

*А. К. ОСПАНОВА¹, В. НЕУДАЧИНА², Н. С. АШИМХАН¹,
Ж. К. КАИРБЕКОВ¹, Ж. Х. ТАШМУХАМБЕТОВА¹, В. В. СОКОЛОВА¹*

⁽¹⁾Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
факультет химии и химической технологии, Алматы, Казахстан,

⁽²⁾Intertech trading corporation, Москва, Россия)

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ В МУЛЬТИСЛОЯХ С КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ МЕТОДОМ РФЭС

Аннотация. Методом мультислойной сборки получены катализаторы на основе полиэлектролитов: полиэтиленимин-полиакриловая кислота, полиэтиленимин-гуминовая кислота с нанесенными в слои полимерных матриц ионов палладия. Исследована каталитическая активность мультислоев в процессе оксигенирования о-ксилола в органической среде в мягких условиях. Методом РФЭС исследована химическая природа ионов палладия на поверхности и внутри бислоев полученных катализаторов.

Ключевые слова: мультислой, ионы палладия, катализатор, каталитическая активность, полиэлектролит.

Тірек сөздер: мультикабат, палладий ионы, катализатор, каталитикалық белсенділік, полиэлектролит

Keywords: multilayer, palladium ions, catalyst, catalytic activity, polyelectrolyte.

Важной прикладной задачей в современной химической технологии является получение катализаторов нового поколения с хорошими физико-химическими характеристиками. Основой таких катализаторов являются активные наночастицы металлов с переменной валентностью, инкорпорированные в полислои полимерных матриц, что повышает эффективность их использования, а также селективность [1-4]. Одним из простых способов создания таких пленок является метод

мультислоистой сборки, так называемый метод LBL [5-9], который позволяет получать ультратонкие пленки заданной толщины и состава из большого количества разнообразных систем. Сборка может проводиться на заряженной поверхности любой геометрии. При этом особый интерес вызывает целенаправленное связывание ионов переходных металлов с функциональными группами полимеров в мультислоях, что дает возможность для получения ультратонких пленок с контролируемой толщиной и поверхностью, обладающих особыми прикладными свойствами. Полученные таким образом гетерогенные катализаторы являются активными и селективными, а также могут быть многократно использованы в нескольких циклах жидкофазного окисления, что крайне важно с экономической и экологической точек зрения. Работы в этом направлении, несомненно, актуальны и имеют очевидную практическую значимость, однако поверхность и природа распределения наночастиц в мультислоях такого типа композитов мало исследованы. Знание этих характеристик необходимо для установления механизма каталитического действия. В данной статье приводятся результаты по исследованию природы распределения металла на поверхности и внутри слоев таких полимерных композитов методом РФЭС.

Методика эксперимента

Объектами исследования были следующие вещества: поли(этиленимин) (ПЭИ; M_w 65 Da), гуминовая кислота (ГК) из бурого угля месторождения Ой-Карагай, Казахстан (суммарное содержание кислых групп – 6,4 мг-экв/г, карбоксильных групп – 2,9 мг-экв/г, фенольных гидроксильных – 3,5 мг-экв/г, карбонильных групп – 1,45 мг-экв/г), поли(акриловая) кислота (ПАК; M_w 450 kDa), соляная кислота, гидроксид натрия, натрия тетрахлоропалладат(II), уксусная кислота фирмы Fluka.

Приготовление катализаторов

Нанесение слоев. Пластины из кремния и стекла погружали в концентрированную серную кислоту на 1 час, затем тщательно промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH. Далее пластины погружали в 0,25 М раствор NaOH, выдерживали в течение 10 мин, промывали обильным количеством воды и высушивали в токе азота. Нанесение мультислоев на поверхность пластин проводили с использованием растворов полиэлектролитов в буфере с концентрацией 0,3 мг/мл. Адсорбционное нанесение слоев поликатиона и полианиона на носитель проводили попеременно, выдерживанием в течение 10 минут в соответствующих растворах. Нанесение каждого слоя проводили с последующей промывкой пластин буферным раствором при том же значении pH. Затем полученные композиты на основе мультислоев, нанесенных на стекло, стабилизировали сшиванием в печи при температуре 125 °С в течение 1 часа. Количество слоев варьировали от 10 до 40.

Инкорпорирование катионов металлов в мультислой сополимера, нанесенного на стекло. Инкорпорирование катионов металлов в мультислой сополимера, нанесенного на стекло, осуществляли погружением образцов в водные растворы соответствующих солей металлов (0,05 моль/л Na_2PdCl_4) с заданными значениями pH (5,0; 8,5) и выдерживали в течение 12 часов. После насыщения мультислоев сополимера ионами металла их промывали растворителем.

Исследование поверхности катализаторов. Поверхность катализаторов была исследована Кристофером Диксом, специалистом по анализу поверхности Thermo Fisher Scientific на спектрометре K-ALPHA по следующей методике:

Образцы закреплялись на стандартный держатель прибора размером 60х60 мм при помощи проводящего углеродного скотча. Для распылительного профилирования использовалась стандартная ионная пушка EX06 с азимутальным вращением держателя.

Для проведения анализа при помощи РФЭС использовался источник монохроматического излучения с размером пятна 400 мкм.

Поскольку образцы обладали плохой проводимостью, для компенсации возникающей подзарядки использовалась стандартная система нейтрализации на основе низкоэнергетических электронов (ок. 0,1 эВ) и ионов.

Результаты и обсуждение

В современных теоретических и прикладных направлениях катализа все чаще применяют полимерметаллические комплексы в качестве катализаторов для окисления насыщенных и ненасыщенных углеводородов, спиртов и алкилбензолов, где в качестве окислителей используют кислород, перекись водорода, алкилгидропероксиды и другие окислители [10-12].

Известно, что силикаты (стекло) обладают механической прочностью и устойчивы к истиранию, что и делает возможным использование их в качестве носителя полимерметаллической активной фазы. Ионы Cu(II) , Ni(II) , Fe(III) , Pd(II) , Pt(IV) образуют полимерметаллические комплексы с полиэлектролитами и обладают каталитической активностью в реакциях окисления алкилароматических, парафиновых углеводородов и восстановления угля. Ранее нами были исследованы процессы взаимодействия ионов каталитически активных металлов с полиэлектролитами различной химической природы и установлены оптимальные условия получения мультислоев с каталитической активностью [13]. Особый интерес представляет установление форм нахождения ионов металлов на поверхности таких мультислоев и их распределение внутри пленок. Одним из перспективных современных методов исследования природы поверхностей является метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, который позволяет определять химическую природу не только ионов на поверхности твердой фазы, но и их распределения внутри композитных материалов, какими являются многослойные полимерные матрицы.

В связи с этим, представлялось возможным разработать полимерные композиции в виде многослойных материалов с участием полиэлектролитов и ионов активных металлов, в частности ионов палладия. Механизм инкорпорирования ионов металлов в пленки ПЭИ-ГК, ПЭИ-ПАК, закрепленные на стекле, представлен на примере системы Pd(II) /ПЭИ-ПАК в виде следующей схемы (рисунок 1).

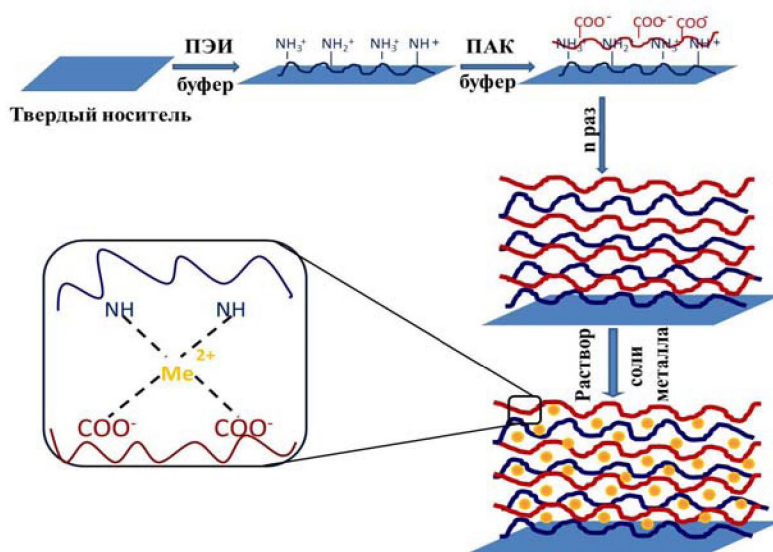


Рисунок 1 – Схема инкорпорирования катионов металла в мультислой сополимера, нанесенного на стекло

Для этого методом мультислойной сборки были получены пленки с десятью, двадцатью, тридцатью и сорока слоями полиэлектролитов: ПЭИ и гуминовой кислоты, ПЭИ и ПАК, содержащие в своем составе ионы каталитически активных металлов. Основные физико-химические характеристики пленок, такие как толщина, шероховатость были изучены ранее и представлены в работе [13]. Как показали результаты этих исследований, наиболее активными были пленки на основе ПЭИ и ПАК, приготовленные нанесением при $\text{pH} = 8,5$ и $\text{pH} = 5,0$ и толщиной из сорока бислоев. Предварительные исследования каталитической активности таких металлосодержащих полимерных композитов в реакции жидкофазного окисления о-ксилола показали хорошие результаты. Наибольшую активность проявили образцы, обогащенные преимущественно ПЭИ ($\text{pH} = 8,5$).

Были исследованы системы $\text{Pd}^{2+}/(\text{ПЭИ-ПАК})$ и $\text{Pd}^{2+}/(\text{ПЭИ-ГК})$, закрепленные на стекле, как катализаторы окисления о-ксилола в органической среде в мягких условиях. Изучено влияние

массы катализатора, концентрации реагента, температуры (в интервале 333–348 К), парциального давления кислорода на процесс окисления в манометрической установке при атмосферном давлении. Определены оптимальные условия проведения процесса. Для процесса окисления о-ксилола с использованием композитного катализатора $\text{Pd}^{2+}/(\text{ПЭИ-ПАК})_n$ были определены оптимальная температура ($T = 348\text{ К}$) и масса навески катализатора ($m_{\text{кат.}} = 0,5\text{ г}$). Установлено, что с увеличением исходного количества о-ксилола соответственно возрастает поглощение системой кислорода. Показано, что наибольшей каталитической активностью и возможностью неоднократного повторного использования обладает 40-слойный катализатор, для которого максимум скорости или активности $W_{\text{O}_2} = 2,6 \cdot 10^5\text{ моль/л} \cdot \text{с}$. Повторное использование катализатора сопровождается постепенным снижением его активности.

Согласно данным ИКС-анализа в составе катализатора обнаружены полосы поглощения характерные для 1,2-замещенных производных ароматических углеводородов, С-Н групп ароматического кольца, пероксидных О-О и С-О-О групп, альдегидной группы С=О, связанной с ароматическим кольцом, а также метильных групп при ароматическом кольце (таблица 1). Проведенный анализ позволил предположить, что продуктами реакции окисления о-ксилола в жидкой фазе с использованием катализатора $\text{Pd}^{2+}/(\text{ПЭИ-ПАК})_{40}/\text{стекло}$ при $T = 348\text{ К}$ и $P = 1\text{ атм.}$ являются гидропероксид о-ксилола и толуиловый альдегид. Уравнение реакции можно представить в виде:



Устойчивость слоев сополимера ПЭИ-ПАК к вымыванию с поверхности стекла была показана ранее в работе [13].

Таблица 1 – ИК-спектры катализата жидкофазного окисления о-ксилола на катализаторе $\text{Pd}^{2+}/(\text{ПЭИ-ПАК})_{40}/\text{стекло}$ в оптимальном режиме ($T = 348\text{ К}$, $P = 1\text{ атм.}$)

Группа связи	Интенсивность полос поглощения	Интервалы полос поглощения, см^{-1}
$(-\text{CH})_{\text{ар}}$	$\nu_{\text{сл}}$	3066,4
(C_6H_6)	$\nu_{\text{пер.}}$	1600; 1501,9
1,2-замещенные $(-\text{CH})_{\text{ар}}$	$\delta_{\text{с}}$	748,2
$(\text{O}-\text{O})_{\text{st}}$	$\nu_{\text{сл}}$	930,2
$(\text{C}-\text{O}-\text{O})_{\text{st}}$	$\nu_{\text{сл}}$	1122,5
$(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{сл}}$	2720,0; 1678,6; 1637,0
$(-\text{CH}_3)_{\text{ар}}$	$\nu_{\text{с}}$	2952,0; 2863,0; 1444,7; 1423,9; 1377,2

Продуктами реакции окисления о-ксилола на катализаторе $\text{Pd}^{2+}/(\text{ПЭИ-ГК})_{40}/\text{стекло}$ возможно также являются гидропероксид о-ксилола и толуиловый альдегид, о чем свидетельствуют данные ИКС-анализа (таблица 2). Не исключена возможность частичного вымывания ГК с поверхности стекла, о чем свидетельствует изменение окраски композитного катализатора и небольшое снижение активности при его повторном применении.

Таблица 2 – ИК-спектры катализата жидкофазного окисления о-ксилола на катализаторе $\text{Pd}^{2+}/(\text{ПЭИ-ГК})_{40}/\text{стекло}$ в оптимальном режиме ($T = 348\text{ К}$, $P = 1\text{ атм.}$)

Группа связи	Интенсивность полос поглощения	Интервалы полос поглощения, см^{-1}
$(-\text{CH})_{\text{ар}}$	$\nu_{\text{сл}}$	3066,4
(C_6H_6)	$\nu_{\text{пер.}}$	1616,3; 1449,9
1,2-замещенные $(-\text{CH})_{\text{ар}}$	$\delta_{\text{с}}$	758,6
$(\text{C}-\text{OH})$	$\delta_{\text{с}}$	1496,7; 1387,6; 1250
$(\text{C}-\text{O})_{\text{st}}$	$\nu_{\text{с}}$	1496,7; 1387,6; 1250
$(\text{O}-\text{O})_{\text{st}}$	$\nu_{\text{сл}}$	914,6
$(\text{C}-\text{O}-\text{O})_{\text{st}}$	$\nu_{\text{сл}}$	1117,3; 1044,5
$(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{сл}}$	2720,0; 1735,8; 1678,6
$(-\text{CH}_3)_{\text{ар}}$	$\nu_{\text{с}}$	2936,5; 2884,5; 1496,7; 1449,9; 1387,6

Так как распределение активного металла в слоях сополимера является неравномерным, а его форма нахождения и природа могут существенно влиять на активность, представляло интерес изучение поверхности исследуемых композитных катализаторов. Знание этих вопросов позволит правильно судить о механизме действия такого типа катализатора, а также целенаправленно создавать катализаторы с хорошими характеристиками. В связи с этим возникает необходимость более подробного исследования и анализа поверхности мультислоев. С этой целью нами была использована рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. На рисунке 2 представлен спектр РФЭС для системы (ПЭИ-ГК)₄₀ и данные элементного анализа. Результаты элементного анализа указывают на содержание палладия (II) в мультислойном катализаторе порядка 3,41 %.

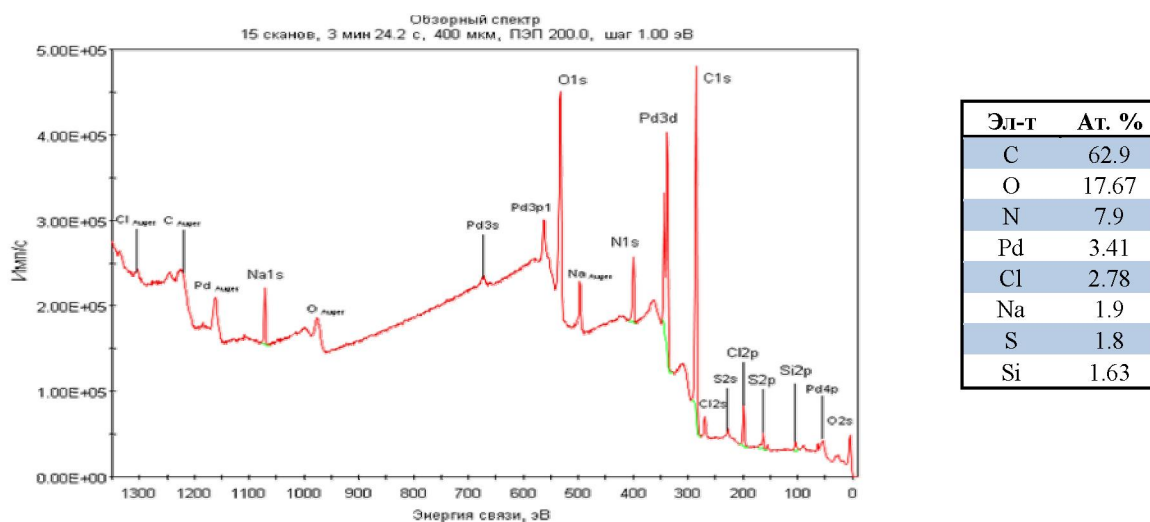


Рисунок 2 – Спектр РФС мультислойного катализатора (ПЭИ-ГК)₄₀

Более интересную информацию видно из анализа спектра РФЭС, указывающего на качественное содержание элементов в мультислоях полученного катализатора. Это прежде всего атомы компонентов, участвующих в мультисборке катализатора: углерод, кислород, азот, хлор-ионы, а также материалов подложки: ионы натрия, кремния, серы.

Из результатов РФС анализа видно, что ионы палладия, адсорбированные в мультислоях, имеют разную химическую природу, об этом особенно отчетливо свидетельствуют данные спектрального анализа форм нахождения ионов палладия и углерода, подробно представленные на рисунке 3.

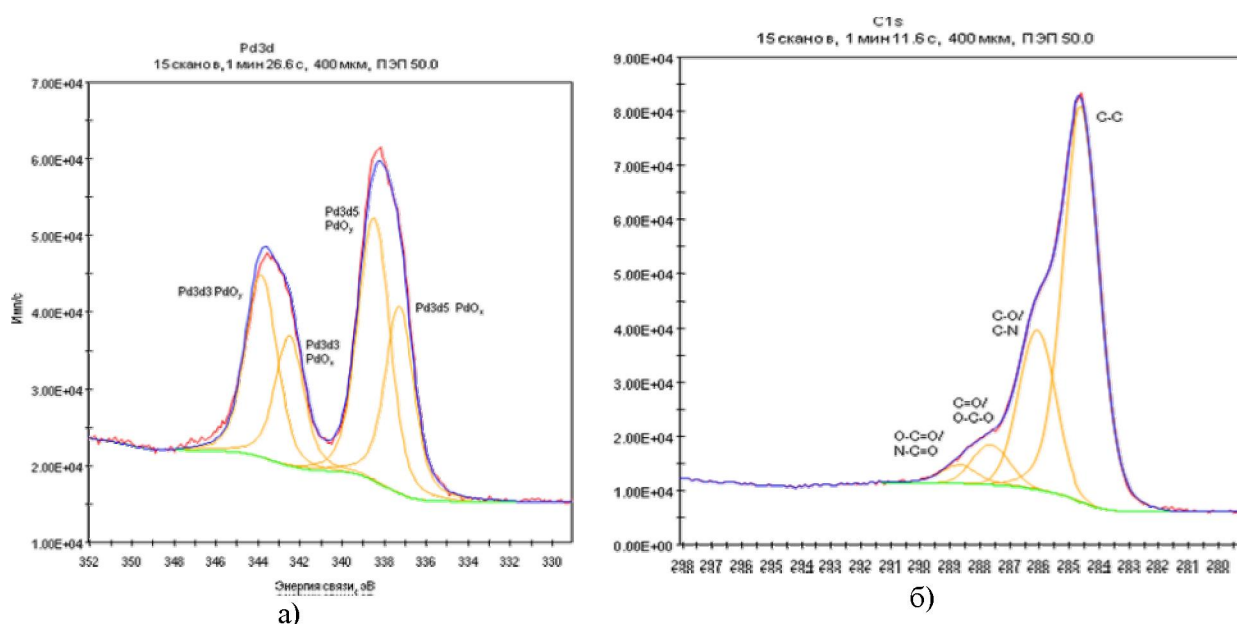


Рисунок 3 – Спектры РФС для ионов палладия (а) и углерода(б)

В полученном мультислойном катализаторе, вероятнее всего, природа ионов палладия разная, так как спектр (а) однозначно указывает на то что, природа химической связи этих ионов с реагентами полислоев может существенно отличаться. На это указывает неадекватное химическое состояние в спектре ионов палладия $\text{Pd } 3d^3$ в связи PdO_y и $\text{Pd}3d^3$ в связи PdO_x . Кроме того, кислородное окружение у атома палладия характеризуется $\text{Pd } 3d^5$ в связи PdO_y и $\text{Pd } 3d^5$ в связи PdO_x . Такое различие можно было бы ожидать, так как в составе гуминовых кислот содержатся наряду с ионами карбоксильных групп, еще и фенольные группы, которые могут потенциально конкурировать в процессах комплексообразования с ионами палладия. Кроме того, из литературы [14] известно, что многие ионы металлов при взаимодействии с гуминовыми кислотами образуют координационные связи, как с кислородом карбоксильных групп, так и с фенольными группами. Метод РФС только однозначно этот факт подтвердил. Анализ спектра (б) указывает на химическое состояние различных по своей природе химических связей атомов углерода в полимерных слоях. Это связи N-C=O , O-C=O , O-C-O , C=O , C-N- , C-O , C-C . Более подробную характеристику химического состояния ионов палладия в мультислоях можно увидеть из фрагмента общего спектра РФС на рисунке 4.

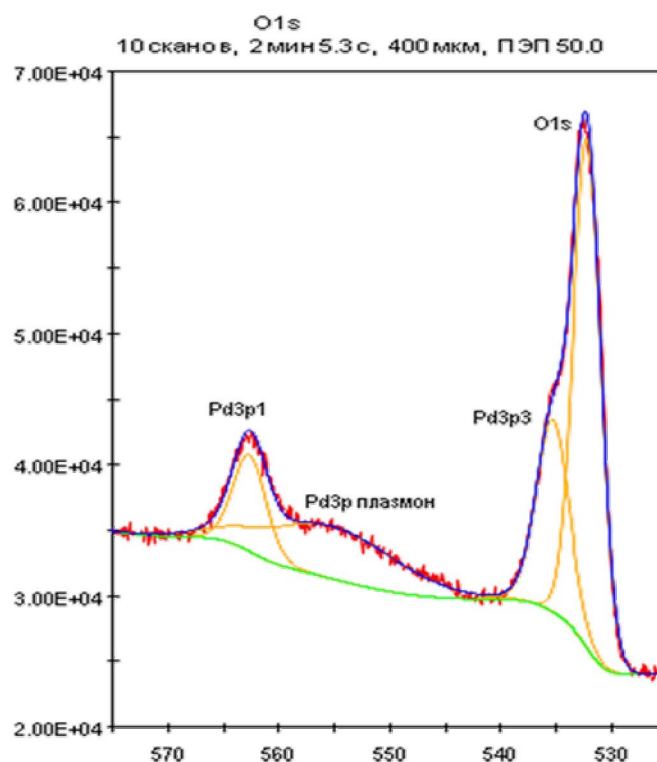


Рисунок 4 – Спектр РФС отдельного фрагмента химического состояния ионов палладия в мультислоях ПЭИ-ГК

В спектре РФС отдельного фрагмента для связи Pd-O имеются сигналы, характеризующие участие $\text{Pd } 3p^1$, $\text{Pd } 3p^3$ и атома кислорода $\text{O } 1s$ в образовании связей Pd-O . Такое химическое состояние ионов палладия в мультислоях указывает, скорее всего, на то, что адсорбированные ионы палладия участвуют в образовании координационных связей с полиэлектролитами, составляющими мультислой.

Аналогичные исследования были проведены с мультислоями, в которых в качестве полимерных матриц были использованы полиакриловая кислота и полиэтиленимин, с нанесенными на их поверхность ионами палладия, при различных значениях pH (рисунок 5).

Спектры системы $\text{Pd}/(\text{ПЭИ-ПАК})/\text{стекло}$ при разных значениях pH содержат качественную картину химического состояния элементов в мультислоях и количественно характеризуют их содержание. Из элементного анализа видно, что при $\text{pH} = 5$ содержание палладия больше, чем при $\text{pH} = 8,5$. Как и следовало ожидать, конкурентные взаимодействия ионов металлов с макромолекулами различной природы и/или с различной плотностью зарядов в ПЭМС будет очень сильно

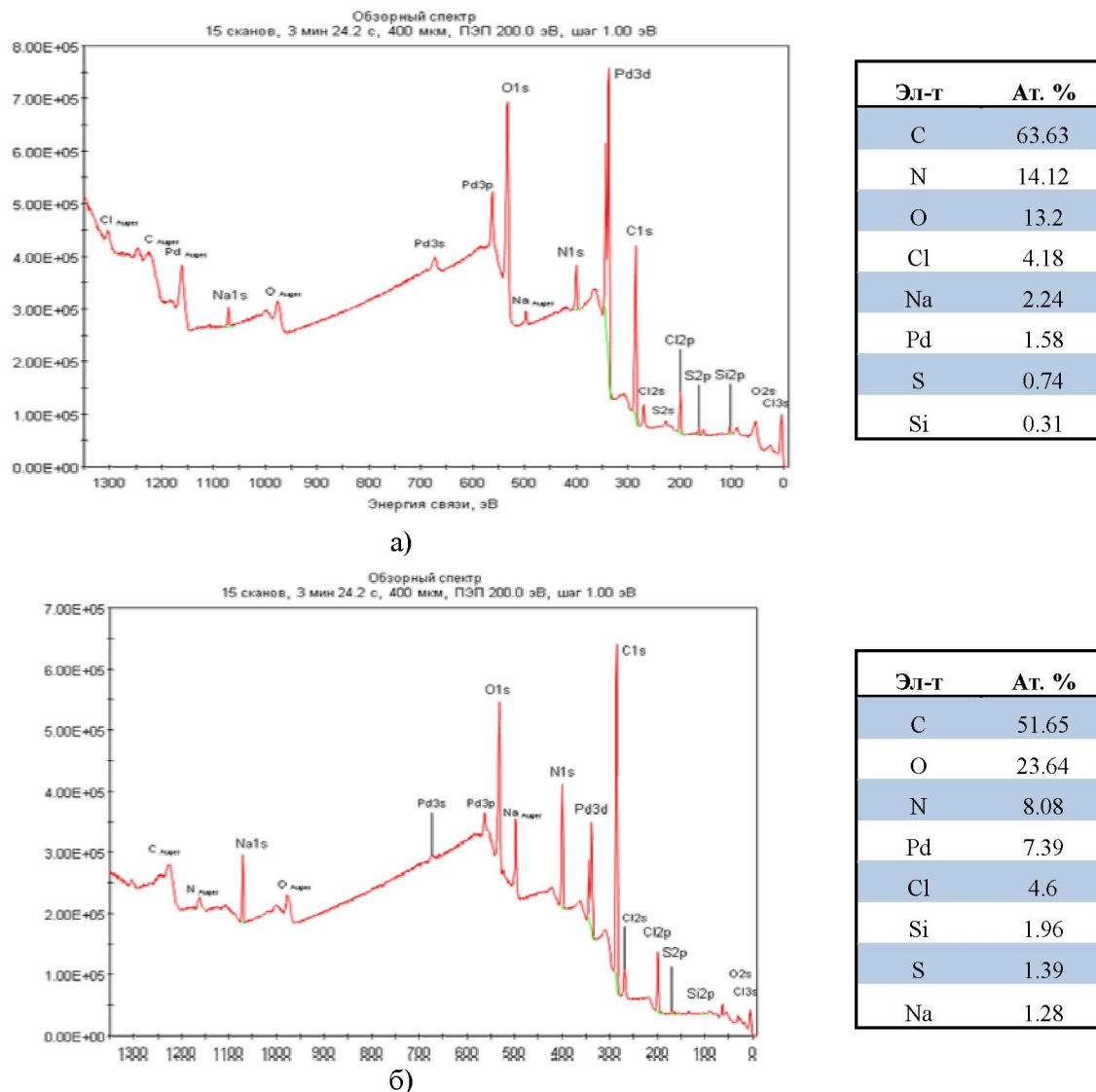


Рисунок 5 – Спектры РФС для систем Pd/(ПЭИ-ПАК)/стекло: (а) – pH=8,5; (б) – pH=5

зависеть от pH среды. Пленка ПЭИ/ПАК, нанесенная при pH = 5,0, содержит больше сегментов поликислоты и сравнительно большее количество свободных (не связанных с аминогруппой) карбоксильных групп в «петлистой» конформации поликислоты, чем аминогрупп ПЭИ [13].

В этом случае катионы металлов связываются предпочтительнее с карбоксильными группами [15, 16]. При pH = 8,5 полиакриловая кислота находится в полностью ионизированной форме и образует сильно сшитые и не доступные для связывания с Me^{2+} тонкие слои, в то время как ПЭИ будет иметь относительно небольшую плотность заряда и наносится толстыми слоями с «петлистой» конформацией, с содержанием свободных аминогрупп, способных координировать катионы металлов [13]. Надо отметить, что полиэтиленимин в этих условиях, как комплексобразующий лиганд более слабый, чем полиакриловая кислота и содержание ионов палладия при pH 8,5 будет меньше на поверхности мультислоев, чем при pH 5. При нейтральном pH оба полимера образуют тонкие высоко сшитые слои и пленку и, естественно, будут иметь наименьшее количество ионов палладия.

Из результатов спектров фрагментов РФЭС, касающихся химического состояния ионов палладия в мультислоях систем ПЭИ-ПАК видно, что их формы нахождения отличаются от химического состояния палладия в системе ПЭИ-ГК. На спектрах отчетливо прослеживается наличие $Pd\ 3d^3$ в PdO_x и $Pd\ 3d^5$ в PdO_2 , а также $Pd\ 3d^5$ в связи PdO_x и $Pd\ 3d^5$ в PdO_2 , рисунок 6, а. Сравнение спектров химического состояния ионов палладия в системах ПЭИ/-ГК и ПЭИ-ПАК подтверждает это предположение (рисунок 6, б).

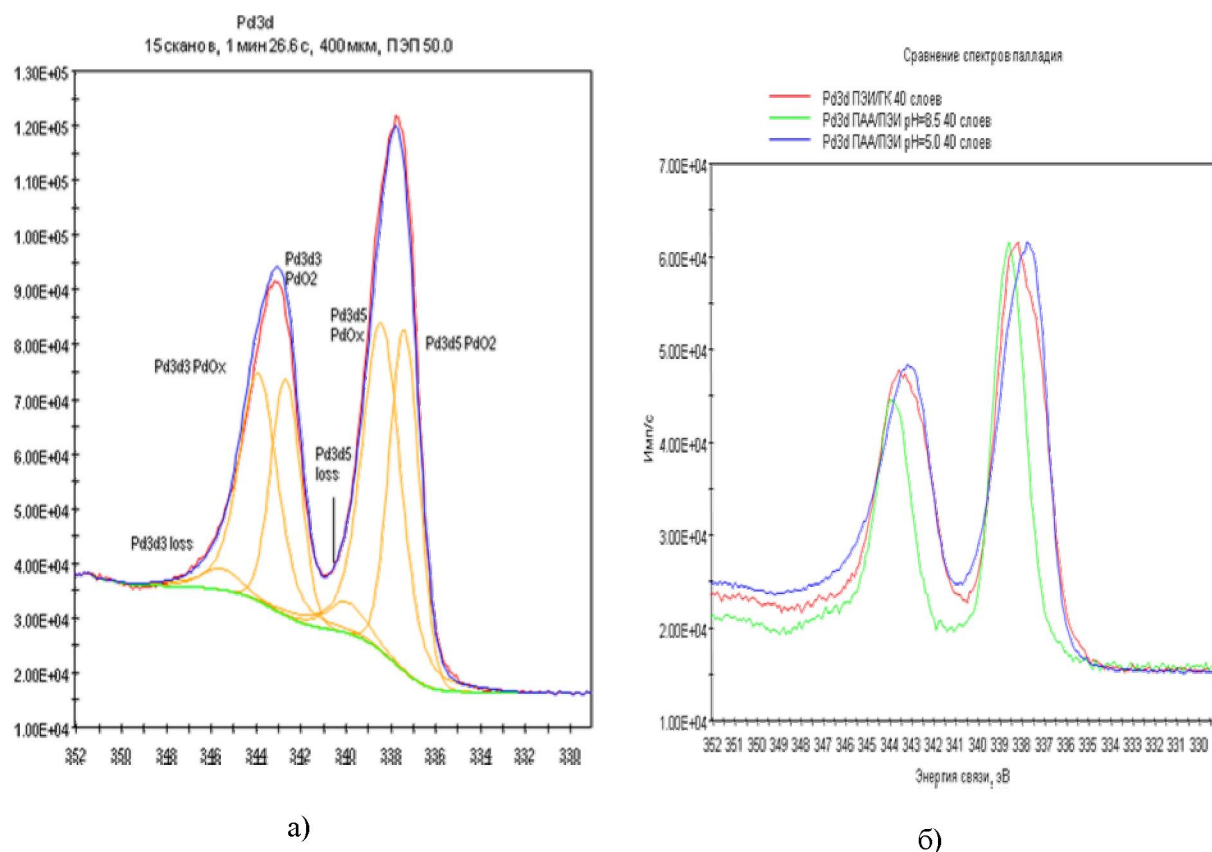


Рисунок 6 – Спектры фрагментов РФЭС, относящиеся к химическому состоянию ионов палладия в мультислоях, для систем Pd/(ПЭИ-ПАК)/стекло при pH=8,5 (а) и сравнительный спектр общего состояния ионов палладия в мультислоях (б)

Для образца ПЭИ-ПАК pH = 8.5 состояние палладия отлично от двух других образцов. В образце ПЭИ-ГК и ПЭИ-ПАК pH = 5.0 присутствует не менее двух различных состояний атомов палладия. Из этого следует, что как комплексообразователь палладий может вступать с функциональными группами реагентов полислоев по донорно-акцепторному механизму, но не исключено и образование электростатических и водородных связей с полиэлектролитами. Поэтому химическое состояние ионов палладия в мультислоях и на поверхности может быть разным.

Одним из важных вопросов при анализе многослойных пленок является изучение поверхностного распределения ионов металлов в мультислоях. Особенно это важно при объяснении каталитической активности такого типа катализаторов. В связи с этим методом РФС была сделана попытка исследования распределения ионов палладия в синтезированных мультислоях. Был получен профиль концентраций для определения изменения концентрации элементов по толщине. Для получения равномерного дна кратера травления использовалось азимутальное вращение. Травление проводилось в моноатомном режиме при энергии 500 эВ. Для получения данных использовался режим «мгновенного снимка» и 128-канальный детектор спектрометра. Общая тенденция этих исследований показала рисунок 7, а,б что во всех образцах по мере движения вглубь значительно снижается концентрация палладия и углерода. Во всех образцах под поверхностной пленкой полимера/комплексов присутствует стекло (оксиды кремния, натрия, кальция).

Как показывают спектры РФС профиля концентраций химических элементов в пленках, во всех случаях максимальная концентрация ионов палладия сосредоточена на поверхности мультислоев и при перемещении в сторону подложки концентрация этих ионов убывает, как и концентрация атомов азота и хлора. Это указывает на то, что с уменьшением слоев полимерных матриц уменьшается и содержание ионов палладия в бислоях пленок. Концентрация атомов кремния и кислорода (материал подложки) естественно растет при переходе от максимального слоя к поверхности носителя.

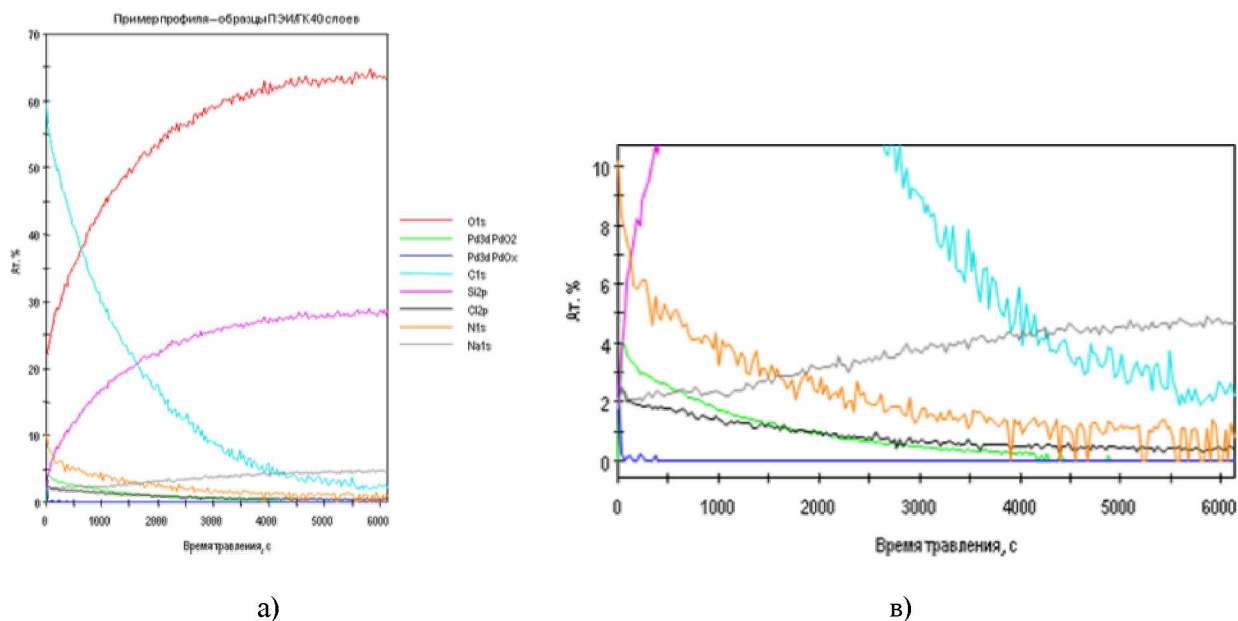


Рисунок 7 – Спектры РФЭС профиля концентраций элементов в сорокаслойных мультислоях Pd- ПЭИ-ГК(а) и Pd- ПЭИ-ПАК(в)

Использование метода Анализа основных компонентов (Principal Component Analysis, PCA) позволило установить, что концентрация различных видов атомов палладия с увеличением глубины уменьшается в спектрах по-разному. Скорость уменьшения концентрации палладия аналогична скорости уменьшения концентрации хлора. Следовательно, можно предположить, что некоторая часть ионов хлора связана с ионами палладия. Для образца Pd/(ПЭИ-ПАК)₄₀/стекло (pH = 5.0) сигнал углерода снижается быстрее всего, это дает возможность предположить, что образец имеет наименьшую толщину полимерного покрытия. Для образца Pd/(ПЭИ-ПАК)₄₀/стекло (pH = 8.5) сигнал углерода снижается медленнее всего, следовательно, можно предположить, что толщина полимерного покрытия для этого образца максимальна.

Таким образом, изучение и анализ поверхности мультислоев полученных катализаторов однозначно указывают на то, что химическая природа ионов палладия внутри и на поверхности бислоев разная. Внутри слоев ионы палладия координационно связаны с функциональными группами полиэлектролитов, составляющие бислои, а на поверхности мультислоев, вероятно, металл координирует с активными центрами верхнего слоя и с ионами хлора, которые заполняют свободные лигандные места у иона палладия в соответствии с его координационным числом. Каталитическими свойствами обладают, вероятно, разные формы палладия в разной степени, но конкретизировать какая форма ионов палладия обладает более выраженными свойствами сказать трудно.

Авторы выражают особую признательность компании INTERTECH TRADING CORPORATION за оказанную помощь при анализе поверхности мультислойных катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Wang Y., Lee J.-K. Recyclable nanosize Pd catalyst generated in the multilayer polyelectrolyte films on the magnetic nanoparticlecore // Mol. Catal. – 2007. – Vol. 263. – P. 163-168.
- 2 McNamara C. A., Dixon M. J., Bradley M. Recoverable catalysts and reagents using recyclable polystyrene-based supports // Chem. Reviews. – 2002. – Vol. 102. – P. 275-300.
- 3 Benaglia M., Puglisi A., Cozzi F. Polymer supported organic catalysts // Chem. Rev. – 2003. – Vol. 103. – P. 3401-3429.
- 4 Fraile J. M., Mayoral J. A., Royo A. J., Salvador R. V., Altava B., Luis S. V., Burguete M. I. Supported chiral aminoalcohols and diols functionalized with aluminium and titanium as catalysts of Diels Alder reaction // Tetrahedron. – 1996. – Vol. 52. – P. 9853-9862.
- 5 Tieke B., Toutianoush A., Jin, W. Selective transport of ions and molecules across layer-by-layer assembled membranes of polyelectrolytes, p-sulfonato-calix[n]arenes and Prussian Blue-type complex salts // Adv. Colloid Interface Sci. – 2005. – Vol. 116. – P. 121-131.
- 6 Wang F., Wang J., Zhai Y., Li G., Li D., Dong, S. J. Layer-by-layer assembly of biologically inert inorganic ions/DNA multilayer films for tunable DNA release by chelation // Controlled Release. – 2008. – Vol. 132. – P. 65-73.

- 7 Wang T.C., Rubner M.F., Cohen R.E. Polyelectrolytemultilayer nanoreactors for preparing silver nanoparticles composites. Controlling metal concentration and nanoparticle size // *Langmuir*. – 2002. – Vol. 18. – P. 3370-3375.
- 8 Generalova A.N., Oleinikov V.A., Zarifullina M.M., Lankina E.V., Sizova, S.V., Artemyev M.V., Zubov V.P. Optical sensing quantum dot-labeled polyacrolein particles prepared by layer-by-layer deposition technique // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – Vol. 357. – P. 265-272.
- 9 Kotov N.A., Dekany I., Fendler J.H. Layer-by-layer selfassembly of polyelectrolyte-semiconductor nanoparticle composite films // *J. Phys. Chem.* – 1995. – Vol. 99. – P. 13065-13069.
- 10 Sherrington David C. Polymer-supported metal complex oxidation catalysts // *Pure&appl. Chem.* – 1998. – Vol. 60. – P. 401-414.
- 11 Баландина Т.А., Ларина Т.Ю., Кузнецова Н.И., Бальжинимаяев Б.С. Медные катализаторы на основе стекловолнистых носителей для реакций окисления углеводородов с участием пероксида водорода // *Кинетика и катализ.* – 2008. – № 4. – С. 522-528.
- 12 D'bler C., Mehlretter G.M., Sundermeier U., Beller M. Dihydroxylation of olefins using air as the terminal oxidant // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 2001. – Vol. 621, N 1-2. – P. 70-76.
- 13 Mentbayeva F., Ospanova A., Tashmuhambetova Zh., Sokolova V., Sukhishvili S. Polymer–Metal Complexes in Polyelectrolyte Multilayer Films as Catalysts for Oxidation of Toluene // *Langmuir*. – 2012. – Vol. 28. – P. 11948-11955.
- 14 Frank N. Grespilho, Valtencir Zukolotto, Jose R. Siqueira, IR., Carlos J.L. Cjstantino, Francisco C., Nart, Osvaldo N. Oliveira, JR. Immobilization of Humic Acid in nanostructured Layer-by-Layer Films for Sensing Applications // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. – Vol. 39. – P. 5385-5389.
- 15 Wang T.C., Chen B., Rubner M.F., Cohen R.E. Selective electroless nickel plating on polyelectrolyte multilayer platforms // *Langmuir*. – 2001. – Vol. 17. – P. 6610-6615.
- 16 Зезин А.Б., Кабанов Н.М., Корокин А.И., Рогочев В.Б. Исследование структура тройного полимерметаллического комплекса полиакриловая кислота-полиэтиленмин-медь(II) // *Высокомол. соед.* – 1979. – Т. А21, № 1. – С. 209-217.

REFERENCES

- 1 Wang Y. Lee J.-K. Recyclable nanosize Pd catalyst generated in the multilayer polyelectrolyte films on the magnetic nanoparticlecore. *Mol. Catal.* **2007**. Vol. 263. P. 163-168.
- 2 McNamara C.A., Dixon M.J., Bradley M. Recoverable catalysts and reagents using recyclable polystyrene-based supports. *Chem. Reviews.* **2002**. Vol. 102. P. 275-300.
- 3 Benaglia M., Puglisi A., Cozzi F. Polymer supported organic catalysts. *Chem. Rev.* **2003**. Vol. 103. S. 3401-3429.
- 4 Fraile J.M., Mayoral J.A., Royo A.J., Salvador R.V., Altava B., Luis S. V., Burguete M. I. Supported chiral aminoalcohols and diols functionalized with aluminium and titanium as catalysts of Diels Alder reaction. *Tetrahedron.* **1996**. Vol. 52. P. 9853-9862.
- 5 Tieke B., Toutianoush A., Jin, W. Selective transport of ions and molecules across layer-by-layer assembled membranes of polyelectrolytes, p-sulfonato-calix[n]arenes and Prussian Blue-type complex salts. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2005**. Vol. 116. P. 121-131.
- 6 Wang F., Wang J., Zhai Y., Li G., Li D., Dong, S. J. Layer-by-layer assembly of biologically inert inorganic ions DNA multilayer films for tunable DNA release by chelation. *Controlled Release.* **2008**. Vol. 132. P. 65-73.
- 7 Wang T.C., Rubner M.F., Cohen R.E. Polyelectrolytemultilayer nanoreactors for preparing silver nanoparticles composites. Controlling metal concentration and nanoparticle size. *Langmuir.* **2002** Vol. 18. P. 3370-3375.
- 8 Generalova A.N., Oleinikov V.A., Zarifullina M.M., Lankina E.V., Sizova, S.V., Artemyev M.V., Zubov V.P. Optical sensing quantum dot-labeled polyacrolein particles prepared by layer-by-layer deposition technique. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**. Vol. 357. P. 265-272.
- 9 Kotov N.A., Dekany I., Fendler J.H. Layer-by-layer selfassembly of polyelectrolyte-semiconductor nanoparticle composite films. *J. Phys. Chem.* 1995. Vol. 99. P. 13065-13069.
- 10 Sherrington David C. Polymer-supported metal complex oxidation catalysts. *Pure&appl. Chem.* **1998**. Vol. 60. P. 401-414.
- 11 Balandina T.A., Larina T.Ju., Kuznecova N.I., Balzhinimayev B.S. Mednye katalizatory na osnove steklovoknistykh nositelej dlja reakcij okisleniya uglevodorodov s uchastiem peroksida vodoroda. *Kinetika i kataliz.* **2008**. №4. P. 522-528. (in Russ)
- 12 D'bler C., Mehlretter G.M., Sundermeier U., Beller M. Dihydroxylation of olefins using air as the terminal oxidant. *Journal of Organometallic Chemistry.* **2001**. Vol. 621, N 1-2. P. 70-76.
- 13 Mentbayeva F., Ospanova A., Tashmuhambetova Zh., Sokolova V., Sukhishvili S. Polymer–Metal Complexes in Polyelectrolyte Multilayer Films as Catalysts for Oxidation of Toluene. *Langmuir.* **2012**. Vol. 28. P. 11948-11955.
- 14 Frank N. Grespilho, Valtencir Zukolotto, Jose R. Siqueira, IR., Carlos J.L. Cjstantino, Francisco C., Nart, Osvaldo N. Oliveira, JR. Immobilization of Humic Acid in nanostructured Layer-by-Layer Films for Sensing Applications. *Environ. Sci. Technol.* **2005**. Vol. 39. P. 5385-5389.
- 15 Wang T.C., Chen B., Rubner M.F., Cohen R.E. Selective electroless nickel plating on polyelectrolyte multilayer platforms. *Langmuir.* **2001**. Vol. 17. P. 6610-6615.
- 16 Zezin A.B., Kabanov N.M., Korokin A.I., Rogochev V.B. Issledovanie struktura trojnogo polimermetallicheskogo kompleksa poliakrilovaya kislota-polijetilenimin-med'(II). *Vysokomol. Soed.* **1979**. T. A21, №1. P. 209-217. (in Russ)

Резюме

*Ә. К. Оспанова¹, В. Неудачина², Н. С. Әшімхан¹,
Ж. Қ. Қайырбеков¹, Ж. Х. Ташмұхамбетова¹, В. В. Соколова¹*

*(¹әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Химия және химиялық технология факультеті,
Алматы, Қазақстан,*

²Intertech trading corporation, Москва, Ресей)

РФЭС ӘДІСІМЕН КАТАЛИТИКАЛЫҚ БЕЛСЕНДІ МУЛЬТИҚАБАТТАРДАҒЫ ПАЛЛАДИЙ ИОНЫНЫҢ ХИМИЯЛЫҚ КҮЙІН ЗЕРТТЕУ

Мультикабаттарды құрастыру әдісімен полиэтиленимин-полиакрил қышқылы, полиэтиленимин-гумин қышқылы полиэлектролиттер негізінде полимерлер матрицаларының кабаттарына палладий ионын жағу негізінде катализаторлар алынды. Мультикабаттардың каталитикалық белсенділігі жұмсақ жағдайда органикалық ортада о-ксилолды тотықтыру процесінде зерттелді. РФЭС әдісімен палладий ионының алынған катализатор беттік және ішкі биқабаттарындағы химиялық табиғаты зерттелді.

Тірек сөздер: мультикабат, палладий ионы, катализатор, каталитикалық белсенділік, полиэлектролит.

Summary

*A. K. Ospanova¹, V. Neudachina², N. S. Ashymhan¹,
Zh. K. Kayrbekov¹, Zh. H. Tashmuhambetova¹, V. V. Sokolova¹*

(¹Kazakh nationality university at. al-Faraby, chemistry and chemical technology faculty, Almaty, Kazakhstan,

²Intertech trading corporation, Moscow, Russian)

RESEARCH CHEMICAL STATUS PALLADIUM IONS IN MULTILAYERS WITH A CATALYTIC ACTIVITY BY XPS

The method of the multilayer build-based catalysts prepared polyelectrolytes: polyethyleneimine-polyacrylic acid, polyethyleneimine-humic acid from the layers deposited in the polymer matrix of palladium ions. The catalytic activity in the process of oxygenation of multilayers of o-xylene in an organic medium under mild conditions. Investigated by XPS chemical nature of palladium ions on the surface and inside the bilayers obtained catalysts.

Keywords: multilayer, palladium ions, catalyst, catalytic activity, polyelectrolyte.