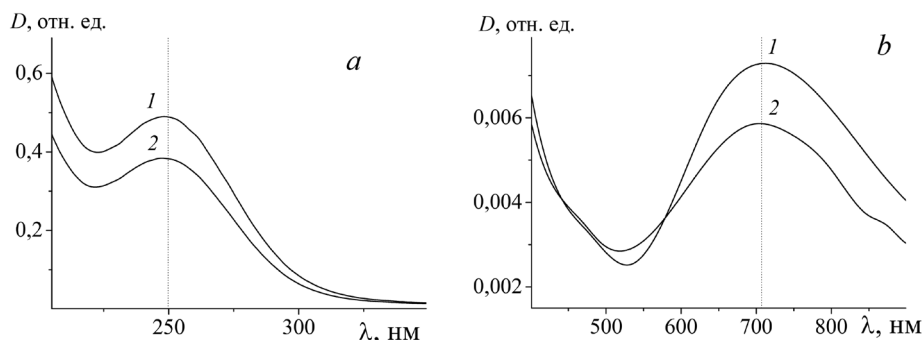


Рис. 1. Участки электронных спектров поглощения (ультрафиолетовая (*a*), а также видимая и ближняя инфракрасная (*b*) области) водных растворов, полученных при выдерживании в дистиллированной воде гидрогелей, предварительно набухших в растворе CuCl_2 при рН 3 (1), рН 5 (2)

Fig. 1. Fragments of electronic absorption spectra (ultraviolet (*a*), as well as visible and near infrared (*b*) regions) of aqueous solutions obtained by soaking hydrogels previously swollen in CuCl_2 solution at рН 3 (1), рН 5 (2) in distilled water

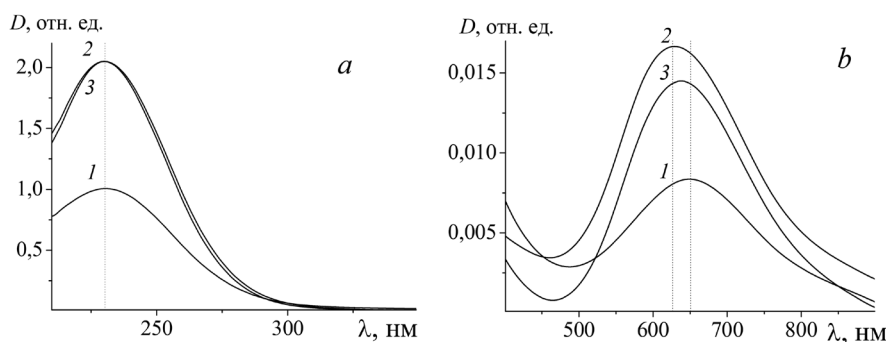


Рис. 2. Участки электронных спектров поглощения (ультрафиолетовая (а), а также видимая и ближняя инфракрасная (b) области) водных растворов, полученных при выдерживании в дистиллированной воде гидрогелей, предварительно набухших в растворе CuCl_2 с добавкой глицина при pH 3 (1), pH 5 (2), pH 7 (3)

Fig. 2. Fragments of electronic absorption spectra (ultraviolet (a), as well as visible and near infrared (b) regions) of aqueous solutions obtained by soaking hydrogels previously swollen in CuCl_2 solution with the glycine additive at pH 3 (1), pH 5 (2), pH 7 (3) in distilled water

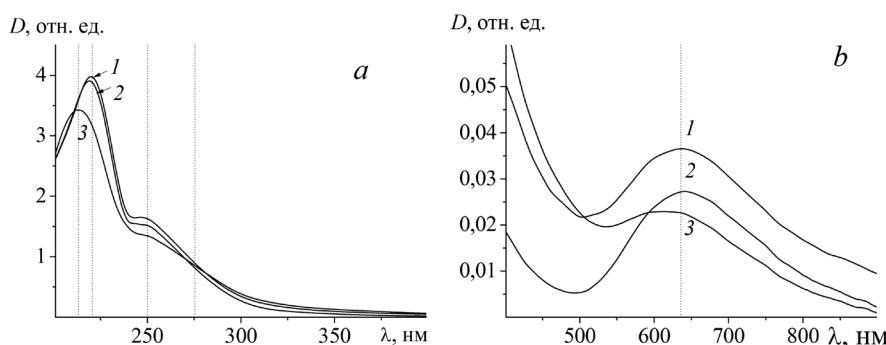


Рис. 3. Участки электронных спектров поглощения (ультрафиолетовая (а), а также видимая и ближняя инфракрасная (b) области) водных растворов, полученных при выдерживании в дистиллированной воде гидрогелей, предварительно набухших в растворе CuCl_2 с добавкой *L*-гистидина при pH 7 (1), pH 5 (2), pH 3 (3)

Fig. 3. Fragments of electronic absorption spectra (ultraviolet (a), as well as visible and near infrared (b) regions) of aqueous solutions obtained by soaking hydrogels previously swollen in CuCl_2 solution with the *L*-histidine additive at pH 7 (1), pH 5 (2), pH 3 (3) in distilled water

количества ионов Cu(II) с карбоксилатными группами растворимой фракции сополимера. В видимой области электронных спектров поглощения (рис. 3, b) наблюдается полоса ≈ 630 нм [30], которая характерна для спектров комплексов Cu(II) с гистидином.

На рис. 4 и 5 представлены Фурье-ИК спектры (рис. 4 и 5, a) и вторые производные спектров (рис. 4 и 5, b) порошков гидрогелей после их набухания в различных средах и высушивания. В области волновых чисел $1730\text{--}1350$ cm^{-1} на спектре исходного сшитого сополимера (рис. 4, a, кривая 1) видны полосы поглощения различных типов колебаний химических связей: полоса 1548 cm^{-1} относится к валентным асимметричным колебаниям (ν_a) карбонила карбоксилатной группы сополимера (ν_a C=O в группе $-\text{COO}^-$), а ≈ 1400 cm^{-1} – к валентным симметричным колебаниям (ν_s) этой группы сополимера (ν_s C=O в группе $-\text{COO}^-$). Полоса 1450 cm^{-1} характеризует деформационные колебания (δ) связей CH_2 -группы. На спектре хорошо видна полоса амид I (ν_s C=O в группе $-\text{CONH}_2$), а полоса амид II (δ N–H в $-\text{CONH}_2$) определяется только на вторых производных Фурье-ИК спектра (1604 cm^{-1}).

Анализ спектров продуктов, образующихся при набухании гидрогеля в растворе хлорида Cu(II) при pH 3 и 5, показывает (рис. 4, кривые 2 и 3), что формируется ММК ионов Cu(II) со сшитыми макромолекулами сополимера, поскольку в спектре наблюдается изменение положения полос поглощения ν_a и ν_s карбоксилатных групп сополимера. Кроме того, меняется положение и интенсивность полос поглощения амид I и амид II. Поэтому не исключено, что в образова-

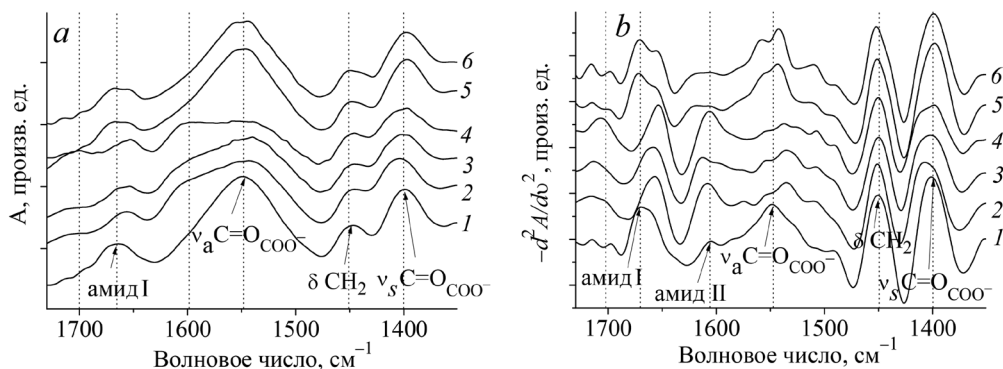


Рис. 4. Фурье-ИК спектры (a) и их вторые производные (b) порошков гидрогелей после их набухания в различных средах и высушивания (диапазон 1730–1350 см⁻¹): в дистиллированной воде (1); в 0,01 М растворе CuCl₂ при pH 3 (2), pH 5 (3); в 0,01 М растворе CuCl₂ с добавкой 0,04 М глицина при pH 3 (4), pH 5 (5), pH 7 (6)
 Fig. 4. FTIR spectra (a) and their second derivatives (b) of hydrogel powders after swelling in various media and drying (range 1730–1350 cm⁻¹): in distilled water (1); in 0,01 M CuCl₂ solution at pH 3 (2), pH 5 (3); in 0,01 M solution of CuCl₂ with the addition of 0,04 M glycine at pH 3 (4), pH 5 (5), pH 7 (6)

нии связи с ионами Cu(II) также принимают участие атомы кислорода и азота амидной группы сополимера.

Наибольшие отличия по сравнению со спектром исходного сополимера видны в спектре порошка гидрогеля, полученного после его набухания в растворе соли Cu(II) с добавкой глицина при pH 3. Интенсивность полосы деформационных колебаний N–H связей амидных групп сополимера становится равной или даже выше (по вторым производным) по сравнению с интенсивностью ν_a C=O COO⁻. Это, вероятно, обусловлено образованием смешанного комплекса ионов Cu(II) с сополимером и глицином, поскольку полоса 1590–1600 см⁻¹ относится к ν_a C=O COO⁻ комплексов Cu(II) с карбоксильной группой глицина [32]. Кроме того, для свободного глицина в Фурье-ИК спектрах характерна полоса 1612 см⁻¹ (δ NH₂), которая смещается к 1602 см⁻¹ в спектрах монолигандных и смешанных комплексов с ионами Cu(II) [28].

Спектры продуктов взаимодействия гидрогеля с ионами Cu(II) в присутствии глицина при pH 5 и 7 мало отличаются от спектров исходного сополимера, что обусловлено тем, что только очень незначительная часть ионов поглощается полимерным образцом (табл. 2). Однако на вторых производных (рис. 4, b, кривые 5 и б) в области ν_a C=O COO⁻ появляются два пика, которые соответственно относятся к ν_a свободных карбоксилатных групп сополимера (ионная связь с Na⁺) и групп COO⁻, которые координационно связаны с ионами Cu(II).

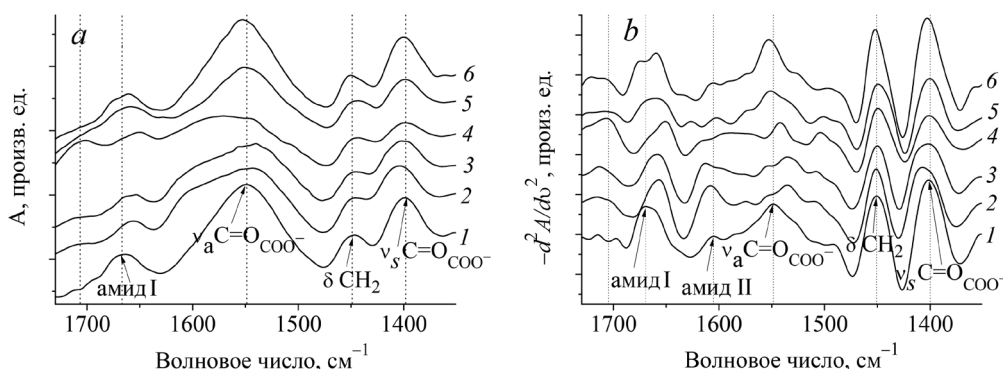


Рис. 5. Фурье-ИК спектры (a) и их вторые производные (b) порошков гидрогелей после их набухания в различных средах и высушивания (диапазон 1730–1350 см⁻¹): в дистиллированной воде (1); в 0,01 М растворе CuCl₂ при pH 3 (2), pH 5 (3); в 0,01 М растворе CuCl₂ с добавкой 0,04 М L-гистидина при pH 3 (4), pH 5 (5), pH 7 (6)
 Fig. 5. FTIR spectra (a) and their second derivatives (b) of hydrogel powders after swelling in various media and drying (range 1730–1350 cm⁻¹): in distilled water (1); in the 0,01 M CuCl₂ solution at pH 3 (2), pH 5 (3); in the 0,01 M solution of CuCl₂ with the addition of 0,04 M L-histidine at pH 3 (4), pH 5 (5), pH 7 (6)

Анализ Фурье-ИК спектров продуктов, полученных при набухании гидрогеля в растворе хлорида Cu(II) с добавкой гистидина (рис. 5, кривые 4, 5 и 6), показывает, что наибольшие отличия по сравнению со спектром исходного сополимера (рис. 5, кривая 1) наблюдаются в спектре гидрогеля, набухавшего при pH 3.

При этом значении pH, как уже отмечалось выше, комплекс ионов Cu(II) с гистидином отличается слабой устойчивостью [30]. Вследствие этого становится возможным взаимодействие сшитого сополимера с ионами Cu(II), и это отражается на спектрах. Кроме того, нельзя исключить образование смешанного комплекса ионов Cu(II) с функциональными группами сополимера и карбоксильными группами аминокислоты, поскольку в области $\approx 1590 \text{ см}^{-1}$ наблюдается очень заметное возрастание интенсивности (рис. 5, кривая 4) полос поглощения, а в работе [30] отмечается, что в этой области спектров расположены $\nu_a \text{ C=O COO}^-$ комплекса Cu(II) с гистидином при pH 3–4. Образование смешанного комплекса ионов Cu(II) с функциональными группами сополимера и гистидина при pH 5 и 7 маловероятно, поскольку отличия в спектрах продуктов взаимодействия гидрогеля с компонентами раствора по сравнению со спектрами исходного сополимера незначительны и возможно обусловлены взаимодействием сшитого сополимера с некоторым количеством ионов Cu(II) (табл. 2).

Заключение. В работе установлено, что степень набухания гидрогеля на основе сополимера акриламида и акрилата натрия в водном растворе простой ионной соли Cu(II) с добавками протеиногенных аминокислот зависит от экранирования заряда на карбоксилатных группах макромолекул. Последнее в свою очередь определяется конкуренцией функциональных групп сополимера и аминокислот за образование связи с ионом металла и распределением заряда на молекулах аминокислот, обусловленным pH раствора.

При переходе от нейтральной (pH 7) к кислой (pH 3) области pH водных 0,01 М растворов хлорида Cu(II) с добавками 0,04 М глицина или L-гистидина поглощение ионов Cu(II) сшитым сополимером увеличивается в 3,5 и 16 раз соответственно, а степень набухания уменьшается на 30–40 %, что связано с уменьшением устойчивости комплексов Cu(II)–аминокислота и преобладанием катионных форм этих аминокислот при pH 3.

По данным Фурье-ИК спектроскопии можно сделать предположение, что основным продуктом взаимодействия сшитого сополимера акриламида и акрилата натрия с компонентами 0,01 М водного раствора хлорида Cu(II) с добавкой 0,04 М глицина или L-гистидина при pH 3 является смешанный комплекс ионов Cu(II) с функциональными группами сополимера и аминокислот.

Список использованных источников

1. Zohuriaan-Mehr, M. J. Superabsorbent Polymer Materials: A Review / M. J. Zohuriaan-Mehr, K. Kabiri // Iran. Polym. J. – 2008. – Vol. 17, N 6. – P. 451–477.
2. Peppas, N. A. Devices based on intelligent biopolymers for oral protein delivery / N. A. Peppas // Int. J. Pharm. – 2004. – Vol. 277, N 1–2. – P. 11–17. [https:// doi.org/10.1016/j.ijpharm.2003.03.001](https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2003.03.001)
3. Hennink, W. E. Novel crosslinking methods to design hydrogels / W. E. Hennink, C. F. van Nostrum // Adv. Drug Deliv. Rev. – 2002. – Vol. 54, N 1. – P. 13–36. [https:// doi.org/10.1016/S0169-409X\(01\)00240-X](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(01)00240-X)
4. Gupta, P. Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery / P. Gupta, K. Vermani, S. Garg // Drug Discov. – 2002. – Vol. 7, N 10. – P. 569–579. [https:// doi.org/10.1016/S1359-6446\(02\)02255-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6446(02)02255-9)
5. Dynamic swelling behavior of γ -radiation induced polyelectrolyte poly(AAm-co-CA) hydrogels in urea solutions / E. Karadag [et al.] // Int. J. Pharm. – 2005. – Vol. 301, N 1–2. – P. 102–111. [https:// doi.org/10.1016/j.ijpharm.2005.05.026](https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2005.05.026)
6. Состав комплексных соединений в полиэлектролитных гидрогелях, используемых для повышения нефтеотдачи / Л. П. Круль [и др.] // Нефтехимический комплекс. – 2012. – Т. 9, № 2. – С. 3–7.
7. Chavda, H. V. Preparation and characterization of Swellable Polymer-Based Superporous Hydrogel Composite of Poly (Acrylamide-co-Acrylic Acid) / H. V. Chavda, C. N. Patel // Trends Biomater. Artif. Organs. – 2010. – Vol. 24, N 1. – P. 83–89.
8. Особенности технологического процесса получения синтетического водорастворимого полимера из отходов полиакрилонитрильного волокна / Л. П. Круль [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2000. – № 2. – С. 92–95.
9. Rosiak, J. M. Synthesis of hydrogels by irradiation of polymers in aqueous solution / J. M. Rosiak, P. Ulanski // Rad. Phys. Chem. – 1999. – Vol. 55, N 2. – P. 139–151. [https:// doi.org/10.1016/S0969-806X\(98\)00319-3](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(98)00319-3)
10. Радиационное сшивание сополимера акриламида с акрилатом натрия в водных растворах / А. С. Рыбак [и др.] // Химия высоких энергий. – 2003. – Т. 37, № 4. – С. 265–267. [https:// doi.org/10.1023/A:1024746600061](https://doi.org/10.1023/A:1024746600061)

11. Новые пленкообразующие биотехнические средства сельскохозяйственного назначения на основе химически сшитых функционализированных полиакриламидов / Е. В. Гринюк [и др.] // Свиридовские чтения: сб. ст. – Минск: БГУ, 2012. – Вып. 8. – С. 194–201.
12. Шахно, О. В. Определение состава макромолекулярных металлокомплексов в полиэлектролитных гидрогелях на основе функционализированных полиакриламидов, сшитых уксусной кислотой / О. В. Шахно, Е. В. Гринюк, Л. П. Круль // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2013. – Т. 57, № 3. – С. 63–69.
13. Lentz, R. D. Long-term polyacrylamide formulation effects on soil erosion, water infiltration, and yields of furrow-irrigated crops / R. D. Lentz, R. E. Sojka // *Agron. J.* – 2009. – Vol. 101, N 2. – P. 305–314. <https://doi.org/10.2134/agnonj2008.0100x>
14. Controlling soil erosion and runoff with polyacrylamide and phosphogypsum on subtropical soil / B. H. Cochrane [et al.] // *Trans. ASAE.* – 2005. – Vol. 48. – P. 149–154. <https://doi.org/10.13031/2013.17958>
15. Sivapalan, S. Benefits of treating a sandy soil with a crosslinked-type polyacrylamide / S. Sivapalan // *Aust. J. Exp. Agric.* – 2006. – Vol. 46. – P. 579–584. <https://doi.org/10.1071/ea04026>
16. Al-Humaid, A. I. Effects of hydrophilic polymer on the survival of buttonwood seedlings grown under drought stress / A. I. Al-Humaid, A. E. Mofhtah // *J. Plant Nutr.* – 2007. – Vol. 30, N 1. – P. 53–66. <https://doi.org/10.1080/01904160601054973>
17. Круль, Л. П. Полиэлектролитные гели на основе гидролизата нитрона / Л. П. Круль [и др.] // Труды БГУ. Физиологические, биохимические и молекулярные основы функционирования биосистем. – 2008. – Т. 3, № 2. – С. 59–69.
18. Гелеобразование в водных растворах функционализированных полиакриламидов / Л. П. Круль [и др.] // *Материалы. Технологии. Инструменты.* – 2011. – Т. 16, № 3. – С. 85–89.
19. Wöhrle, D. Metal complexes and metals in macromolecules: synthesis, structure and properties / D. Wöhrle, A. D. Pomogailo. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. – 685 p. <https://doi.org/10.1002/9783527610778>
20. Макромолекулярные комплексы микроэлементов с сополимером акриламида и акрилата натрия / Е. К. Фомина [и др.] // Свиридовские чтения: сб. ст. – Минск: БГУ, 2017. – Вып. 13. – С. 294–314.
21. Фомина, Е. К. Фазовое состояние водных растворов сополимеров акриламида с акрилатом натрия в присутствии ионов меди, цинка, марганца / Е. К. Фомина, Л. П. Круль, Е. В. Гринюк // *Журн. прикл. химии.* – 2015. – Т. 88, № 9. – С. 1359–1363. <https://doi.org/10.1134/S1070427215090189>
22. Влияние ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} на водопоглощение полиэлектролитных гидрогелей на основе гидролизата полиакрилонитрильного волокна / Е. К. Фомина [и др.] // *Журн. прикл. химии.* – 2014. – Т. 87, № 9. – С. 1345–1350. <https://doi.org/10.1134/S1070427214090237>
23. Веснеболоцкая, С. А. Влияние формирования поверхностного слоя на набухание полиэлектролитных гидрогелей в водно-солевых растворах / С. А. Веснеболоцкая, Н. Г. Бельникевич, Т. В. Будтова // *Журн. прикл. химии.* – 2010. – Т. 83, № 11. – С. 1874–1878. <https://doi.org/10.1134/S1070427210110212>
24. Поведение гидрогелей полиакрилата натрия в растворах сульфата меди / З. Ф. Зоолшоев [и др.] // *Журн. прикл. химии.* – 2008. – Т. 81, № 9. – С. 1573–1575. <https://doi.org/10.1134/S1070427208090346>
25. Zavorodnya, O. Nanostructured highly-swollen hydrogels: Complexation with amino acids through copper (II) ions / O. Zavorodnya, V. Kozlovskaya, E. Kharlampieva // *Polymer.* – 2015. – Vol. 74. – P. 94–107. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.08.010>
26. 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 / W. Beck // *Z. Naturforsch.* – 2014. – Vol. 6. – P. 1221–1245. <https://doi.org/10.1515/znb-2009-11-1202>
27. Biostimulant activity of two protein hydrolyzates in the growth and nitrogen metabolism of maize seedlings / A. Ertani [et al.] // *J. Plant Nutr. Soil Sci.* – 2009. – Vol. 172, N 2. – P. 237–244. <https://doi.org/10.1002/jpln.200800174>
28. Макромолекулярные смешанные комплексы меди(II) с глицином и сополимером акриламида и акрилата натрия / Д. Л. Кудрявский [и др.] // *Полимерные материалы и технологии.* – 2019. – Т. 5, № 4. – С. 22–33.
29. Wu, G. Amino acids: biochemistry and nutrition / G. Wu. – Boca Raton: CRC Press, 2013. – 459 p. <https://doi.org/10.1201/b14661>
30. New insights into the coordination chemistry and molecular structure of copper(II) histidine complexes in aqueous solutions / J. G. Mesu [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2006. – Vol. 45, N 5. – P. 1960–1971. <https://doi.org/10.1021/ic051305n>
31. Francois, J. Spectroscopic study (u.v.-visible and electron paramagnetic resonance) of the interactions between synthetic polycarboxylates and copper ions / J. Francois, C. Heitz, M. Mestdagh // *Polymer.* – 1997. – Vol. 38, N 21. – P. 5321–5332. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00095-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00095-5)
32. Огородникова, Н. П. Прямой метод синтеза комплексов меди(II) с аминокислотами в неводных растворителях / Н. П. Огородникова, Н. Н. Старкова, Ю. И. Рябухин // *Химия и химическая технология.* – 2009. – Т. 52, № 12. – С. 45–46.
33. Spectroscopic studies of copper (II) complexes with some amino acid as ligand / M. Hübner [et al.] // *Analele Universității de Vest din Timișoara.* – Vol. LV. – 2011. – P. 77–85.

References

1. Zohuriaan-Mehr M. J., Kabiri K. Superabsorbent Polymer Materials: A Review. *Iranian Polymer Journal*, 2008, vol. 17, no. 6, pp. 451–477.
2. Peppas N. A. Devices based on intelligent biopolymers for oral protein delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, 2004, vol. 277, no. 1–2, pp. 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2003.03.001>
3. Hennink W. E., van Nostrum C. F. Novel crosslinking methods to design hydrogels. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2002, vol. 54, no. 1, pp. 13–36. [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(01\)00240-X](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(01)00240-X)

4. Gupta P., Vermani K., Garg S. Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery. *Drug Discovery*, 2002, vol. 7, no. 10, pp. 569–579. [https://doi.org/10.1016/S1359-6446\(02\)02255-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6446(02)02255-9)
5. Karadağ E., Uzüm O. B., Saraydin D., Güven O. Dynamic swelling behavior of γ -radiation induced polyelectrolyte poly(AAm-co-CA) hydrogels in urea solutions. *International Journal of Pharmaceutics*, 2005, vol. 301, no. 1–2, pp. 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2005.05.026>
6. Krul' L. P., Shahno O. V., Grinyuk E. V., Skakovskij E. D., Tychinskaja L. Ju., Gospodarev D. A., Makarevich A. V. Composition of complex compounds in polyelectrolyte hydrogels used for oil recovery enhancement. *Neftekhimicheskii kompleks* [Petrochemical complex], 2012, vol. 9, no. 2, pp. 3–7 (in Russian).
7. Chavda H. V., Patel C. N. Preparation and characterization of Swellable Polymer-Based Superporous Hydrogel Composite of Poly (Acrylamide-co-Acrylic Acid). *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, 2010, vol. 24, no 1, pp. 83–89.
8. Krul' L. P., Brazhnikov M. M., Matusevich Ju. I., Brazhnikova L. Ju., Novikov O. A. The specifics of the technological process of obtaining a synthetic water-soluble polymer from polyacrylonitrile fiber waste. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2000, no. 2, pp. 92–95 (in Russian).
9. Rosiak J. M., Ulanski P. Synthesis of hydrogels by irradiation of polymers in aqueous solution. *Radiation Physics and Chemistry*, 1999, vol. 55, no. 2, pp. 139–151. [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(98\)00319-3](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(98)00319-3)
10. Rybak A. S., Grinyuk E. V., Klimets T. G., Brazhnikov M. M., Shadyro O. I., Krul' L. P., Polikarpov A. P. Radiation crosslinking of an acrylamide-sodium acrylate copolymer in aqueous solutions. *High Energy Chemistry*, 2003, vol. 37, no. 4, pp. 265–267. <https://doi.org/10.1023/A:1024746600061>
11. Grinyuk E. V., Fomina E. K., Yakimtova L. B., Krul' L. P. New film-forming agricultural biotechnological preparations based on chemically cross-linked functionalized polyacrylamides. *Sviridovskie chteniya: sbornik statei* [Sviridov reading: a collection of papers]. Minsk, BSU, 2012, issue 8, pp. 194–201 (in Russian).
12. Shakhno O. V., Grinyuk E. V., Krul' L. P. Determination of the composition of macromolecular metal complexes in polyelectrolytic hydrogels based on functionalized polyacrylamides cross-linked with chromium acetate (III). *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2013, vol. 57, no. 3, pp. 63–69 (in Russian).
13. Lentz R. D., Sojka R. E. Long-term polyacrylamide formulation effects on soil erosion, water infiltration, and yields of furrow-irrigated crops. *Agronomy Journal*, 2009, vol. 101, no. 2, pp. 305–314. <https://doi.org/10.2134/agronj2008.0100x>
14. Cochrane B. H. W., Reichert J.M., Eltz F. L. F., Norton L. D. Controlling soil erosion and runoff with polyacrylamide and phosphogypsum on subtropical soil. *Transactions of the ASAE*, 2005, vol. 48, pp. 149–154. <https://doi.org/10.13031/2013.17958>
15. Sivapalan S. Benefits of treating a sandy soil with a crosslinked-type polyacrylamide. *Australian Journal of Experimental Agriculture*, 2006, vol. 46, pp. 579–584. <https://doi.org/10.1071/ea04026>
16. Al-Humaid A. I., Moftah A. E. Effects of hydrophilic polymer on the survival of buttonwood seedlings grown under drought stress. *Journal of Plant Nutrition*, 2007, vol. 30, no. 1, pp. 53–66. <https://doi.org/10.1080/01904160601054973>
17. Krul' L. P., Matusevich Ju. I., Grinyuk E. V., Brazhnikova L. Yu., Yakimtova L. B., Fomina E. K., Murashko E.A., Danilovich T. G., Ivanova T. A., Butovskaya G. V., Shadyro O. I., Mamaev O. I., Privalov F. I. Polyelectrolytic hydrogels based on nitron hydrolyzate. *Trudy Belorusskogo Gosudarstvennogo Universiteta. Fiziologicheskie, biohimicheskie i molekulyarnye osnovy funkcionirovaniya biosistem = Proceedings of the Belarusian State University. Series of Physiological, Biochemical and Molecular Biology Sciences*, 2008, vol. 3, no. 2, pp. 59–69 (in Russian).
18. Krul L. P., Grinyuk E. V., Yakimtova L. B., Fomina E. K., Danilovich T. G., Brazhnikova L. Yu., Yakimenko O. V., Polikarpov A. P. Gelation in aqueous solutions of functionalized polyacrylamides. *Materialy. Tehnologii. Instrumenty* [Materials. Technologies. Instruments], 2011, vol. 16, no. 3, pp. 85–89 (in Russian).
19. Wöhrle D., Pomogailo A. D. *Metal complexes and metals in macromolecules: synthesis, structure and properties*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 685 p. <https://doi.org/10.1002/9783527610778>
20. Fomina E. K., Grinyuk E. V., Butovskaya G. V., Krul L. P. Macromolecular complexes of microelements with a copolymer of acrylamide and sodium acrylate. *Sviridovskie chteniya: sbornik statei* [Sviridov readings: a collection of papers]. Minsk, BSU, 2017, issue 13, pp. 294–314 (in Russian).
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. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, vol. 88, no. 9, pp. 1500–1504. <https://doi.org/10.1134/S1070427215090189>
22. Fomina E. K., Krul L. P., Grinyuk E. V., Yakimenko O. V. Effect of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Mn^{2+} ions on the water absorption of polyelectrolyte hydrogels based on polyacrylonitrile fiber hydrolyzate. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol. 87, no. 9 – pp. 1334–1339. <https://doi.org/10.1134/S1070427214090237>
23. Vesnebolotskaya S. A., Bel'nikovich N. G., Budtova T. V. Influence of surface layer formation on swelling of polyelectrolytic hydrogels in aqueous salt solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010, vol. 83, no. 11, pp. 2006–2010. <https://doi.org/10.1134/S1070427210110212>
24. Zoolshoev Z. F., Vesnebolotskaya S. A., Bel'nikovich N. G., Elyashevich G. K. Behavior of sodium polyacrylate hydrogels in copper sulfate solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2008, vol. 81, no. 9, pp. 1648–1651. <https://doi.org/10.1134/S1070427208090346>
25. Zavgorodnya O., Kozlovskaya V., Kharlampieva E. Nanostructured highly-swollen hydrogels: Complexation with amino acids through copper (II) ions. *Polymer*, 2015, vol. 74, pp. 94–107. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.08.010>
26. 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*, 2014, vol. 6, pp. 1221–1245. <https://doi.org/10.1515/znb-2009-11-1202>

27. Ertani A., Cavani L., Pizzeghello D., Brandellero E., Altissimo A., Ciavatta C., Nardi S. Biostimulant activity of two protein hydrolyzates in the growth and nitrogen metabolism of maize seedlings. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2009, vol. 172, no. 2, pp. 237–244. <https://doi.org/10.1002/jpln.200800174>

28. Kudryavskiy D. L., Fomina E. K., Butovskaya G. V., Grinyuk E. V., Tychinskaya L. Yu., Skakovskiy E. D. Macromolecular mixed complexes of copper (II) with glycine and copolymer of acrylamide and sodium acrylate. *Polimernye materialy i tehnologii = Polymeric materials and technologies*, 2019, vol. 5, no. 4, pp. 22–33 (in Russian).

29. Wu G. *Amino acids: biochemistry and nutrition*. Boca Raton, CRC Press, 2013. 459 p. <https://doi.org/10.1201/b14661>

30. Mesu J. G., Visser T., Soulimani F., van Faassen E. E., de Peinder P., Beale A. M., Weckhuysen B. M. New insights into the coordination chemistry and molecular structure of copper(II) histidine complexes in aqueous solutions. *Inorganic Chemistry*, 2006, vol. 45, no. 5, pp. 1960–1971. <https://doi.org/10.1021/ic051305n>

31. Francois J., Heitz C., Mestdagh M. Spectroscopic study (u.v.-visible and electron paramagnetic resonance) of the interactions between synthetic polycarboxylates and copper ions. *Polymer*, 1997, vol. 38, no. 21, pp. 5321–5332. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00095-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00095-5)

32. Ogorodnikova N. P., Starkova N. N., Ryabukhin Yu. I. A direct method for the synthesis of copper (II) complexes with amino acids in non-aqueous solvents. *Himiya i himicheskaya tehnologiya = Chemistry and chemical technology*, 2009, vol. 52, no. 12, pp. 45–46 (in Russian).

33. Hübner M., Hauer I., Muller C., Rusu D., Botond K., David L. Spectroscopic studies of copper (II) complexes with some amino acid as ligand. *Analele Universităţii de Vest din Timişoara*, 2011, vol. LV, pp. 77–85.

Информация об авторах

Кудрявский Дмитрий Леонович – магистрант, стажер мл. науч. сотрудника. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kudryavsky@ro.ru

Фомина Елена Константиновна – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: famina@bsu.by

Круль Леонид Петрович – д-р хим. наук, профессор. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krul@bsu.by

Якименко Олег Владиславович – мл. науч. сотрудник. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: YaOlegMinsk@mail.ru

Information about the authors

Dmitry L. Kudryavsky – Master's student, Junior Researcher intern. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kudryavsky@ro.ru

Elena K. Fomina – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: famina@bsu.by

Leonid P. Krul – D. Sc. (Chemistry), Professor. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krul@bsu.by

Oleg V. Yakimenko – Junior Researcher. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: YaOlegMinsk@mail.ru