

10

Особенности взаимодействия в водных растворах молекул поливинилпирролидона с ионами цинка и серебра по данным ИК спектроскопии

© Н.А. Волкова¹, С.К. Евстропьев^{1,2,¶}, Н.В. Никоноров¹, К.С. Евстропьев¹

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
190013 Санкт-Петербург, Россия

¶ e-mail: evstropiev@bk.ru

Поступила в редакцию 04.04.2019 г.

В окончательной редакции 04.04.2019 г.

Принята к публикации 11.04.2019 г.

Приведены результаты исследования методом ИК спектроскопии водных растворов, содержащих поливинилпирролидон и нитраты цинка и серебра. Исследования показали, что введение нитратов цинка и серебра в растворы поливинилпирролидона приводит к сдвигу полос поглощения полимера в область меньших волновых чисел. Полученные результаты свидетельствуют о возможности образования комплексов, состоящих из молекул полимера и ионов металлов.

Ключевые слова: ИК спектроскопия, спектр поглощения, поливинилпирролидон, ионы металлов.

DOI: 10.21883/OS.2019.10.48377.128-19

Введение

Поливинилпирролидон (ПВП) является одним из наиболее распространенных растворимых полимеров, применяемых при синтезе и использовании различных наноматериалов в фотонике и медицине [1–6]. Важной особенностью этого полимера является наличие в его структуре пирролидинового цикла (рис. 1), включающего атом азота с неподеленной электронной парой, а также карбонильную группу C=O. Эта структурная особенность ПВП определяет его способность к образованию комплексов с ионами переходных металлов (Co²⁺ [7,8], Ni²⁺ [8,9]) и иода [10], а также к стабилизации наночастиц различного химического состава [1–6,10–18].

Исследование роли различных структурных групп молекул полимера во взаимодействии ПВП с наночастицами являлось предметом многих исследований [2,5,6,17,18].

Разбавленные растворы ПВП, содержащие соли цинка и серебра, часто используются для формирования различных наночастиц или применяются при получении покрытий [11,19–22]. Поэтому изучение структурных особенностей этих растворов является актуальной задачей.

Хорошо известно, что увеличение pH растворов ПВП и солей цинка приводит к образованию гидроксида цинка и последующему формированию коллоидных растворов, содержащих наночастицы ZnO [11,23,24]. Этот процесс представляет собой простой и экономичный метод получения наноразмерных ZnO материалов, имеющих широкое практическое применение в фотонике,

сенсорике, солнечной энергетике и медицине. Исследование изменений структуры компонентов растворов ПВП и солей цинка при увеличении их pH является важным этапом их оптимизации.

Целью настоящей работы являлось исследование методом ИК спектроскопии особенностей взаимодействия в водных растворах молекул ПВП с ионами цинка и серебра.

Материалы и методы

В качестве исходных материалов в работе использовались водные растворы Zn(NO₃)₂ (0.17 М), AgNO₃ (7.1 · 10⁻³ М) и ПВП (3.9 · 10⁻⁵ М). Растворы смешивались в различных соотношениях при комнатной температуре с помощью магнитной мешалки. Химические составы полученных растворов приведены в таблице.

Измерения ИК спектров растворов осуществлялись с помощью фурье-спектрометра Bruker ALPHA.

Экспериментальные результаты и обсуждения

На рис. 2, а приведены ИК спектры водных растворов, содержащих ПВП (кривая 1) и ПВП с добавками нитрата цинка (кривые 2–4). При введении в растворы нитрата цинка наблюдается сильное увеличение поглощения в области 1300–1400 см⁻¹, что обусловлено увеличением содержания в них нитрат-анионов NO₃⁻, характеризующихся полосой поглощения при 1363 см⁻¹ [5].

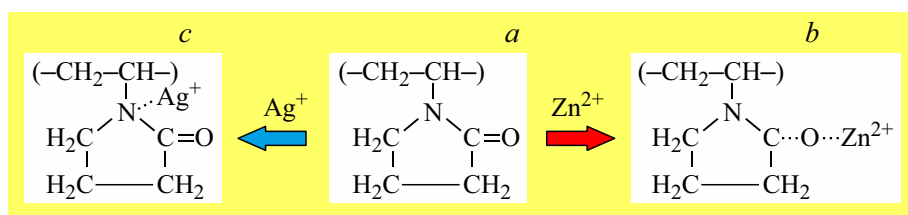


Рис. 1. Структурные формулы ПВП (a) и комплексов ПВП с ионами Zn^{2+} (b) и Ag^+ (c).

Химические составы исследованных растворов

Номер образца	Химический состав растворов, wt.%				
	Вода	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	AgNO_3	ПВП	NH_4OH (10% раствор)
1	95.24	—	—	4.76	—
2	96.62	1.00	—	2.38	—
3	97.32	1.49	—	1.19	—
4	96.20	0.70	—	3.10	—
5	96.36	—	0.03	3.61	—
6	96.82	—	0.04	3.14	—
7	97.50	—	0.06	2.44	—
8	98.68	—	0.09	1.23	—
9	96.53	1.05	0.02	2.40	—
10	97.08	0.46	0.04	2.42	—
11	96.95	0.61	0.03	2.41	—
12	93.23	0.77	—	3.60	2.40
13	93.63	1.02	—	3.02	2.33
14	93.85	1.49	—	2.33	2.33
15	94.15	2.28	—	1.19	2.38

Существенные изменения в ИК спектрах наблюдаются также в области колебаний карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ при $\nu = 1637 \text{ cm}^{-1}$. Добавки нитрата цинка к раствору ПВП приводят к постепенному уменьшению интенсивности этой полосы поглощения и ее сдвигу в область меньших волновых чисел. Увеличение соотношения между концентрациями $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и ПВП в растворах ($[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]/[\text{ПВП}]$) усиливает наблюдаемые изменения в ИК спектрах (рис. 2, a и таблица). Аналогичный характер изменений этой полосы поглощения наблюдался ранее при формировании комплексных соединений ПВП с ионами Co^{2+} [7] и Ni^{2+} [9], а также при образовании композитов ПВП с наночастицами Fe_3O_4 [6], Ag_2Se [2], ZnSe [15] и ZnS [16]. Сдвиг полосы поглощения в область меньших значений волнового числа может быть обусловлен частичным ослаблением связи $\text{C}-\text{O}$ в пирролидоновом цикле ПВП и свидетельствует об образовании связей между молекулами ПВП и ионами Zn^{2+} (рис. 1, b). Наблюдаемый небольшой спектральный сдвиг полосы колебаний $\text{C}=\text{O}$ обусловлен малым содержанием ионов Zn^{2+} в растворах относительно количества пирролидоновых циклов в молекулах ПВП (таблица).

Несколько иной характер изменений в ИК спектрах наблюдается при введении в растворы ПВП небольших количеств нитрата серебра (рис. 2, b). Интенсивность полосы поглощения группы $\text{C}=\text{O}$ уменьшается, но ее

положение сохраняется неизменным. Заметное уменьшение интенсивности полос поглощения наблюдаются в области деформационных колебаний CH_2 , $\text{C}-\text{N}$ и $\text{N}-\text{H}$ ($1420-1480 \text{ cm}^{-1}$) и валентных колебаний $\text{C}-\text{N}$ ($1280-1300 \text{ cm}^{-1}$). Увеличение содержания AgNO_3 в растворах, так же как и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, усиливает изменения в ИК спектрах, хотя характер этих изменений несколько различается при добавках нитратов этих металлов (рис. 2, a, b и таблица).

В [17] было установлено, что сильное взаимодействие атомов азота с маленькими (менее 50 nm) наночастицами серебра, отражающееся в изменениях ИК спектра ПВП, обеспечивает стабилизацию этих наночастиц. Сдвиг полосы поглощения карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ наблюдался в [17] только при взаимодействии молекул ПВП с более крупными (500–1000 nm) частицами серебра. Наблюдаемые в настоящей работе изменения в спектрах ПВП при введении в раствор нитрата серебра подтверждают выводы, сделанные ранее в [17].

Сопоставление спектров растворов ПВП, содержащих $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 2, a) и AgNO_3 (рис. 2, b), показывает существенное их различие в области поглощения анионов NO_3^- ($1360-1390 \text{ cm}^{-1}$). Незначительность изменений в спектрах ПВП при введении в них нитрата серебра связана с относительно низкой концентрацией этого компонента (таблица).

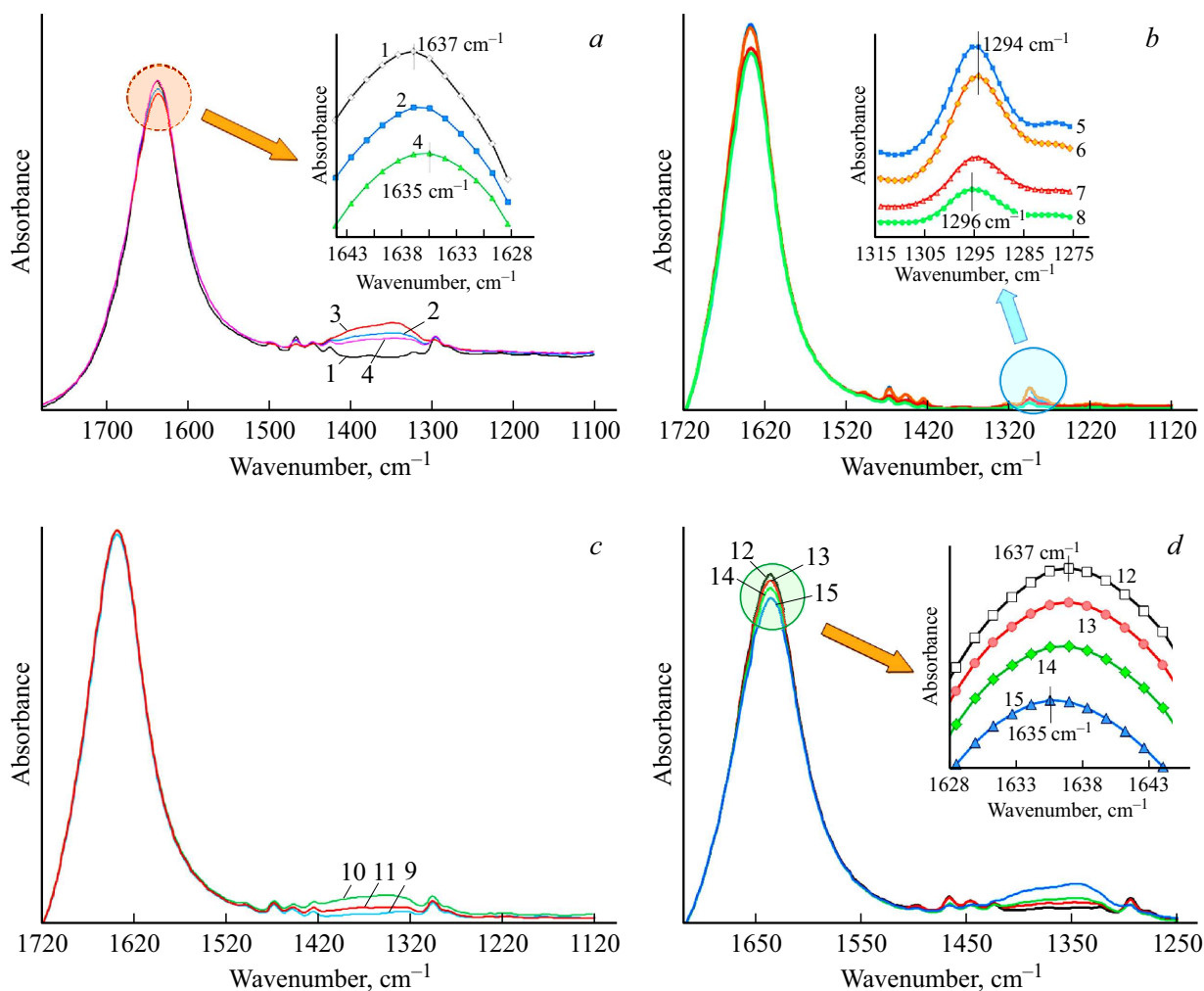


Рис. 2. ИК спектры поглощения растворов ПВП без добавок (1), растворов 2–4 (см. таблицу) с добавками $Zn(NO_3)_2$ (a); растворов 5–8, содержащих $AgNO_3$ (b); растворов 9–11, содержащих различные смеси нитратов цинка и серебра (c) и растворов 12–15, полученных при добавлении небольших количеств раствора NH_4OH к растворам, содержащим ПВП и нитрат цинка (d). Номера кривых на рисунках соответствуют номерам растворов в таблице.

На рис. 2, c представлены ИК спектры растворов ПВП, содержащие различные смеси нитратов цинка и серебра. Увеличение содержания нитрата цинка приводит к увеличению поглощения в области колебаний анионов NO_3^- ($1360\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$), что обусловлено возрастанием концентрации этих ионов в растворах (таблица). Характер изменений в спектрах, наблюдаемых при введении в растворы ПВП смесей нитратов, полностью соответствует закономерностям, описанным выше.

На рис. 2, d представлены ИК спектры растворов, полученных при добавлении небольших количеств раствора NH_4OH к растворам, содержащим ПВП и нитрат цинка. Из сопоставления рис. 2, a и рис. 2, d видно, что эти добавки не изменяют особенности ИК спектров. В растворах с большим содержанием нитрата цинка интенсивность полосы поглощения анионов NO_3^- заметно выше, а полоса поглощения карбонильной группы $C=O$ (1637 cm^{-1}) несколько сдвинута в область меньших

значений волнового числа и имеет заметно меньшую интенсивность.

Выводы

Исследования методом ИК спектроскопии показали, что введение нитратов цинка и серебра в водные растворы ПВП приводит к сдвигу полос поглощения полимера в область меньших волновых чисел. Полученные результаты свидетельствуют о возможности образования комплексов, состоящих из молекул полимера и ионов металлов.

Финансирование работы

Работа была частично (С.К. Евстропьев) поддержана грантом Российского научного фонда № 19-19-00596.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

Список литературы

- [1] Koczur K.M., Mourdikoudis S., Polavarapu L., Skrabalak S.E. // Dalton Transactions. 2015. V. 44. N 41. P. 17883–17905.
- [2] Liu H., Zhang B., Shi H., Tang Y., Jiao K., Fu X. // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. P. 2573–2580.
- [3] Kulagina A.S., Evstrop'ev S.K., Rosanov N.N., Vlasov V.V. // Semiconductors. 2018. V. 52. N 8. P. 997–1003.
- [4] Evstropiev S.K., Kislyakov I.M., Bagrov I.V., Belousova I.M. // Polym. Adv. Technol. 2016. V. 27. P. 314–317. doi 10.1002/pat.3642
- [5] Kan Caixia, Cai Weiping, Li Cuncheng, Zhang Lide // J. Mater. Res. 2005. V. 20. N 5. P. 320–324.
- [6] Zhang Ying, Liu Jing-Ying, Ma Song, Zhang Ya-Jing, Zhao Xiang, Zhang Xiang-Dong, Zhang Zhi-Dong // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2010. V. 21. P. 1205–1210.
- [7] Anasuya K.V., Veeraiah M.K., Prasannakumar S., Hemalatha P., Manju M. // Indian J. Adv. Chem. Sci. 2014. V. 2. P. 12–15.
- [8] Naseri M., Dehzangi A., Kamari H.M., See A., Abedi M., Salasi R., Goli-Kand A.N., Dianat P., Larki F., Abedini A., Hassan J., Far A.K., Majlis B.Y. // Metals. 2016. V. 6. N 8. P. 181.
- [9] Anasuya K.V., Veeraiah M.K., Hemalatha P., Manju M. // IOSR J. Appl. Chem. (IOSR-JAC) e-ISSN: 2278–5736. V. 7. N 8. Ver. I (Aug. 2014). P. 61–66. www.iosrjournals.org.
- [10] Borodko Y., Habas S.E., Koebel M., Yang P., Frei H., Somorjai G.A. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. N 48. P. 23052–23059.
- [11] Guo Lin, Yang Shihe, Yang Chulei, Yu Ping, Wang Jiannong, Ge Weikun, Wong George K.L. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. N 20. P. 2901–2903.
- [12] Wang Hongshui, Qiao Xueliang, Chen Jianguo, Wang Xiaojian, Ding Shiyuan // Mater. Chem. Phys. 2005. V. 94. P. 449–453.
- [13] Евстропьев К.С., Гатчин Ю.А., Евстропьев С.К., Дукельский К.В., Кисляков И.М., Пегасова Н.А., Багров И.В. // Опт. и спектр. 2016. Т. 120. № 3. С. 434–441. Evstrop'ev K.S., Gatchin Yu.A., Evstrop'ev S.K., Dukel'skii K.V., Kislyakov I.M., Pegasova N.A., Bagrov I.V. // Opt. Spectrosc. 2016. V. 120. N 3. P. 415–422. doi 10.7868/S003040341603006
- [14] Евстропьев С.К., Гатчин Ю.А., Евстропьев К.С., Дукельский К.В., Кисляков И.М. // Опт. и спектр. 2015. Т. 119. № 6. С. 71–76. Evstrop'ev S.K., Gatchin Yu.A., Evstrop'ev K.S., Dukel'skii K.V., Kislyakov I.M. // Opt. Spectrosc. 2015. V. 119. N 6. P. 943–947.
- [15] Divyasree M.C., Shiju E., Francis Jaismon, Anusha P.T., Venugopal Rao S., Chandrasekharan K. // Mater. Chem. Phys. 2017. V. 197. P. 208–214.
- [16] Soltani N., Saion E., Erfani M., Rezaee K., Bahmanrokh G., Drummen G.P.C., Bahrami A., Hussein M.Z. // Int. J. Mol. Sci. 2012. V. 13. P. 12412–12427. doi 10.3390/ijms131012412
- [17] Wang Hongshui, Qiao Xueliang, Chen Jianguo, Wang Xiaojian, Ding Shiyuan // Mater. Chem. Phys. 2005. V. 94. P. 449–453.
- [18] Zhang Zongtao, Zhao Bin, Hu Liming // J. Solid State Chem. 1996. V. 121. N 1. P. 105–110. doi 10.1006/jssc.1996.0015
- [19] Истомина О.В., Евстропьев С.К., Колобкова Е.В., Трофимов А.О. // Опт. и спектр. 2018. Т. 124. № 6. С. 742–746. Istomina O.V., Evstropiev S.K., Kolobkova E.V., Trofimov A.O. // Opt. Spectrosc. 2018. V. 124. N 6. P. 774–778.
- [20] Dhanalakshmi A., Amutha C., Lawrence B., Kulathuraan K., Ramadas V., Natarajan B. // Int. J. Current Research. 2013. V. 5. N 11. P. 3408–3413.
- [21] Tachikawa Shingo, Noguchi Atsushi, Tsuge Takeharu, Hara Masahiko, Odawara Osamu, Wada Hiroyuki // Materials. 2011. V. 4. P. 1132–1143. doi 10.3390/ma4061132
- [22] Evstropiev S.K., Gatchin Yu.A., Evstropiev K.S., Romanova E.B. // Opt. Engineering 2016. V. 55. N 4. 047108.
- [23] Gutul T., Rusu E., Condur N., Ursaki V., Goncarencu E., Vlazan P. // Beilstein J. Nanotechnol. 2014. V. 5. P. 402–406. doi 10.3762/bjnano.5.47
- [24] Evstropiev S.K., Vasilyev V.N., Nikonorov N.V., Kolobkova E.V., Volkova N.A., Boltentkov I.A. // Chem. Engineering and Processing: Process Intensification. 2018. V. 134. P. 45–50. doi 10.1016/j.cep.2018.10.020.