

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
POLYMER CHEMISTRY

УДК 541.64:544.6.018.47-036.5:543.429.22

Поступила в редакцию 26.04.2016

Received 26.04.2016

**Е. К. Фомина¹, Л. П. Круль², Г. В. Бутовская¹, Е. В. Гринюк²,
О. В. Шахно¹, Е. Д. Скаковский³, Л. Ю. Тычинская³**

¹НИИ физико-химических проблем БГУ, Минск, Республика Беларусь

²Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

³Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ
МИКРОЭЛЕМЕНТОВ С СОПОЛИМЕРОМ АКРИЛАМИДА
И АКРИЛАТА НАТРИЯ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ¹³C**

Методом спектроскопии ЯМР ¹³C установлено, что в состав макромолекулярных комплексов микроэлементов (меди, кобальта) с сополимерами акриламида и акрилата натрия в качестве лиганда входит только карбоксилатная функциональная группа макромолекулы. Показано, что высокая лабильность исследованных комплексов препятствует установлению их количественного состава методом спектроскопии ЯМР ¹³C. При определении качественного состава макромолекулярных комплексов методом спектроскопии ЯМР ¹³C условия проведения эксперимента (в первую очередь отношение концентраций функциональных групп сополимера, участвующих в комплексообразовании, и ионов металлов) необходимо подбирать с учетом величины парамагнитности иона микроэлемента. Обнаружено, что на взаимодействие ионов меди с карбоксилатной группой сополимера с образованием макромолекулярного комплекса влияет pH раствора. При переходе от нейтральной среды к кислой (pH 5) взаимодействие усиливается, а в щелочной среде (pH 9) комплекс практически не образуется.

Ключевые слова: макромолекулярные металлокомплексы, сополимер акриламида с акрилатом натрия, спектроскопия ЯМР ¹³C, парамагнитные ионы Cu(II), Mn(II), Co(II).

**E. K. Fomina¹, L. P. Krul², G. V. Butovskaya¹, E. V. Grinyuk²,
O. V. Shahno¹, E. D. Skakovsky³, L. Y. Tychinskaya³**

¹Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

²Belarussian State University, Minsk, Republic of Belarus

³Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

**STRUCTURE DETERMINATION OF THE MACROMOLECULAR COMPLEXES OF MICROELEMENTS
WITH ACRYLAMIDE AND SODIUM ACRYLATE COPOLYMERS BY ¹³C NMR SPECTROSCOPY**

The structure of macromolecular complexes of microelements (copper, cobalt) with copolymers of acrylamide and sodium acrylate has been shown by ¹³C NMR spectroscopy to include only the carboxylate functional group of the macromolecule as a ligand. The stoichiometry of the complexes studied could not be determined by ¹³C NMR spectroscopy due to a high lability of the complexes. In determining the qualitative structure of macromolecular complexes by ¹³C NMR spectroscopy experimental conditions (primarily the concentration ratio of the functional groups of the copolymer involved in the complexation, and metal ions) must be selected considering a paramagnetism value of the metal ion. It was found that the solution's pH influences on the interaction of copper ion with a carboxylate group of the copolymer to form a macromolecular complex. Interaction increases in the transition from the neutral to acidic (pH 5) medium, and complex practically not formed in alkaline medium (pH 9).

Keywords: macromolecular metal complexes, copolymer of acrylamide with sodium acrylate, ¹³C NMR spectroscopy, paramagnetic ions of Cu(II), Mn(II), Co(II).

Введение. Макромолекулярные металлокомплексы (ММК) отличаются от классических комплексных соединений тем, что в их состав входят атомы, принадлежащие полимерным молекулам [1, 2]. Комплексообразователем обычно является ион металла, имеющий свободные электронные орбитали и способный выступать в роли акцептора неподеленных пар электронов ато-

мов как основной цепи, так и функциональных групп макромолекулы (чаще всего кислорода, азота, серы). Наибольший практический интерес представляют ММК, формирующиеся в водных растворах солей металлов. Полимер, атомы которого выступают в качестве лиганда, может быть как растворимым, так и не растворимым в воде. К числу водорастворимых полимеров относятся, в частности, продукты гидролиза полиакриламида (ПАА) или полиакрилонитрила (ПАН) в водных растворах гидроксида натрия. В состав их макромолекул входят одновременно амидная и карбоксилатная функциональные группы. По существу, такие гидролизаты являются сополимерами (СП) акриламида (АА) и акрилата натрия (ANa), содержание звеньев сомономеров в макромолекулах которых легко регулируется путем изменения условий проведения щелочного гидролиза.

ММК сополимера АА с ANa образуются при его использовании в таких областях, как очистка сточных вод от тяжелых металлов, повышение отдачи пластов при нефтедобыче, а также при определении содержания ионов металлов в природных водах [3–8]. Кроме того, ММК с участием атомов СП АА с ANa могут формироваться при приготовлении защитно-стимулирующих составов, применяемых в растениеводстве [9–12]. Такие составы представляют собой полимерные водные пленкообразующие растворы, содержащие необходимые для растений химические или биологические средства защиты от болезней, регуляторы роста, а также макро- (азот, фосфор, калий) и микро- (медь, цинк, марганец, кобальт и др.) элементы. Формирование ММК с участием СП АА с ANa и ионов ряда микроэлементов доказано методами ЭПР [13] и электронной спектроскопии [11, 13]. Однако до сих пор остается не выясненным вопрос, с какой именно функциональной группой СП АА с ANa (амидной или карбоксилатной) связывается ион микроэлемента при формировании ММК, что имеет существенное значение при приготовлении защитно-стимулирующих составов с оптимальным содержанием микроэлементов.

Метод спектроскопии ЯМР ^{13}C оказался весьма информативным при изучении ММК ионов Cu(II) и Co(II) в биологически важных системах на основе поли(*D*-глутаминовой) кислоты [14, 15]. В частности, было обнаружено, что при комплексообразовании наблюдается изменение химических сдвигов атомов углерода, причем сильнее всего в случае атомов углерода карбоксилатной группы. Недавно метод спектроскопии ЯМР ^{13}C был использован для определения состава ММК хрома(III) и СП АА с ANa [16–18].

Цель настоящей работы заключалась в выяснении возможностей метода спектроскопии ЯМР ^{13}C для установления качественного и количественного состава ММК наиболее важных микроэлементов (меди, цинка, марганца, кобальта) и СП АА с ANa.

Экспериментальная часть. Объектами исследования были СП АА с ANa двух типов: частично гидролизованный ПАА Alcoflood 254s («SNF Floerger», Франция), выпускающийся в виде порошка, и продукт щелочного гидролиза ПАН волокна (ГПАН), нейтрализованный уксусной кислотой (ОАО «Лесохимик», Беларусь). ГПАН представляет собой водно-солевой раствор СП, содержащий 40–55 мас. % сухого вещества [19]. ГПАН дополнительно очищали от примесей низкомолекулярных солей путем диализа. Содержание акрилатных звеньев в макромолекулах не превышало 5 мол. % в Alcoflood 254s [20] и 60–80 мол. % в ГПАН [21].

Найденные нами методом вискозиметрии величины средневязкостной молекулярной массы полимерных цепей Alcoflood 254s и ГПАН составляли $5 \cdot 10^5$ и $9 \cdot 10^4$ Да соответственно.

При исследовании взаимодействия водных растворов СП АА с ANa с ионами микроэлементов использовали кристаллогидраты $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации «х. ч.». Для изучения влияния рН среды на комплексообразование в водных растворах, содержащих ГПАН и ионы Cu(II) , применяли $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ квалификации «х. ч.».

Величину рН исходного раствора Alcoflood 254s, ГПАН, а также растворов СП АА с ANa при добавлении ионов металлов определяли с помощью рН-метра HI 8314 («Hanna Instruments Inc.», Италия) с комбинированным стеклянным электродом ЭСКЛ–08М (ОАО «Гомельский завод измерительных приборов», Беларусь).

Регистрацию спектров ЯМР ^{13}C проводили на приборе AVANCE-500, с (Bruker, Германия) на частоте 126 МГц, применяя импульсную последовательность Inverse-gated (генератор развязки от протонов включен при считывании сигнала и выключен на период релаксационной задержки), что позволило устранить влияние ядерного эффекта Оверхаузера. Использовали следующие условия записи спектров:

время выборки спада свободной индукции $AQT = 0,5$ с; время релаксационной задержки $RD = 2$ с, которое превышало величину $5T$ (где T – время спин-решеточной релаксации наиболее медленно релаксирующих ядер); количество накоплений $NS = 22000$; число точек, описывающих реальный спектр, $SI = 32k$. Запись проводили при температуре 293 К, внутренним стандартом служил сигнал атомов углерода метильной группы *трет*-бутанола с химическим сдвигом δ , равным 30,29 м. д.

Относительная ошибка определения содержания функциональных групп не превышала 7 % с надежностью 0,95.

Растворы для записи спектров ЯМР ^{13}C готовили непосредственно в ампулах для записи спектров (диаметр 5 мм). Для исследования исходных СП использовали 10 %-ные растворы в дейтерированной воде, которые получали при растворении порошков Alcoflood 254s и ГПАН. Порошок ГПАН получали путем механического измельчения пленки. Пленку из очищенного ГПАН отливали в чашках Петри, затем высушивали в сушильном шкафу при 343 К.

При исследовании продуктов, которые формировались в водных растворах смесей Alcoflood 254s с сульфатами Cu(II), Zn(II), Mn(II) и Co(II), в ампулу помещали порошок СП, дейтерированную воду и соответствующий кристаллогидрат сульфата металла, после чего смесь тщательно перемешивали при комнатной температуре до однородного состояния. Компоненты использовали в количествах,

которые обеспечивали концентрацию сополимера в готовом растворе, равную 10 мас. %, и мольное отношение карбоксилатных групп и ионов микроэлементов, составляющее 2:1 или 4:1. Запись спектров проводили спустя двое суток после приготовления растворов.

При исследовании смесей ГПАН с хлоридом Cu(II) в отдельных случаях специально регулировали величину pH 10 %-ных растворов СП в дейтерированной воде. В ампулу, кроме дейтерированной воды, ГПАН и $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, вводили растворы HCl или NaOH. Исходное значение pH раствора ГПАН с добавкой хлорида Cu(II), равное 7,0, доводили до 5,0 и 9,0, добавляя к исходному ГПАН непосредственно в ампуле 1 н. раствор HCl или 0,1 н. раствор NaOH в количестве 22,5 % от массы всего раствора. Мольное отношение $COO^- : Cu(II)$ составляло 80:1.

С помощью программы Peak Separation «Netzsch-TA4» (Германия) анализировали полученные спектры ЯМР ^{13}C : разделяли пики, относящиеся к сигналам атомов углерода, расположенным в перекрывающихся областях химических сдвигов, а также определяли ширину линий спектра на середине высоты, используя функцию Пирсона.

Результаты и их обсуждение. В спектрах ЯМР ^{13}C исходных водных растворов Alcoflood 254s (рис. 1, а) и ГПАН (рис. 1, б) наблюдается ряд сигналов с химическим сдвигом в диапазоне от 36,0 до 183,9 м. д. Ранее [16–18] эти сигналы были отнесены к атомам углерода, которые входят в состав макромолекулы СП АА с АNa. На рис. 2 эти атомы обозначены как C_1 – C_6 . В табл. 1 приведены величины химических сдвигов δ атомов углерода, входящих в состав той или иной группы. Наиболее информативными в спектрах ЯМР ^{13}C являются пары сигналов C_1 , C_2 и C_3 , C_4 , относящиеся к атомам углерода карбоксилатной (C_1) и амидной (C_2) групп, а также метиновой группы акрилатного (C_3) и акриламидного (C_4) звена. При определении природы функциональных групп СП, участвующих в формировании ММК, наибольший интерес представляют

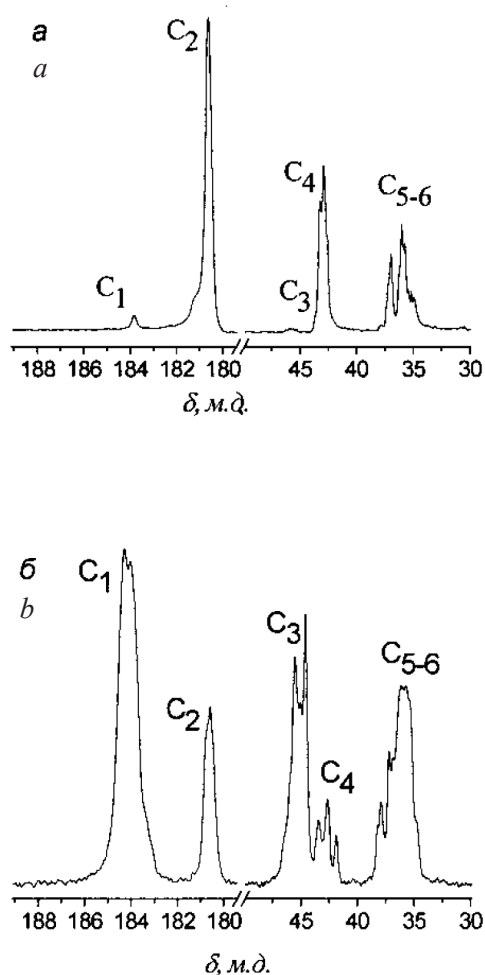


Рис. 1. Фрагменты спектров ЯМР ^{13}C 10%-ных растворов СП АА с АNa в D_2O : а – Alcoflood 254s; б – ГПАН

Fig. 1. Fragments of NMR ^{13}C spectra of acrylamide – sodium acrylate copolymer 10% solutions in D_2O : а – Alcoflood 254s; б – alkaline (poly)acrylonitrile hydrolyzate

сигналы атомов C_1 и C_2 . Величины δ этих атомов отличаются друг от друга на 3,1 м. д. Примерно такое же различие в величинах δ (3,0 м.д.) наблюдается и для атомов углерода метиновых групп (C_3 и C_4), которые находятся в α -положении к карбоксилатной и амидной группе соответственно.

Таблица 1. Химические сдвиги атомов углерода в различных группах макромолекулы СП АА с АNa в спектре ЯМР ^{13}C

Группа, которой принадлежит атом углерода	Обозначение атома углерода	$\delta_1 - \delta_2$, м. д.	δ , м. д.*
–COO ⁻ (карбоксилатная)	C_1	182,6–186,9	183,9
–CONH ₂ (амидная)	C_2	179,7–182,1	180,8
>CH – (метиновая в α -положении к карбоксилатной)	C_3	43,7–47,8	46,0
>CH – (метиновая в α -положении к амидной)	C_4	41,3–44,1	43,0
–CH ₂ – (метиленовая группа главной цепи)	C_5, C_6	33,8–39,1	36,0

Примечание. * Указаны значения δ для наиболее интенсивной линии в группе соответствующих сигналов.

Следует отметить, что ввиду неопределенности длины участков цепи, состоящих из одинаковых (акрилатных или акриламидных) звеньев, сигналы атомов C_5 и C_6 незначительно отличаются и перекрываются в спектральной области 32–40 м.д. Сигнал при $\delta = 36,0$ м.д., в одинаковой мере относящийся к атомам углерода C_5 и C_6 , можно в целом отнести к метиленовой группе главной цепи, обозначив его, как C_{5-6} .

Для расчета содержания акрилатных и акриламидных звеньев в макромолекулах СП за базовый был принят сигнал C_{5-6} . Мольное содержание акрилатных и акриламидных звеньев в СП, определенное по отношению интегральных интенсивностей пиков C_1/C_{5-6} , C_3/C_{5-6} и C_2/C_{5-6} , C_4/C_{5-6} соответственно, составляет 4 и 96 мол. % для Alcoflood 254s, 78 и 22 мол. % для ГПАН, что согласуется с найденными ранее значениями [16–18, 22].

Как было показано ранее [16–18], при формировании ММК хрома(III) в водных растворах смеси ацетата хрома(III) с СП АА с АNa марки Alcoflood 254s спектры ЯМР ^{13}C исходного СП и ММК отличаются. В частности, исчезают сигналы атомов углерода C_1 и C_3 карбоксилатной группы и соседней метиновой группы акрилатного звена, что было объяснено сильным смещением химического сдвига этих атомов в результате взаимодействия катиона Cr(III) с атомом кислорода карбоксилатной группы. Кроме того, происходило уширение пиков, относящихся к атомам углерода C_2 и C_4 соответственно амидной и метиновой групп акриламидного звена, которые присутствовали в спектрах исходных СП и сохранились в тех же областях спектра ММК, что указывает на неспецифические взаимодействия, приводящие к изменению времен спин-спиновой релаксации углеродных атомов.

Подобные изменения спектров ЯМР ^{13}C (рис. 3, табл. 2) наблюдаются и в результате формирования ММК Cu(II) и Co(II) на основе Alcoflood 254s, который также использовался при получении ММК Cr(III). Так, при добавлении к раствору СП ионов Me(II), где Me = Cu(II) или Co(II), при мольном отношении концентраций COO⁻:Me(II) = 2:1 (рис. 3, а, б) пики C_1 и C_3 исчезают. То же наблюдается и при мольном отношении концентраций COO⁻:Co(II) = 4:1 (рис. 3, в). При этом значения δ и относительная интегральная интенсивность пиков C_2 и C_4 остается неизменной независимо от природы иона (медь или кобальт), а при использовании ионов Co(II) – и от мольного отношения концентраций COO⁻:Co(II) при его изменении в пределах от 2:1 до 4:1.

Кроме того, формирование ММК отражается и на ширине пиков C_2 и C_4 . Наблюдается их уширение, степень которого зависит как от природы иона, так и от мольного отношения концентраций COO⁻:Me(II). Так, при формировании ММК Cu(II) и Alcoflood 254s при мольном отношении концен-

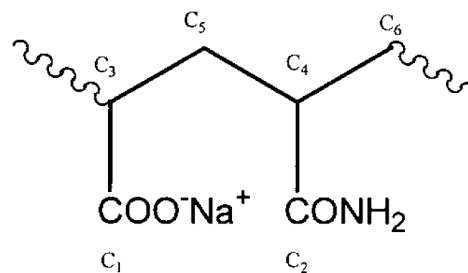


Рис. 2. Участок цепи СП АА с АNa

Fig. 2. A chain fragment of acrylamide – sodium acrylate copolymer

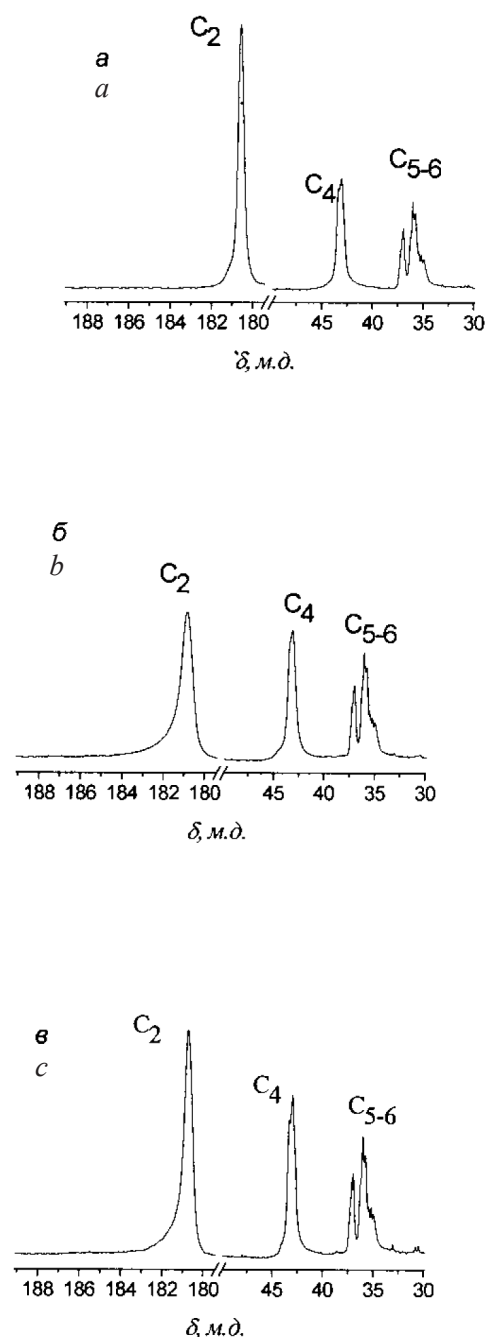


Рис. 3. Фрагменты спектров ЯМР ^{13}C ММК Cu (а) и Co (б, в) на основе Alcoflood 254s (растворы в D_2O). Мольное отношение $\text{COO}^-:\text{Cu}(\text{II}) = 2:1$ (а), $\text{COO}^-:\text{Co}(\text{II}) = 2:1$ (б) и $4:1$ (в)

Fig. 3. Fragments of NMR ^{13}C spectra of molecular metal complexes of Cu (a) and Co (b, c) based on Alcoflood 254s (D_2O solutions). Molar ratio $\text{COO}^-:\text{Cu}(\text{II}) = 2:1$ (a), $\text{COO}^-:\text{Co}(\text{II}) = 2:1$ (b) and $4:1$ (c)

тизмом высокоспинового (d^5) иона $\text{Mn}(\text{II})$ по сравнению с парамагнетизмом ионов $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{II})$. Сильное уширение пика C_2 снижает точность определения его интегральной интенсивности при образовании ММК $\text{Mn}(\text{II})$ и Alcoflood 254s. Поэтому в данном случае невозможно однозначно утверждать, что амидная группа СП АА с АNa не входит в комплекс.

траций $\text{COO}^-:\text{Cu}(\text{II}) = 2:1$ (рис. 3, а) ширина пика C_2 возрастает всего на 7 % относительно ширины этого пика в спектре исходного сополимера, тогда как при формировании ММК $\text{Co}(\text{II})$ и Alcoflood 254s при том же мольном отношении концентраций $\text{COO}^-:\text{Me}(\text{II})$ – более чем в 2 раза. При изменении мольного отношения концентраций $\text{COO}^-:\text{Co}(\text{II})$ с 2:1 до 4:1 пик C_2 уширяется в 1,5 раза (табл. 2).

Уширение пика C_4 при формировании ММК выражено гораздо слабее, что можно объяснить значительно более слабым влиянием иона металла на атом C_4 , удаленный от карбоксилатной группы.

Уширение пиков C_2 и C_4 при переходе от Alcoflood 254s к ММК в основном обусловлено парамагнетизмом катиона металла, который уменьшает время спин-спиновой релаксации атомов углерода [23], входящих в состав амидной группы СП и метиновой группы его акриламидного звена. На ширину соответствующих линий в спектре влияет также и изменение химического состава СП, происходящего при образовании ММК. Часть функциональных групп СП образует донорно-акцепторные связи с ионами металлов, при этом для соседних атомов углерода меняется химическое окружение. В результате линии атомов углерода одной и той же группы сополимера в ЯМР спектре приобретают более сложную структуру, так как происходит наложение сигналов, расположенных при близких значениях δ .

Кобальт обладает более высокими парамагнитными свойствами по сравнению с медью, что связано с различием в конфигурации электронных оболочек их атомов. Менее существенное снижение степени уширения пика C_2 при изменении мольного отношения концентраций $\text{COO}^-:\text{Co}(\text{II})$ с 2:1 до 4:1 является естественным следствием снижения содержания парамагнитных ионов $\text{Co}(\text{II})$ в ММК.

В целом анализ изменений в спектрах ЯМР ^{13}C СП АА с АNa марки Alcoflood 254s, происходящих при формировании ММК с ионами таких микроэлементов, как медь и кобальт, однозначно свидетельствует о том, что в состав комплексов входят только карбоксилатная группа СП. Амидная группа не принимает участия в процессе комплексообразования.

В спектре ЯМР ^{13}C ММК $\text{Mn}(\text{II})$ и Alcoflood 254s (рис. 4, а) также наблюдается исчезновение пиков C_1 и C_3 , подтверждающее участие карбоксилатных групп СП в комплексообразовании. Однако спектр ММК $\text{Mn}(\text{II})$ отличается от спектров ММК $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{II})$ существенно большей шириной сигнала, относящегося к атому углерода C_2 амидной группы. Такое уширение можно связать с более высоким парамагнетизмом

Таблица 2. Влияние ионов микроэлементов на параметры сигналов атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C 10 %-ных водных растворов СП АА с АNa

СП	Me(II)	Мольное отношение концентраций COO^- : Me(II)	pH	Интегральная интенсивность (отн. ед.) / ширина на половине высоты пиков (м. д.)					
				C_1	C_2	C_3	C_4	$C_{5,6}$	
Alcoflood 254s	–	–	5,8	0,04/0,19	0,96/0,30	0,04/1,05	0,96/0,77	1,00/0,74	
Alcoflood 254s	Cu(II)	2:1	5,1	–	0,96/0,32	–	0,96/0,80	1,00/0,84	
Alcoflood 254s	Co(II)	2:1	5,5	–	0,96/0,65	–	0,96/0,83	1,00/0,78	
Alcoflood 254s	Co(II)	4:1	5,4	–	0,96/0,45	–	0,96/0,82	1,00/0,77	
Alcoflood 254s	Mn(II)	2:1	5,5	–	0,10/н.о. ³	–	0,69/1,52	1,00/1,76	
Alcoflood 254s	Zn(II)	2:1	5,5	0,04/0,19	0,96/0,30	0,04/1,05	0,96/0,77	1,00/0,74	
ГПАИ	–	–	7,5	0,78/0,92	0,22/0,50	0,78/1,30	0,22/1,58	1,00/2,09	
ГПАИ	Cu(II)	80:1	5,0 ¹	–	0,22/0,39	–	0,22/1,41	1,00/0,79	
ГПАИ	Cu(II)	80:1	7,0	0,43/2,70	0,22/0,60	0,43/3,40	0,22/1,61	1,00/2,30	
ГПАИ	Cu(II)	80:1	9,0 ²	0,66/1,50	0,22/0,51	0,66/2,44	0,22/1,88	1,00/2,19	

Примечание. ¹ С добавкой HCl . ² С добавкой NaOH . ³ н.о. – не определяется.

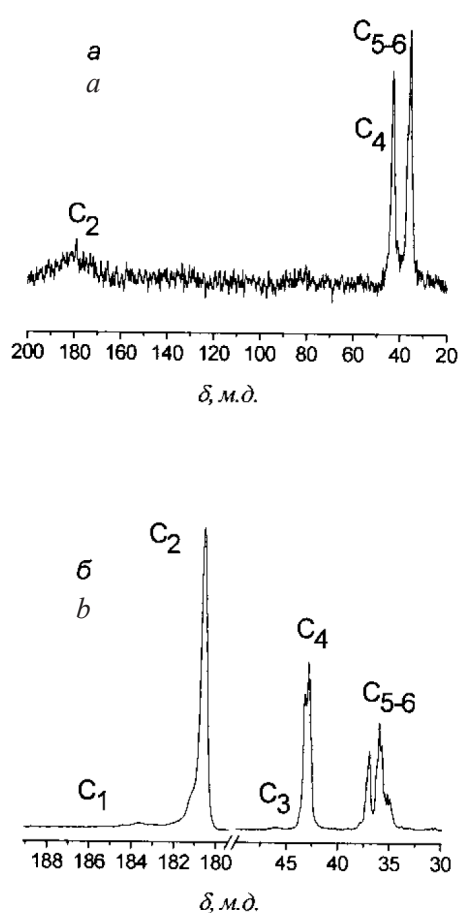


Рис. 4. Спектр ЯМР ^{13}C ММК Mn(II) с Alcoflood 254s (а) и фрагмент спектра ЯМР ^{13}C смеси Alcoflood 254s с сульфатом Zn(II) (б) (растворы в D_2O). Мольное отношение $\text{COO}^-:\text{Me(II)} = 2:1$, где Me = Mn или Zn

Рис. 4. NMR ^{13}C spectrum of molecular metal complex of Mn(II) with Alcoflood 254s (a) and a fragment of NMR ^{13}C spectrum of the mixture of Alcoflood 254s with Zn(II) sulfate (b) (D_2O solutions). Molar ratio $\text{COO}^-:\text{Me(II)} = 2:1$, where Me = Mn or Zn

Cu(II)–водный раствор СП АА с АNa, дополнительно возрастает. В спектре ЯМР ^{13}C раствора смеси ГПАН и соли Cu(II) при pH 7,0 (рис. 5, б), в отличие от спектра раствора смеси Alcoflood 254s с солью Cu(II) (рис. 3, а), сигналы атомов C_1 и C_3 полностью не исчезают, хотя их относительная интегральная интенсивность по сравнению с соответствующими сигналами в спектре исходного ГПАН (рис. 1, б) снижается. При этом относительная интегральная интенсивность сигналов атомов углерода C_2 и C_4 , входящих в состав соответственно амидной и метиновой групп акриламидного звена ГПАН, остается неизменной, как и при формировании ММК Cu(II) с Alcoflood 254s. Это означает, что в состав ММК Cu(II) и ГПАН тоже входит только карбоксилатная функциональная группа, тогда как амидная группа в комплексообразовании не участвует. Присутствие сигналов C_1 и C_3 в спектрах ММК Cu(II) и ГПАН является следствием того, что из-за низкого содержания ионов Cu(II) в исходном растворе не все карбоксилатные группы СП участвуют в формировании ММК.

Концентрацию карбоксилатных групп в растворе ГПАН можно снизить путем превращения части этих групп в карбоксильные, что реализуется при подкислении раствора. Однако вследствие подавления гидролиза хлорида Cu(II) равновесие реакции в растворе смещается в сторону катиона Cu^{2+} ,

Таким образом, метод спектроскопии ЯМР ^{13}C в принципе позволяет определять качественный состав ММК СП АА с АNa и парамагнитных ионов микроэлементов. Однако при сильном парамагнетизме целесообразно использовать композиции с низкой концентрацией ионов металлов и групп и увеличивать мольное отношение $\text{COO}^-:\text{Me(II)}$ в исходной смеси.

Добавление иона Zn(II) в раствор СП не привело к каким либо существенным изменениям в спектре ЯМР ^{13}C (рис. 1, а и рис. 4, б), что связано с его диамагнитными свойствами (конфигурация иона d^{10}).

В защитно-стимулирующих составах в качестве полимерного пленкообразующего компонента используется ГПАН. В макромолекулах исследованного образца ГПАН концентрация карбоксилатных групп значительно выше, чем в макромолекулах Alcoflood 254s (78 и 4 мол. % соответственно). В связи с этим представлялось необходимым выяснить на примере иона Cu(II) и ГПАН, как это скажется на установлении качественного состава ММК методом спектроскопии ЯМР ^{13}C .

Фрагменты спектров ЯМР ^{13}C ММК Cu(II) с ГПАН приведены на рис. 5. Ввиду высокого содержания карбоксилатных групп в ГПАН сохранять то же мольное отношение $\text{COO}^-:\text{Cu(II)}$, которое применялось при формировании ММК Cu(II) и Alcoflood 254s, а именно 2 : 1, было невозможно, поскольку содержание Cu(II) в ММК оказалось бы настолько большим, что могло привести к таким же нежелательным изменениям в спектре ЯМР ^{13}C , как и при получении ММК сильно парамагнитного иона Mn(II) (рис. 4, а). Поэтому при получении ММК мольное отношение $\text{COO}^-:\text{Cu(II)}$ было выбрано равным 80:1.

Величина pH исходного раствора ГПАН, составляющая 7,5, при добавлении ионов Cu(II) снижается незначительно (до 7,0). Уменьшение pH происходит вследствие гидролиза хлорида Cu(II), который приводит к образованию ионов CuOH^+ . В результате концентрация ионов Cu(II) в растворе снижается, а следовательно, и без того высокое фактическое мольное отношение $\text{COO}^-:\text{Cu(II)}$, от которого зависит эффективность комплексообразования в системе хлорид

а не CuOH^+ , в результате чего концентрация ионов Cu(II) в кислом растворе становится более высокой, чем при $\text{pH } 7,0$. Тем не менее при определенных значениях pH можно достичь такого соотношения мольных концентраций $\text{COO}^-:\text{Cu(II)}$, которые при относительно низком содержании ионов Cu(II) в растворе, не снижающем информативность спектров ЯМР ^{13}C в отношении качественного состава ММК, обеспечат вхождение в его состав всех присутствующих в растворе карбоксилатных групп ГПАН. Такая ситуация реализуется, в частности, при $\text{pH } 5,0$. На рис. 5, а и в табл. 2. видно, что в спектре ЯМР ^{13}C сигналы C_1 и C_3 исчезают полностью при сохранении относительной интегральной интенсивности сигналов C_2 и C_4 . Наблюдаемые в спектре изменения не могут быть связаны со взаимодействием карбоксилатной группы с катионом водорода, который, в отличие от атомарного водорода, является диамагнитным.

При значении pH раствора, равном 9 (рис. 5, в), гидролиз хлорида Cu(II) усиливается. Фактически при таких высоких значениях pH медь существует в виде Cu(OH)_2 [24]. В результате концентрация ионов Cu(II) в растворе снижается, а мольное отношение $\text{COO}^-:\text{Cu(II)}$ возрастает. Именно поэтому относительные интегральные интенсивности сигналов C_1 и C_3 в спектре ЯМР ^{13}C ММК Cu(II) и ГПАН при $\text{pH } 9$ оказываются более высокими, чем при $\text{pH } 7$, а тем более при $\text{pH } 5$, когда сигналы C_1 и C_3 исчезают полностью.

Полученные данные свидетельствуют о том, что метод спектроскопии ЯМР ^{13}C в принципе позволяет определять качественный состав ММК ионов микроэлементов и СП АА с АNa с любым содержанием карбоксилатных групп, при условии изменения соотношения концентраций ионов микроэлементов и СП, а также величины pH раствора. При этом необходимо также учитывать степень парамагнитности иона микроэлемента.

Возможность количественного определения состава ММК СП АА с АNa и парамагнитных ионов микроэлементов ограничена их высокой лабильностью. Предложенный в работе [16] простой метод определения количественного состава ММК на основе СП АА с АNa, основанный на сравнении величин экспериментально определенной и ожидаемой для ММК различного состава интегральной интенсивности сигнала атомов углерода карбоксилатной группы СП, справедлив только для инертных комплексов, в частности ММК Cr(III) и СП АА с АNa. ММК ионов микроэлементов, качественный состав которых может быть достоверно установлен методом спектроскопии ЯМР ^{13}C (медь, кобальт), относятся к лабильным, для которых полный обмен внутрисферными лигандами при комнатной температуре и концентрации раствора 0,1 М происходит быстрее чем за 1 мин [25].

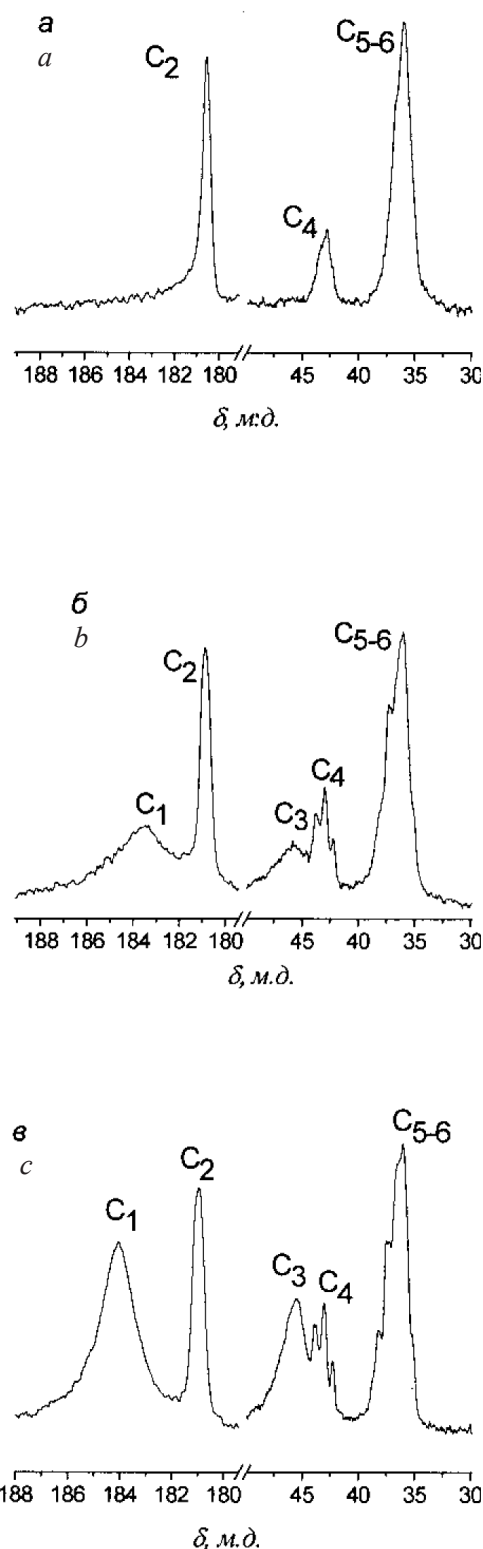


Рис. 5. Фрагменты спектров ЯМР ^{13}C ММК Cu(II) с ГПАН при $\text{pH } 5,0$ (а); $7,0$ (б) и $9,0$ (в). Мольное отношение $\text{COO}^-:\text{Cu(II)} = 80:1$

Рис. 5. Fragments of NMR ^{13}C spectra of Cu(II) molecular metal complexes with alkaline (poly)acrylonitrile hydrolyzate (D_2O solutions) at $\text{pH } 5,0$ (а); $7,0$ (б) and $9,0$ (с). Molar ratio $\text{COO}^-:\text{Cu(II)} = 80:1$

Лабільнымі являюцца внешнеорбитальныя комплексы іонаў пераходных металоў. Іспользаванне знешніх d -арбіталей для гібрыдызацыі пры комплексоабразаванні характэрна для нізкоспіновых іонаў з канфігурацыяй d^9 , в том числе для іонаў Cu(II) , а такжэ для высокоспіновых комплексаў іонаў з канфігурацыямі ад d^5 (у актаэдрічных комплексаў ад d^4) да d^8 , в том числе для іонаў Co(II) і Mn(II) [25]. За время записи спектра ЯМР ^{13}C происходит многократный обмен между присутствующими в системе лигандами (карбоксилатными группами СП, молекулами воды, сульфат-ионами и др.). В результате получается ЯМР спектр, содержащий сигналы атомов углерода, которые относятся к комплексам различного состава. Состав этих комплексов многократно меняется за время записи спектра, что не позволяет определить их стехиометрию.

Выводы. Установлено, что метод спектроскопии ЯМР ^{13}C позволяет определить, какие именно функциональные группы сополимеров акриламида и акрилата натрия (карбоксилатные или амидные) входят в состав макромолекулярных комплексов, которые формируются в водных растворах указанных сополимеров и парамагнитных ионов микроэлементов. Обнаружено, что функцию лигандов в макромолекулярных комплексах Cu(II) и Co(II) выполняют карбоксилатные функциональные группы сополимеров, тогда как амидные группы в комплексообразовании не участвуют. Показано, что при определении качественного состава макромолекулярных комплексов методом спектроскопии ЯМР ^{13}C условия проведения эксперимента (в первую очередь отношение концентраций функциональных групп сополимера, участвующих в комплексообразовании, и ионов металлов) необходимо подбирать с учетом величины парамагнитности иона микроэлемента. Выявлено, что высокая лабильность комплексов Cu(II) , Co(II) , Mn(II) препятствует установлению их количественного состава методом ЯМР ^{13}C .

Список использованных источников

1. 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.
2. Бектуров, Е. А. Полимерные комплексы и катализаторы / Е. А. Бектуров, Л. А. Бимендина, С. Кудайбергенов. – Алмата: Наука 1982. – 192 с.
3. Synthesis and characterisation of a polyacrylamide–polyacrylic acid copolymer hydrogel for environmental analysis of Cu and Cd / W. Li [et al.] // *React. Funct. Polym.* – 2002. – Vol. 52. – P. 31–41.
4. Synthesis, characterization, and polychelatoric properties of poly(acrylic acid-co-acrylamide) / B. L. Rivas [et al.] // *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* – 1997. – Vol. 35. – P. 2461–2467.
5. Xie, J. Absorbency and adsorption of poly(acrylic acid-co-acrylamide) hydrogel / J. Xie, X. Liu, J. Liang // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2007. – Vol. 106. – P. 1606–1613.
6. The preparation and characterization of poly(acrylic acid-co-methacrylamide) gel and its use in the non-competitive heavy metal removal / S. Cavus [et al.] // *Polym. Advan. Technol.* – 2009. – Vol. 20, N 3. – P. 165–172.
7. Lockhart, T. P. Chemical properties of chromium / polyacrylamide gels / T. P. Lockhart // *SPE Adv. Tech. Ser.* – 1994. – Vol. 2, N 2. – P. 199–205.
8. Crosslinking reaction of polyacrylamide with chromium (III) / M. Han [et al.] // *Polym. Bull.* – 1995. – Vol. 35, N 1–2. – P. 109–113.
9. Polyacrylamide in agriculture and environmental land management / R. E. Sojka [et al.] // *Adv. Agron.* – 2007. – Vol. 92. – P. 75–162.
10. Гелеобразование в водных растворах функционализированных полиакриламидов / Л. П. Круль [и др.] // *Материалы. Технологии. Инструменты.* – 2011. – Т. 16, № 3. – С. 85–89.
11. Фомина, Е. К. Фазовое состояние водных растворов сополимеров акриламида с акрилатом натрия в присутствии ионов меди, цинка и марганца / Е. К. Фомина, Л. П. Круль, Е. В. Гринюк // *Журн. прикл. химии.* – 2015. – Т. 88, № 9. – С. 1359–1363.
12. 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.
13. 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.
14. Hiraoki, T. ^{13}C paramagnetic shift of Co(II) –poly(d-glutamic acid) complex / T. Hiraoki, M. Kaneko, K. Hikichi // *Polym. J.* – 1979. – Vol. 11, N 7. – P. 591–593.
15. Hiraoki, T. ^{13}C and water proton-nuclear magnetic relaxation of Cu(II) –poly(d-glutamic acid) complex in aqueous solution / T. Hiraoki, M. Kaneko, K. Hikichi // *Polym. J.* – 1979. – Vol. 11, N 5. – P. 397–403.
16. Исследование механизма взаимодействия карбоксилированного полиакриламида с ацетатом хрома (III) методом спектроскопии ЯМР ^{13}C / Л. П. Круль [и др.] // *Журн. общ. химии.* – 2013. – Т. 83, вып. 11. – С. 1829–1834.
17. Шахно, О. В. Определение состава макромолекулярных металлокомплексов в полиэлектролитных гидрогелях на основе функционализированных полиакриламидов, сшитых ацетатом хрома (III) / О. В. Шахно, Е. В. Гринюк, Л. П. Круль // *Докл. НАН Беларуси.* – 2013. – Т. 57, № 3. – С. 63–69.
18. Metal polymer complexes based on functionalized polyacrylamide / L. P. Krul [et al.] // *Advances in plastics technology – APT '13*. Editor: A. Pajak. Institute for Engineering of Polymer Materials and Dyes, Paint and Plastics Department, Gliwice, Poland. – 2013. – P. 79–88.
19. Полимеры синтетические водорастворимые «ВПИ-3»: ТУРБ 00280198.024–99 : дата введения в действие 01.02.1999. – 1999. – 13 с.

20. SNF Floerger : chemistry : flocculants. – Mode of access: <http://www.snf-group.com/en/chemistry/flocculants> – Date of access: 23.02.2016.
21. Влияние концентрации едкого натра на химический состав гидролизата нитрона Д / Круль Л. П. [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 1999. – № 4. – С. 95–97.
22. Исследование структуры продуктов щелочного гидролиза полиакрилонитрильного волокна нитрон Д методом спектроскопии ЯМР / Л. П. Круль [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2003. – Т. 76, вып. 7. – С. 1006–1008.
23. Cookson, D. J. Optimal conditions for obtaining quantitative ¹³C NMR data / D. J. Cookson, B. E. Smith // J. Magn. Reson. – 1984. – Vol. 57, N 2. – P. 355–368.
24. Yokoi, H. Interaction modes between heavy metal ions and water-soluble polymers. 2. Spectroscopic and magnetic reexamination of the aqueous solutions of cupric ions and poly(acrylic acid) / H. Yokoi, S. Kawata, M. Iwaizumi // J. Amer. Chem. Soc. – 1986. – Vol. 108, N 12. – P. 3361–3365.
25. Химия координационных соединений: учеб. пособие / Н. А. Костромина, В. Н. Кумок, Н. А. Скорик; под ред. Н. А. Костроминой. – М.: Высш. шк., 1990. – 432 с.

References

1. Wöhrle, D. and Pomogailo, A. D. (2003) Metal Complexes and Metals in Macromolecules: Synthesis, Structure and Properties, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, DE
2. Bekturov, E. A., Bimendina, L. A. and Kudaibergenov, S. (1982) Polimernye komplekсы i katalizatory [Polymer complexes and catalysts], Nauka, Alma-Ata, KZ
3. Li, W., Zhao, H., Teasdale, P. R., John, R. and Zhang, S. (2002) «Synthesis and characterisation of a polyacrylamide–polyacrylic acid copolymer hydrogel for environmental analysis of Cu and Cd», *Reactive & Functional Polymers*, vol. 52, pp. 31–41.
4. Rivas, B. L., Pooley, S. A., Soto, M. and Geckeler, K. E. (1997) «Synthesis, characterization, and polychelation properties of poly (acrylic acid-co-acrylamide)», *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 35, no. 12, pp. 2461–2467.
5. Xie, J., Liu, X. and Liang, J. (2007) «Absorbency and adsorption of poly(acrylic acid-co-acrylamide) hydrogel», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 106, no. 3, pp. 1606–1613.
6. Çavuş S., Gürdağ G., Sözgen Başkan K. and Gürkaynak M. A. (2009) «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*, vol. 20, no. 3, pp. 165–172.
7. Lockhart, T. P. (1994) «Chemical properties of chromium / polyacrylamide gels», *SPE Advanced Technology Series*, vol. 2, no. 2, pp. 199–205.
8. Han, M., Shi, L., Ye, M. and Ma, J. (1995) «Crosslinking reaction of polyacrylamide with chromium (III)», *Polymer Bulletin*, vol. 35, no. 1–2, pp. 109–113.
9. Sojka, R. E., Bjorneberg, D. L., Entry, J. A., Lentz, R. D. and Orts, W. J. (2007) «Polyacrylamide in agriculture and environmental land management», *Advances in Agronomy*, vol. 92, pp. 75–162.
10. Brazhnikova, L. Yu., Grinyuk, E. V., Danilovich, T. G., Krul', L. P., Polikarpov, A. P., Fomina, E. K., Yakimenko, O. V. and Yakimtsova, L. B. (2011) «Gel formation in water solutions of functionalized (poly)acrylamides», *Materialy. Tekhnologii. Instrumenty, [Materials. Technologies. Instruments]*, vol. 16, no. 3, pp. 85–89.
11. Fomina, E. K., Krul', L. P. and Grinyuk, E. V. (2015) «The phase state of aqueous solutions of acrylamide – sodium acrylate copolymers in the presence of copper, zinc and manganese ions», *Zhurnal prikladnoi khimii [Journal of Applied Chemistry]*, vol. 88, no. 9, pp. 1359–1363.
12. Fomina, E. K., Krul', L. P., Grinyuk, E. V. and Yakimenko, O. V. (2014) «Effect of ions Cu²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺ on the water absorption of polyelectrolyte hydrogels based on polyacrylonitrile fiber hydrolyzate», *Zhurnal prikladnoi khimii [Journal of Applied Chemistry]*, vol. 87, no. 9, pp. 1345–1350.
13. Francois, J., Heitz, C. and Mestdagh, M. (1997) «Spectroscopic study (U. V.-visible and electron paramagnetic resonance) of the interactions between synthetic polycarboxylates and copper ions», *Polymer*, vol. 38, no. 21, pp. 5321–5332.
14. Hiraoki, T., Kaneko, M. and Hikichi, K. (1979) «¹³C paramagnetic shift of Co(II)–poly(d-glutamic acid) complex», *Polymer Journal*, vol. 11, no. 7, pp. 591–593.
15. Hiraoki, T., Kaneko, M. and Hikichi, K. (1979) «¹³C and water proton-nuclear magnetic relaxation of Cu(II)-poly(d-glutamic acid) complex in aqueous solution», *Polymer Journal*, vol. 11, no. 5, pp. 397–403.
16. Krul', L. P., Shakhno, O. V., Grinyuk, E. V., Skakovskii, E. D., Tychinskaya, L. Yu., Gospodarev, D. A. and Makarevich, A. V. (2013) «The study of interaction mechanism of carboxylated polyacrylamide with chromium (III) acetate by ¹³C NMR spectroscopy», *Zhurnal obshchei khimii [Journal of General Chemistry]*, vol. 83, no. 11, pp. 1829–1834.
17. Shakhno, O. V., Grinyuk, E. V. and Krul', L. P. (2013) «Determination of macromolecular metal complexes in polyelectrolyte hydrogels based on functionalized polyacrylamides crosslinked by chromium (III) acetate», *Doklady NAN Belarusi [Transactions of the National Academy of Sciences of Belarus]*, vol. 57, no. 3, pp. 63–69.
18. Krul', L. P., Butovskaya, G. V., Grinyuk, E. V., Kostyuk, N. N. and Shakhno, A. V. (2013) «Metal polymer complexes based on functionalized polyacrylamide», in Pajak, A. (ed.) *Advances in plastics technology – APT '13*, Paint and Plastics Department, Gliwice, Poland, pp. 79–88.
19. (1999) TU RB 00280198.024–99: Polimery sinteticheskie vodorastvorimye «VRP-3» [Synthetic water soluble polymers “VRP-3”], BY
20. «SNF Floerger : chemistry : flocculants», available at: <http://www.snf-group.com/en/chemistry/flocculants>, (Accessed 23.02.2016)
21. Krul', L. P., Yakimtsova, L. B., Nareiko, E. I., Brazhnikov, M. M. and Matusевич, Yu. I. (1999) «Effect of sodium hydroxide concentration on the chemical composition of nitron D hydrolyzate», *Vesti NAN Belarusi. Seryya khimichnykh navuk [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series]*, no. 4, pp. 95–97.

22. Krul' L. P., Nareiko E. I., Krakodeev D. V., Grinyuk E. V., Rybak A. S., Skakovskii E. D. and Tychinskaya L.Yu. (2003) «Structure investigation of alkaline hydrolysis products of polyacrylonitrile fiber Nitron D by NMR spectroscopy», *Zhurnal prikladnoi khimii* [Journal of Applied Chemistry], vol. 76, no. 6, pp. 1006–1008.

23. Cookson, D. J. and Smith, B. E. (1984) «Optimal conditions for obtaining quantitative ^{13}C NMR data», *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 57, no. 2, pp. 355–368.

24. Yokoi, H., Kawata, S. and Iwaizumi, M. (1986) «Interaction modes between heavy metal ions and water-soluble polymers. 2. Spectroscopic and magnetic reexamination of the aqueous solutions of cupric ions and poly(acrylic acid)», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 108, no. 12, pp. 3361–3365.

25. Kostromina, N. A., Kumok, V. N. and Skorik, N. A. (1990) *Khimiya koordinatsionnykh soedinenii: Uchebnoe posobie dlya khim. fak. un-tov i khim.-tekhnol. spets. Vuzov* [Chemistry of coordination compounds: A handbook for chemistry and chemical engineering university students], in Kostromina, N. A. (ed.), *Vyshshaya shkola*, Moscow, RU

Информация об авторах

Фомина Елена Константиновна – ст. науч. сотрудник. Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: famina@bsu.by.

Круль Леонид Петрович – д-р хим. наук, проф., зав. кафедрой химии высокомолекулярных соединений. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krul@bsu.by.

Бутовская Галина Васильевна – канд. хим. наук, доцент, вед. науч. сотрудник. Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: galina_butovskaya@mail.ru.

Гринюк Евгений Валерьевич – канд. хим. наук, доцент. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: grinyuk@tut.by.

Шахно Олег Викторович – науч. сотрудник. Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shahno1990@mail.ru.

Скаковский Евгений Доминикович – канд. хим. наук, доцент, зав. лаб. физ.-хим. методов исследований. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by.

Тычинская Людмила Юльевна – канд. хим. наук, доцент, вед. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by.

Для цитирования

Определение состава макромолекулярных комплексов микроэлементов с сополимером акриламида и акрилата натрия методом спектроскопии ЯМР ^{13}C / Е. К. Фомина [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2016. – № 4. – С. 80–90.

Information about the authors

Fomina Elena Konstantinovna – Senior Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems (Leningradskaya str., 14, 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: famina@bsu.by.

Krul Leonid Petrovich – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department of macromolecular chemistry. Belarusian State University (Leningradskaya str., 14, 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krul@bsu.by.

Butovskaya Galina Vasil'evna – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Senior Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems (Leningradskaya str., 14, 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: galina_butovskaya@mail.ru.

Grinyuk Evgeny Valer'evich – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor. Belarusian State University (Leningradskaya str., 14, 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grinyuk@tut.by.

Shahno Oleg Victorovich – Senior Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems (Leningradskaya str., 14, 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shahno1990@mail.ru.

Skakovsky Evgeny Dominikovich – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (Surganova str., 13, 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by.

Tychinskaya Luydmila Uyl'evna – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Senior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (Surganova str., 13, 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by.

For citation

Fomina E. K., Krul L. P., Butovskaya G. V., Grinyuk E. V., Shahno O. V., Skakovsky E. D., Tychinskaya L. Y. 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, no. 4, pp. 80–90.