

МОДЕЛЮВАННЯ ВЗАЄМОДІЇ ІОНІВ МЕТАЛІВ З ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ГРУПАМИ ГУМУСОВИХ КИСЛОТ У ПРИСУТНОСТІ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ

Дніпропетровський національний університет
analyt@ff.dsu.dp.ua

Спектрофотометричним методом досліджено вплив фізіологічно-активного полімеру – полівінілпіролідону на комплексоутворення в системі органічний реагент – іон металу як моделі взаємодії функціональних груп гумусових кислот з іонами металів у присутності полімеру. Установлено, що введення полімеру в розчини органічних реагентів з іонами металів приводить до комплексоутворення при значеннях рН, близьких до нейтральних. При цьому спостерігається збільшення кількості приєднаних молекул органічних реагентів до іону металу.

Ключові слова: комплексоутворення, полівінілпіролідон, іон металу, органічний реагент, гумусові кислоти.

F. A. Chmilenko, O. V. Mikulenko, T. S. Chmilenko
Dnipropetrovsk National University

SIMULATION OF METAL IONS' INTERACTION WITH FUNCTIONAL GROUPS OF HUMIC ACIDS AT THE PRESENCE OF POLYVINYLPIROLIDONE

The influence of physiologically active polymer – polyvinylpyrrolidone on complex formation in a system of organic reagent – ion of metal as a biological model of interaction of functional groups of humic acids with ions of metals at the presence of polymer is investigated with the help of spectrophotometry. It was established, that introduction of polymer into solutions of organic reagents with ions of metals results in a complex formation at values of pH close to neutral, increase of number of affixed molecules of organic reagents to an ion of metal is observed.

Key words: complex formation, polyvinylpyrrolidone, ion of metal, organic reagent, humic acids.

Полівінілпіролідон (далі – *ПВПД*) є синтетична макромолекула та фізіологічно-активний полімер, один із найбільш близьких синтетичних аналогів транспортного білка плазми – сироваткового альбуміну (Валуев і др., 1984). Використання *ПВПД* у сільському господарстві обумовлено можливістю пролонгації дії лікарських препаратів, мікроелементів, переведення в розчин важкорозчинних речовин. *ПВПД* є складова частина добрив та кормів худоби (Сидельковская, 1970).

На основі *ПВПД* розроблені фізіологічно-активні композиції, що мають бактерицидну, гербіцидну та фунгіцидну дію: запропоновані препарати, що містять відповідний пестицид, *ПВПД* або полісахариди, а також $Na_5P_3O_{10}$ (пат. ФРГ, 1983); гербіцидний препарат, що переміщується базипітально та забезпечує переміщення і фітотоксичність препарату. Як склад для переміщення використовували суміш *ПВПД* з 2-хлоретилфосфоновою кислотою (пат. США, 1984). Запропоновані гранульовані добрива та тверді лікарські форми, що містять живильні речовини для рослин, як сполучна речовина – *ПВПД*, пластифікатор, а також деякі домішки (пат. ФРГ, 1984; пат. Германия, 1998). Досліджена можливість застосування *ПВПД* як протравлювача насіння різних сільськогосподарських культур, а також у складі дефолюючих систем для пом'якшення дії препаратів на рослини. Створено полімерні системи на основі *ПВПД* та його сополімерів, що використовуються як регулятори росту, розвитку та стійкості рослин до хвороб (Рашидова, 1987). Завдяки цьому виникає питання впливу *ПВПД* на властивості та поведінку металів у ґрунті, а також їхнього зв'язування з гумусовими кислотами.

Вивчення реакцій комплексоутворення із застосуванням органічних реагентів і металів, що мають біологічну активність, дозволяє створювати фізіологічно-активні композиції з регульованими властивостями: терміном дії препарату, часом його виведення, токсичністю (Платэ, 1986). Знання закономірностей поведінки функціональних груп *ПВПД* у реакціях з барвниками, лікарськими препаратами та іншими речовинами дозволяє регулювати його реакційну здатність і в реакціях комплексоутворення з іонами металів з метою одержання фізіологічно-активних препаратів спрямованої дії. У випадку утворення

порівняно стійкого комплексу полімер може бути використаний для сільськогосподарських потреб, пов'язаних із виведенням металів (Синтез ..., 1990).

Для моделювання взаємодії гумусових кислот з іонами металів у присутності полімеру необхідно знати функціональні групи, що входять до складу кислот. Баланс структурних фрагментів, що складають молекули гумусових кислот чорнозему, є такий (гумінові кислоти і фульвокислоти відповідно, %): амінокислоти (7,7 і 11,2), вуглеводи (29,0 і 27,0), бензолкарбонові кислоти (25,5 і 10,4), феноксикислоти (17,0 і 7,0), аміноцукри (1,9 і 1,9), NH_3 (0,8 і 1,4). У гумінових кислотах ґрунтів визначений такий розподіл вуглецю (у %) за найважливішими фрагментами: аліфатичний С склав 22,5–28,8, вуглеводний – 20,9–22,2, ароматичний – 36,5–44,7, карбонільний – 19,0–25,7. Для фульвокислот цей розподіл виглядав так: аліфатичний С склав 11,7–27,7, вуглеводний – 16,3–55,5, ароматичний – 7,5–27,1, карбонільний – 17,0–30,9 (Орлов, 1990). Завдяки такому розподілу функціональних груп забарвлені органічні реагенти, що містять у своєму складі ароматичний та аліфатичний С, а також О-умісні комплексоутворюючі угруповання (фенольні і карбонільні), були відібрані як моделі функціональних груп гумусових кислот ґрунту.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктом дослідження є реакційна здатність іонів металів об'єднуватись з функціональними групами гумусових кислот, утворюючи хелатні комплекси, а також вивчення поведінки хелатів у присутності полівінілпіролідону.

У роботі використовували такі реагенти: розчини ПВПД вихідної концентрації 10 г/л ($M_{г.ПВПД} = 8,0 \times 10^3$); вихідні 1×10^{-3} М розчини барвників: стильбазо (СБ), бромпірогалолового червоного (БПЧ) та фенілфлуорону (ФФ) марки ч. д. а. (рис. 1), а також стандартні 1×10^{-2} М розчини іонів металів *Cu* (II), *Sn* (II), *Bi* (III), *Mo* (VI), *U* (VI) (Коростелев, 1964). Вихідні розчини готували розчиненням точних наважок препаратів, робочі розчини готували розведенням вихідних. Необхідну кислотність середовища створювали розчинами H_2SO_4 і NaOH . Величину *pH* контролювали скляним електродом марки ЭСЛ-6307 на іономері ЭВ-74.

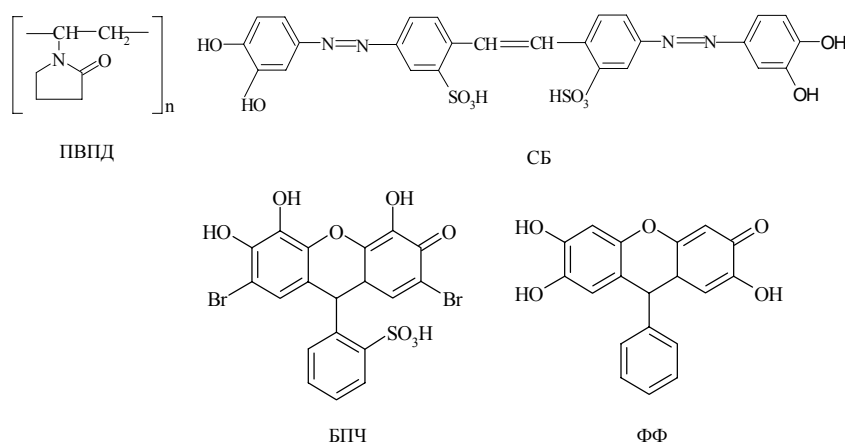


Рис. 1. Хімічна будова барвників, використаних у дослідженні

Взаємодію в системах метал – органічний реагент та метал – органічний реагент – ПВПД досліджували спектрофотометричним методом у видимій області. Склади комплексів визначали методами ізомолярних серій і молярних відносин, складі потрійних комплексів метал – органічний реагент – ПВПД підтверджували методом потрійної діаграми ізомолярних серій. Оптичну густину розчинів реєстрували на спектрофотометрі *Specord M 40* (Німеччина).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Присутність різноманітних функціональних груп обумовлює активну взаємодію гумусових кислот із мінеральними компонентами ґрунтів. Цікавість до взаємодії гумусових речовин з катіонами металів пов'язана перш за все з розчинністю утворених сполук, від якої залежить перерозподіл у ґрунтових профілях та ландшафтах низки мінеральних компонентів. Органо-мінеральні сполуки в ґрунтах можуть бути представлені монодентатними чи полідентатними комплексами. Метали в цих комплексах знаходяться в зовнішній сфері. Імовірно є утворення внутрішньоконкомплексних сполук і багатоядерних комплексів. Взагалі форми сполук, що утворюються, дуже різноманітні, найважливішими з них є взаємодія металу по карбоксильному угрупованню гумусової кислоти з утворенням солі чи хелатів по карбоксильних чи фенольних та карбоксильних угрупованнях (Орлов, 1990).

Проведено систематичне дослідження реакцій комплексоутворення органічних реагентів, що містять металохроми угруповання, з іонами металів у присутності полімеру. Вплив ПВПД на комплексоутворюючі властивості органічних реагентів розглянуто на прикладі азобарвника (стильбазо) і триоксіфлуоронів (бромпірогалоловий червоний та фенілфлуорон). Вибрані органічні реагенти взаємодіють з великим числом елементів у широкому інтервалі концентрацій іонів водню, що дозволяє розглянути вплив кислотності середовища та природи металу на процес комплексоутворення в присутності ПВПД.

Іони купруму (II) зі стильбазо у розчинах з pH 6,0 утворюють зелено-синій комплекс. Максимум оптичної густини поглинання цього комплексу – 656 нм (молярний коефіцієнт поглинання – $4,0 \times 10^4$). Закон Бера виконується при концентрації купруму 9,6–32 мкг/25 мл розчину; купрум і стильбазо входять у комплекс у співвідношенні 1 : 2. Колір комплексу купруму зі стильбазо стійкий 10–40 хвилин (Баширов та ін., 1966; Ахмедлі, Баширов, 1971). З фенілфлуороном іони Cu (II) реагують у нейтральному та слабколужному розчинах з утворенням комплексу Cu (II) : фенілфлуорон = 1 : 1, молярний коефіцієнт поглинання цього комплексу дорівнює $4,3 \times 10^4$ на довжині хвилі 540 нм (Назаренко, 1973).

Іони урану (VI) в інтервалі кислотності 5–7 утворюють з БПЧ забарвлений комплекс, максимум поглинання якого становить 625 нм. Молярний коефіцієнт поглинання комплексу дорівнює $8,0 \times 10^3$, співвідношення метал : реагент складає 1 : 1 (Антонович, 1983). Описано взаємодію U (VI) у виді іонів UO_2^{2+} з фенілфлуороном при $pH > 3$ (Назаренко, 1973). Комплексоутворення проводять в ацетатному буферному розчині ($pH = 5$) з використанням насиченого спиртового розчину фенілфлуорону ($C_{фФ} \sim 2 \times 10^{-4}$ моль/л, $l_{max} = 536$ нм, $\epsilon = 2,0 \times 10^4$).

Іони молібдену (VI) взаємодіють з БПЧ у слабкокислому середовищі ($pH = 3,5$) з утворенням комплексів Mo (VI) : БПЧ. Їх склад – 1 : 1 та 1 : 2 з максимумом поглинання на довжині хвилі 580 нм. Молярний коефіцієнт поглинання цього комплексу дорівнює $8,0 \times 10^3$ (Андреева, 1982).

Іони Sn реагують з фенілфлуороном у кислому середовищі (0,1 М HCl або 0,05 М H_2SO_4) з утворенням комплексу, максимум поглинання якого лежить на довжині хвилі 530 або 500–510 нм відповідно зі співвідношенням метал : ліганд – 1 : 2 (Назаренко, 1973).

Бісмут (III) реагує з фенілфлуороном у кислому середовищі при pH 1,5 з утворенням комплексу. Його максимум поглинання – 540 нм, молярний коефіцієнт поглинання – $2,8 \times 10^4$, співвідношення Bi (III) : фенілфлуорон – 1 : 1 (Назаренко, 1973).

Комплексоутворення є одна з головних властивостей органічних реагентів. ПВПД може утворювати сполуки з низько- та високомолекулярними речовинами за рахунок водневих зв'язків, гідрофобних та інших нековалентних взаємодій (Сидельковская, 1970; Платэ, 1986; Синтез ..., 1990; Исследование ..., 2001).

Відсутність іоногенних груп у ПВПД, а також низькі молярні коефіцієнти поглинання водних розчинів комплексів ПВПД з металами не дозволяють використовувати деякі загальноприйняті методи досліджень комплексоутворення в розчині (спектрофотометричний і потенціометричний) (Синтез ..., 1990), тому спектрофотометрично вивчено вплив ПВПД на комплексоутворення іонів металів із забарвленими органічними реагентами (СБ, БПЧ, ФФ).

Взагалі при введенні поверхнево-активних речовин у систему метал – органічний реагент утворюються інтенсивно забарвлені комплекси; комплексоутворення зрушується в бік більш низьких значень pH , збільшується координаційна ємність металу, відбувається багатоцентрова взаємодія (Некоторые вопросы ..., 1984; Саввин, 1991).

Введення ПВПД у розчини систем метал – органічний реагент приводить до батохромного зсуву максимумів смуг поглинання і збільшення їх інтенсивності (рис. 2, 3, табл. 1), що є характерним для розглянутих реагентів, крім стильбазо. Зміни в спектрах світлопоглинання комплексів металів з органічними реагентами під впливом полімеру пов'язані зі зміною π -електронної структури реагентів. Батохромні зсуви спектрів поглинання спостерігаються при взаємодії по угрупованнях, пов'язаних із системою сполучених зв'язків реагенту. Координація металу по групах барвника і приєднання поверхнево-активних речовин приводить до появи нових хелатних структур, вирівнювання і делокалізації π -зв'язків у системі, що й обумовлює сильний батохромний зсув спектрів світлопоглинання. Гіперхромні ефекти пояснюються лише збільшенням координаційної ємності металу стосовно барвника (Антонович, 1983).

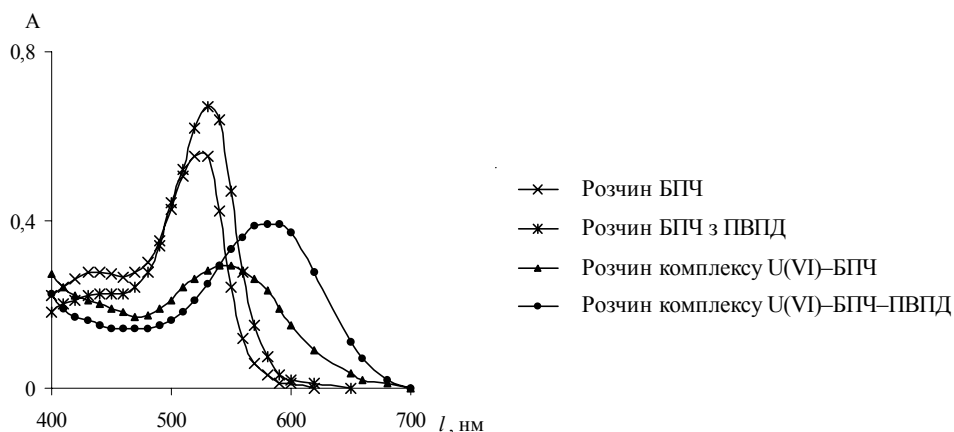


Рис. 2. Спектри поглинання розчинів: БПЧ, БПЧ–ПВПД, $U(VI)$ –БПЧ, $U(VI)$ –БПЧ–ПВПД (концентрація реагентів: $C_{\text{БПЧ}} = 2 \times 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ПВПД}} = 1 \times 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{Me}} = 1 \times 10^{-5}$ моль/л, $pH = 7,5$. БПЧ – бромпірогалоловий червоний; ПВПД – полівінілпіролідон)

Введення полімеру в систему реагент – метал (завдяки зміні гідратації часток) приводить до збільшення чутливості визначення, у деяких випадках – до зниження впливу сторонніх іонів. Дослідження системи метал – органічний реагент – ПВПД показало утворення комплексів зі співвідношенням $Me : R = 1 : (2-6)$ (табл. 1). Посилення гідрофобної взаємодії в присутності ПВПД приводить до послаблення гідролізу іонів металів у середовищі, близькому до нейтрального, і стає можливим приєднання більшого числа молекул барвника в порівнянні з аналогічними реакціями у відсутності полімеру. Крім того, збільшення числа зв'язаних молекул барвника з іоном металу також можна пояснити за рахунок стекінг-взаємодії барвників. Кількість приєднаних молекул ПВПД визначається природою двокомпонентних комплексів. ПВПД може утримуватися в комплексі за рахунок утворення водневих, електростатичних та гідрофобних зв'язків. Утворення водневих зв'язків ПВПД з фенольними групами барвників, імовірно, обумовлює зсув pH взаємодії в лужне середовище.

Були встановлені оптимальні умови утворення трикомпонентних комплексів метал – органічний реагент – ПВПД: довжина хвилі максимуму поглинання (l_{max}), оптимальне значення кислотності для утворення комплексу (pH_{opt}), молярний коефіцієнт поглинання комплексу (ϵ), інтервал обумовлених концентрацій металу (табл. 2). Утворення трикомпонентних комплексів метал – органічний реагент – ПВПД підтверджено замиканням ізохром усередині трикутника складу. Найбільша інтенсивність забарвлення системи відповідає утворенню комплексу визначеного складу.

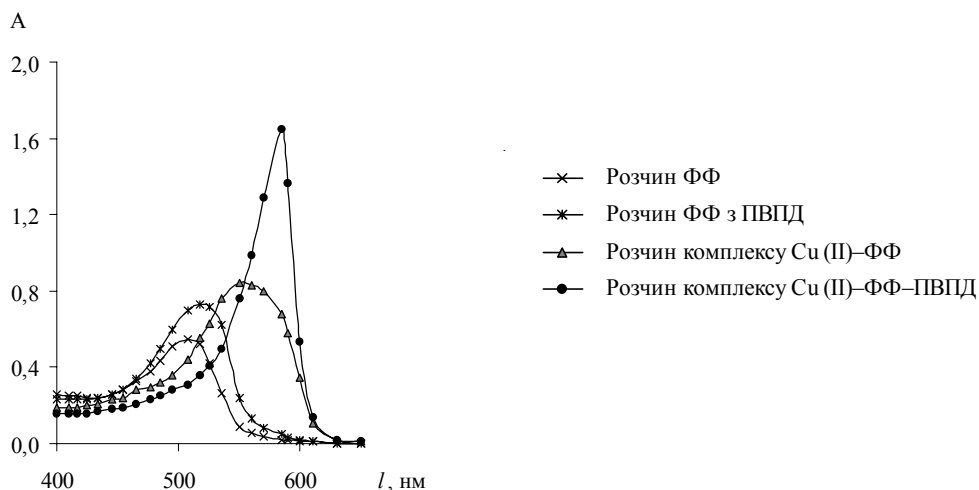


Рис. 3. Спектри поглинання розчинів: ФФ, ФФ–ПВПД, Cu–ФФ, Cu–ФФ–ПВПД. Концентрація реагентів: $C_{\text{ФФ}} = 2 \times 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ПВПД}} = 1 \times 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{Me}} = 1 \times 10^{-5}$ моль/л, $pH = 7,2$. ПВПД – полівінілпіролідон; ФФ – фенілфлуорон

Уведення ПВПД у розчини систем метал – органічний реагент змінює їх хіміко-аналітичні властивості. Для всіх розглянутих систем спостерігається зсув максимуму поглинання розчинів у довгохвильову область, інтервал кислотності взаємодії зміщується в нейтральну область, за рахунок зміни гідратації часток іонів металів у присутності полімеру збільшується співвідношення метал : органічний реагент (табл. 2).

Таблиця 1

Порівняльна характеристика властивостей дво- та трикомпонентних комплексів

Комплекс	λ_{max} , нм	pH	$\epsilon \times 10^{-4}$	Співвідношення Me : R
Cu (II) – СБ ¹	656	6,0	4,0	1 : 1
Cu (II) – СБ – ПВПД	551	7,0	6,1	1 : 3
U (VI) – БПЧ ²	556	7,5	0,6	1 : 1
U (VI) – БПЧ – ПВПД	575	7,5	3,5	1 : 3
Mo (VI) – БПЧ ³	534	4,5	0,5	1 : 2
Mo (VI) – БПЧ – ПВПД	600	4,5	5,0	1 : 6
Sn (II) – ФФ ⁴	510	1,0	–	1 : 2
Sn (II) – ФФ – ПВПД	514	5,5	6,7	1 : 2
Cu (II) – ФФ ⁴	540	8,0	4,3	1 : 1
Cu (II) – ФФ – ПВПД	586	9,0	8,6	1 : 2
Bi (III) – ФФ ⁴	540	1,5	2,8	1 : 1
Bi (III) – ФФ – ПВПД	556	9,0	6,0	1 : 2
U (VI) – ФФ ⁴	536	5,0	2,0	–
U (VI) – ФФ – ПВПД	574	9,0	9,6	1 : 2

Примітка. Індексом позначено двокомпонентні комплекси, що досліджувалися різними авторами: ¹ Ахмедли, Баширов (1971), Баширов и др. (1966); ² Антонович и др. (1983); ³ Андреева и др. (1982); ⁴ Назаренко, Антонович (1973). СБ – стильбазо; ПВПД – полівінілпіролідон; ФФ – фенілфлуорон.

ПВПД сприяє утворенню комплексів при більш низьких концентраціях іонів металів порівняно з двокомпонентними системами метал – органічний реагент.

Таблиця 2

Хіміко-аналітичні характеристики комплексів метал – органічний реагент – ПВПД

Реагент	Метал	λ_{max} , нм	pH	$\epsilon \times 10^4$	Лінійний діапазон концентрацій Me, мкг/мл	Склад Me : R : ПВПД
СБ	Cu (II)	551	7,0	6,0	0,03–0,32	1 : 3 : 1
БПЧ	Mo (VI)	600	4,5	5,0	0,09–1,15	1 : 6 : 3
	U (VI)	575	7,5	3,5	0,14–1,43	1 : 3 : 6
ФФ	Sn (II)	496	4,5	6,7	0,06–0,47	2 : 4 : 1
	Cu (II)	586	9,0	8,6	0,06–0,96	3 : 6 : 1
	Bi (III)	556	9,0	6,0	0,10–1,67	2 : 4 : 1
	U (VI)	574	9,0	9,6	0,24–2,38	2 : 4 : 1

Взаємодію комплексу з макромолекулою можна розглядати як послідовне зв'язування комплексу клубком макромолекули або як взаємодію комплексу з функціональними групами полімеру (Синтез ..., 1990). При цьому можна виділити такі стадії взаємодії полімеру з комплексом органічного реагенту з іонами металів:

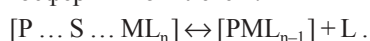
1) взаємна дифузія сольватованих молекул з утворенням асоціатів:



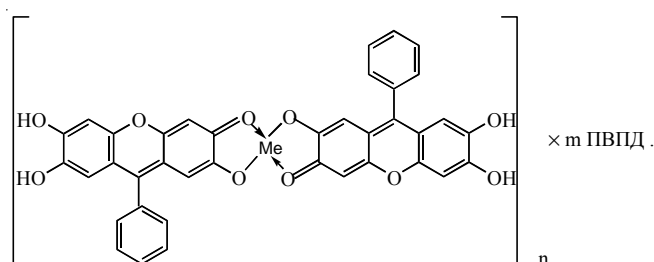
2) утворення зовнішньосферних комплексів:



3) утворення внутрішньосферних комплексів:



З урахуванням даних стехіометрії комплексів, а також оптичних характеристик реагентів і комплексу ймовірніше всього запропонувати для наших умов утворення зовнішньосферних трикомпонентних комплексів метал – органічний реагент – ПВПД. Для фенілфлуорону комплекс має такий вигляд:



ВИСНОВКИ

Показаний вплив фізіологічно-активного полімеру – полівінілпіролідону на комплексоутворення іонів металів з функціональними групами органічних реагентів, що моделює властивості комплексоутворюючих (хелатоутворюючих) груп гумінових кислот ґрунтів. Установлено, що введення полімеру в розчини органічних реагентів з іонами металів приводить до комплексоутворення при значеннях *pH*, близьких до нейтральних; зменшується межа взаємодії металів, спостерігається збільшення кількості приєднаних молекул органічних реагентів до іону металу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- Андреева И. Ю., Лебедева Л. И., Кавелина Г. Л. Определение малых содержаний *Mo* и *W* в виде комплексов с бромпирогалоловым красным и некоторыми ПАВ // Журн. аналит. химии. – 1982. – Т. 37, № 12. – С. 2202-2206.
- Антонович В. П., Манджгаладзе О. В., Новоселова М. М. Применение поверхностно-активных веществ в фотометрических методах анализа. – Тбилиси: Изд-во Тбилис. ун-та, 1983. – 112 с.
- Ахмедли М. К., Баширов Э. А. Спектрофотометрические характеристики соединений меди с некоторыми реагентами и дифференциально-спектрофотометрическое определение ее // Кимја елмэри сер. Азэрб. – 1971. – № 2. – С. 17-23 (РЖХ 1971, 23Г78).
- Баширов Э. А., Ахмедли М. К., Абдулаева Т. Э. Фотометрическое исследование комплекса меди (II) со стильбазо // Кимја елмэри сер. Азэрб. – 1966. – № 1. – С. 29-34 (РЖХ 1967, 5Г63).
- Валуев Л. И., Вакула А. Е., Плате Н. А. Поли-*N*-винилпирролидон как синтетический аналог сывороточного альбумина в процессах комплексообразования // Высокомолекулярные соединения. – 1984. – Т. А, XXVI, № 8. – С. 1700-1705.
- Исследование взаимодействия ПВПД с азокрасителями методом ИК-спектроскопии / Ф. А. Чмиленко, М. В. Харун, В. С. Щетинкин и др. // Вопросы химии и химической технологии. – 2001. – № 2. – С. 26-30.
- Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964. – 399 с.
- Назаренко В. А., Антонович В. П. Триоксифлуороны. – М.: Наука, 1973. – 182 с.
- Некоторые вопросы механизма действия ПАВ в системах органические реагенты – ионы металлов / Р. К. Чернова, С. Н. Штыков, Г. М. Белолищева и др. // Журн. аналит. химии. – 1984. – Т. 39, № 6. – С. 1019-1027.
- Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 325 с.
- Пат. Германия, №19637479. Verfahren zur Herstellung foster pharmazenzfischev Formen // Breitenbach Jorg, Kleinke Andreas. Заявл. 13.09.96, опубл. 19.03.98. МПК 6, А 61 К 9116.
- Пат. США, № 4431437. Bioactant translocation agent // Kliegman Jonathan M., Williams James M. Заявл. 08.01.81, опубл. 14.02.84. МКИ А 01 № 57/00, А 01 № 43/36, НКИ 71/86.
- Пат. ФРГ, № 3210757. Verfahren zur Herstellung von staubarmen leicht dispergierbaren Pflanzenschutzmitteln // Sommer Karl, Heinz Robert, Koob Kuut, Weber Bernhard, Kraft Helmut. Заявл. 24.03.82, опубл. 06.10.83. МКИ А 01 № 25/12, А 01 № 43/36.
- Пат. ФРГ, № 3247918. Düngerstäbchen aus Pflanzennährstoffen und Poly-*N*-Vinylpyrrolidon-(2)-haltigen Polymerisation // Jungbauer Anton, Stoehr Dieter, Berbner Heinz, Leutner Bernd, Purucker Bernhard. Заявл. 24.12.82, опубл. 28.06.84. МКИ С 05 G 3/00.
- Платэ Н. А., Васильев А. Е. Физиологически активные полимеры. – М.: Химия, 1986. – 296 с.
- Рашидова С. Ш., Рубан И. Н. Биологически активные полимерные композиции в семеноведении. – Ташкент: Фантазия, 1987. – 107 с.
- Саввин С. Б., Чернова Р. К., Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества. – М.: Наука, 1991. – 251 с.
- Сидельковская Ф. П. Химия *N*-винилпирролидона и его полимеров. – М.: Наука, 1970. – 110 с.
- Синтез, свойства и применение полимеров на основе *N*-виниллактамов. – Ташкент: Фантазия, 1990. – 231 с.

Надійшла до редколегії 20.10.03