

А. К. ОСПАНОВА, Н. С. АШИМХАН, Г. БЕРДИБЕК, Н. ТАСТАНОВ

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

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ

A. K. Ospanova, N.S. Ashymhan, G. Berdybek, N. Tastanov

(Kazakh Nationality University at. al-Faraby, chemistry and chemical
technology faculty, Almaty, Kazakhstan)

Keywords: polyacrylic acid, polyethyleneimine, poly (4-vinylpyridine), ions of transition metals, polyelectrolyte, complex formation, thermodynamics.

Abstract. This article presents the results of physico – chemical study of complex formation processes of transition metal ions with polyelectrolyte's . The study was proved education systems Ni(II)- PAA , Pd(II)- PAA , Fe (III)- PAA , Cu(II)- PVP , Pd (II)- PEI complex particles, the composition of which corresponds to M : L = 1 : 4, 1:4 , 1:6 and 1:2 . Based on the modified method of Bjerrum stability constants were found, as well as thermodynamic parameters of complex formation found influence of ionic strength, nature of the solvent, temperature and pH on the polymer metallic complexes formation.

Confirming whether the reaction of complex formation in these systems in the forward direction are negative in sign value of the Gibbs energy of the investigated processes. Observed changes in Gibbs free energy depend on enthalpic and entropic factors. The relative contribution of each of these factors depends on the nature of the ligand and the central metal ion, the nature of the indifferent salt (NaCl), creating the ionic strength of the solution as well as on its value.

Аннотация. В данной статье приводятся результаты по физико-химическому исследованию процессов комплексообразования ионов переходных металлов с полиакриловой кислотой (ПАК), полиэтиленимином (ПЭИ) и поли-(4-винилпиридином) (ПВП). По результатам исследования было доказано образование в системах Ni(II)-ПАК, Pd(II)-ПАК, Cu²⁺-ПВП, Fe(III)-ПАК, Pd(II)-ПЭИ комплексных частиц, состав которых соответствует M : L = 1:4, 1:4, 1:4, 1:6 и 1:2. На основании модифицированного метода Бьеррума были найдены константы устойчивости, а также термодинамические параметры процесса комплексообразования, установлено влияние ионной силы, природы растворителя, температуры и pH среды на процесс формирования полимерметаллических комплексов.

Подтверждением возможности протекания реакции комплексообразования в данных системах в прямом направлении служат отрицательные по знаку величины энергии Гиббса исследованных процессов. Наблюдаемые изменения свободной энергии Гиббса зависят от энтальпийного и энтропийного факторов. Относительный вклад каждого из этих факторов зависит от природы лиганда и центрального иона металла, природы индифферентной соли (NaCl), создающей ионную силу раствора, а также от ее значения.

Ключевые слова: полиакриловая кислота, полиэтиленимин, поли (4-винилпиридин), ионы переходных металлов, полиэлектролит, комплексообразования, термодинамика

Тірек сөздер: полиакрил қышқылы, полиэтиленимин, поли (4-винилпиридин), ауыспалы металл иондары, полиэлектролит, комплекс түзілу, термодинамика.

В последние годы один из важных и актуальных вопросов в химии – получение композиций с определенными физико-химическими характеристиками. Для целенаправленного синтеза новых полимерных материалов, обладающих различными полезными свойствами, важно знать термодинамические характеристики объектов исследования, химизм формирования новых соединений, совмещающих свойства исходных реагентов с вновь приобретенными. Особый интерес вызывает целенаправленное связывание ионов переходных металлов с функциональными группами полимеров методом LBL, который дает возможность для получения ультратонких пленок с контролируемой толщиной и поверхностью, а также обладающих особыми прикладными свойствами [1-7]. Полученные ультратонкие пленки могут обладать рядом ценных физико-химических свойств, в частности, биоактивными, каталитическими характеристиками.

Объектами исследования данной работы являются переходные металлы (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pd^{2+}), которые могут потенциально обладать каталитическими свойствами, а также полиэлектролиты (ПЭИ, ПАК и ПВП), которые могут быть использованы как полимерные матрицы для полислоев.

Методика эксперимента

Объекты исследования: поли (этиленимин) (ПЭИ; Mw 65kDa), поли (4-винилпиридин) (ПВП; Mw 160kDa), поли (акриловая) кислота (ПАК; Mw 450 kDa), соляная кислота, гидроксид натрия, хлорид меди(II), железа (III), никеля (II), натрия тетрахлоропалладат(II). Уксусная кислота от фирмы Fluka.

Потенциометрические исследования проводили в термостатированных условиях на иономере рХ-150МИ с использованием хлорсеребряного и стеклянного электродов.

Вискозиметрические исследования вязкости выполнены с помощью вискозиметра Убеллоде с висязим уровнем, в качестве растворителя использована дистиллированная вода. Эксперимент проведен в термостатированных условиях, время истечения (τ) измерено с помощью секундомера.

Кондуктометрические исследования проводили на кондуктометре Анион 4100 фирмы Инфраспак-аналит в термостатированных условиях.

Комплексы были получены методом смешения водных растворов исходных компонентов при определенном их соотношении и рН среды.

Результаты исследований

Полиакриловая кислота, полиэтиленимин и поли-4-винилпиридин содержат в своем составе атомы азота и кислорода, способствующие образованию стабильных хелатных комплексов с такими ионами как Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} [8-10]. Авторами были установлены предварительные составы координационных соединений, однако для практического применения результатов необходимо знать термодинамические параметры процессов комплексообразования. В связи с этим потенциометрическим, кондуктометрическим и вискозиметрическими методами были исследованы процессы комплексообразования вышеперечисленных полиэлектролитов с ионами металлов, некоторые кривые титрования из которых приведены на рисунках 1-3.

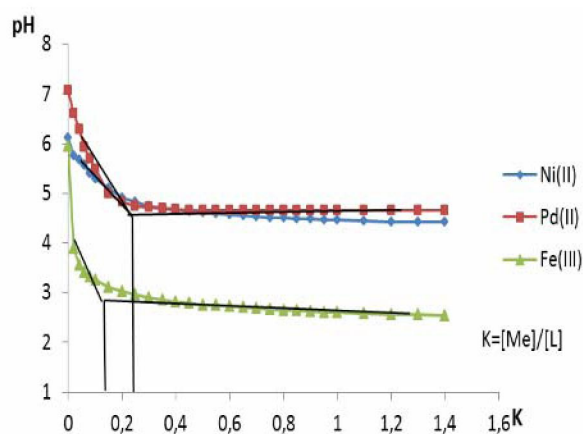


Рисунок 1 – Кривые потенциометрического титрования ПАК солями никеля(II), железа(III) и палладия(II)

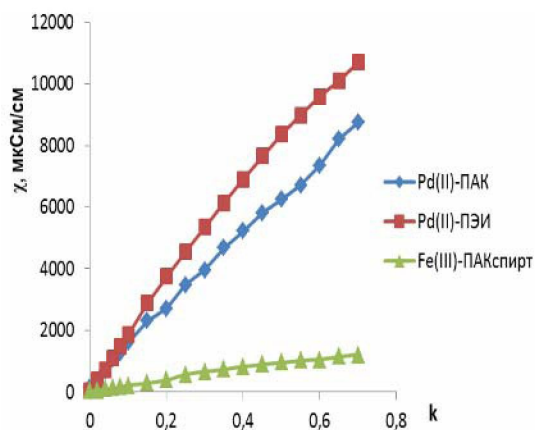


Рисунок 2 – Кривые кондуктометрического титрования ПЭИ и ПАК солью палладия(II) в водной среде, ПАК солью железа (III) в водно-спиртовой среде

Из кривых титрований найдены оптимальные молярные соотношения реагирующих компонентов k ($k = [\text{M}^{n+}]/[\text{L}]$). Для систем Pd^{2+} -ПАК, Ni^{2+} -ПАК, Cu^{2+} -ПВП оптимальным молярным соотношением компонентов является $k=0,25$, что указывает на образование комплексных частиц состава $\text{M}:\text{L}=1:4$; для систем Fe^{3+} -ПАК в водной и водно-органических средах оптимальным молярным соотношением компонентов является $k=0,15$, что указывает на образование комплексных частиц состава $\text{M}:\text{L}=1:6$; а для системы Pd^{2+} -ПЭИ в водной и водно-органических средах оптимальным молярным соотношением компонентов является $k=0,5$, что указывает на образование комплексной частицы состава $\text{M}:\text{L}=1:2$. Под лигандами (L) подразумевается мономерное звено полиэлектролитов.

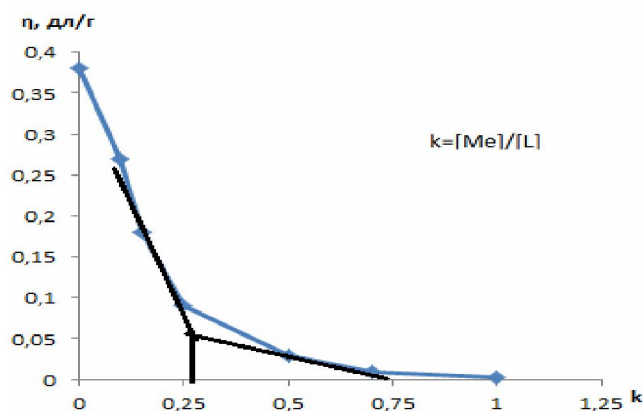


Рисунок 3 – Зависимость приведенной вязкости систем ПАК-Ni(II), ПАК-Pd(II) от мольного соотношения компонентов

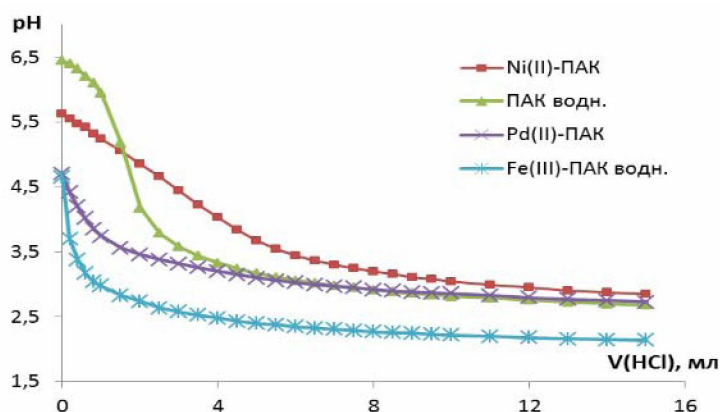
Для уточнения состава и определения прочности образующихся ПМК указанных ионов металлов с полимерами был использован модифицированный метод Бьеррума. При этом полимерные лиганды были оттитрованы потенциометрически кислотой в отсутствие и при наличии ионов

данных металлов в этих системах в интервале температур 298 – 318К, при трех значениях ионной силы раствора 0,1; 0,5; 1,0 (NaCl).

На рисунке 4 представлены кривые потенциометрического титрования ПАК кислотой в отсутствие и при наличии ионов металла при $T=298\text{K}$, $I=1,0$ (кривые потенциометрического титрования для других систем и при других значениях температуры и ионной силы раствора имеют аналогичный вид).

Рисунок 4 – Кривые потенциометрического титрования ПАК и систем M^{n+} -ПАК ($M^{n+}=Ni^{2+}$, Fe^{3+} , Pd^{2+}) соляной кислотой

Экспериментальные данные показали, что кривые титрования в присутствии ионов металла-комплексобразователя находятся в более кислой области, чем в их отсутствии, что является подтверждением наличия процесса комплексообразования, причем, чем больше сдвиг кривых титрования систем ПЭИ-ион металла относительно чистого полимера, тем выше



устойчивость образующихся полимер-металлических комплексов, что согласуется с результатами, полученными в работе [11]. Анализ потенциометрических кривых титрования вышеперечисленных систем позволил рассчитать некоторые физико-химические характеристики.

Экспериментальные данные показали, что кривые титрования в присутствии ионов металла-комплексобразователя находятся в более кислой области, чем в их отсутствии, что является подтверждением наличия процесса комплексообразования, причем, чем больше сдвиг кривых титрования систем ПЭИ-ион металла относительно чистого полимера, тем выше устойчивость образующихся полимерметаллических комплексов, что согласуется с результатами, полученными в работе [11]. Анализ потенциометрических кривых титрования вышеперечисленных систем позволил рассчитать некоторые физико-химические характеристики.

Таблица 1 – Значения констант устойчивости полимерметаллических комплексов никеля(II), железа(III), палладия(II) с ПЭИ и ПАК

T, K	I	Ni(II)-ПАК	Fe(III)-ПАК	Pd(II)-ПАК	Pd(II)-ПЭИ
		k=0,25	k=0,15	k=0,25	k=0,50
1	2	3	4	4	6
298	0	8,80 ± 0,09	13,94 ± 0,15	12,02 ± 0,12	11,90 ± 0,11
	0,1	8,71 ± 0,09	13,88 ± 0,14	12,04 ± 0,12	11,94 ± 0,12
	0,5	8,93 ± 0,09	13,16 ± 0,14	12,05 ± 0,12	11,75 ± 0,12
	1,0	8,70 ± 0,09	12,69 ± 0,13	12,13 ± 0,12	12,01 ± 0,12

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6
308	0	8,64 ± 0,09	13,01 ± 0,15	11,69 ± 0,12	12,30 ± 0,12
	0,1	8,55 ± 0,09	13,02 ± 0,15	11,78 ± 0,12	12,10 ± 0,13
	0,5	8,53 ± 0,09	12,82 ± 0,14	11,62 ± 0,12	11,64 ± 0,11
	1,0	8,19 ± 0,08	12,79 ± 0,14	11,90 ± 0,12	11,54 ± 0,11
318	0	8,12 ± 0,08	12,13 ± 0,13	11,67 ± 0,12	12,60 ± 0,13
	0,1	8,13 ± 0,08	12,74 ± 0,13	11,73 ± 0,12	12,40 ± 0,13
	0,5	7,93 ± 0,08	12,89 ± 0,13	11,64 ± 0,12	11,00 ± 0,11
	1,0	7,90 ± 0,08	12,99 ± 0,13	11,67 ± 0,12	11,07 ± 0,11

В таблице 1 представлены рассчитанные из значений ступенчатых констант общие константы устойчивости ($\lg\beta$) данных полимерметаллических комплексов, соответствующие значениям ионной силы раствора 0,1; 0,5; 1,0 при температурах 298К, 308К, 318К, а также стандартные термодинамические константы устойчивости ($\lg\beta^0$), полученные экстраполяцией к нулевой ионной силе экспериментально найденных констант по уравнению Васильева [12].

Анализ констант устойчивости ПМК в изученных системах показывает, что полиакриловый комплекс с ионами железа(III), по сравнению с ионами никеля(II) и палладия(II), характеризуется максимальной прочностью, что, вероятно, связано с химической природой этого иона. В частности, с низкомолекулярными лигандами ион Fe^{3+} , по сравнению с исследуемыми двухзарядными катионами (M^{2+}), образует более прочные комплексы, так как влияние его электрического поля (плотности заряда) на электронную плотность лиганда больше [13].

Наличие высокого положительного заряда и небольшого ионного радиуса создает большую напряженность электрического поля таблица 2, и потому силы электростатического притяжения между центральным ионом и лигандом будут больше, что и приводит к хорошо выраженному полихелатному эффекту.

Таблица 2 – Некоторые физико-химические характеристики ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Pd^{2+} в растворе

M^{n+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{3+}	Pd^{2+}
Ионизационные потенциалы, эВ	20,29	18,15	30,64	19,42
Ионный радиус R-10, нм	0,80	0,74	0,67	0,88
Электроотрицательность	1,90	1,91	1,83	2,20

Для более детального понимания процессов комплексообразования высокомолекулярных лигандов с ионами металлов необходимо рассмотреть наблюдаемые при этом изменения термодинамических параметров: энергии Гиббса, энтальпии и энтропии. При этом можно допустить, что системы, содержащие макромолекулы, подчиняются тем же законам термодинамики, что и системы, состоящие только из низкомолекулярных молекул. Такой подход применяется многими исследователями при изучении процессов с участием полимерных соединений [11].

В таблице 3 представлены термодинамические параметры образования полимерметаллических комплексов. Подтверждением возможности протекания реакции комплексообразования в данных системах в прямом направлении служат отрицательные по знаку величины энергии Гиббса исследованных процессов. Наблюдаемые изменения свободной энергии Гиббса зависят от энтальпийного и энтропийного факторов. Относительный вклад каждого из этих факторов зависит от природы лиганда и центрального иона металла, природы индифферентной соли (NaCl), создающей ионную силу раствора, а также от ее значения. Как видно из данных таблицы 3, наибольший вклад в общее изменение свободной энергии вносит энтальпийный фактор при незначительном изменении энтропийного. При расчете термодинамических параметров учитывается как процесс образования координационного узла, включающий возникновение внутренних координационных узлов (в результате взаимодействия отдельных функциональных

групп полимера с MX_n), так и процесс изменения цепи в целом. Другими словами, присоединение каждого иона металла рассматривается как «сшивание» макромолекулы [14]. Для исследованных процессов с увеличением температуры происходит незначительное изменение энергии Гиббса.

Таблица 3 – Термодинамические характеристики процессов комплексообразования ионов Ni^{2+} , Fe^{3+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} с полиэлектролитами

Системы	T, К	$\lg\beta_0$	$-\Delta_r G^0$, кДж/моль	$\Delta_r H^0$, кДж/моль	$\Delta_r S^0$, Дж/моль·К
Ni(II)-ПАК (водная среда)	298	$8,80 \pm 0,08$	$50,22 \pm 0,50$	$-62,36 \pm 0,63$	$-38,24 \pm 0,38$
	308	$8,64 \pm 0,08$	$50,96 \pm 0,51$		
	318	$8,12 \pm 0,08$	$49,44 \pm 0,50$		
Fe(III)- ПАК (водная среда)	298	$13,94 \pm 0,15$	$79,53 \pm 0,80$	$-108,43 \pm 1,02$	$-103,97 \pm 1,11$
	308	$13,0 \pm 0,15$	$76,72 \pm 0,77$		
	318	$12,13 \pm 0,13$	$74,69 \pm 0,75$		
Pd(II)- ПАК (водная среда)	298	$12,02 \pm 0,12$	$19,09 \pm 0,20$	$-31,13 \pm 0,33$	$-39,23 \pm 0,40$
	308	$11,69 \pm 0,12$	$19,19 \pm 0,20$		
	318	$11,67 \pm 0,12$	$19,78 \pm 0,20$		
Pd(II)- ПЭИ (водная среда)	298	$11,90 \pm 0,11$	$67,91 \pm 0,68$	$63,27 \pm 0,63$	$440,70 \pm 4,41$
	308	$12,30 \pm 0,12$	$72,54 \pm 0,73$		
	318	$12,60 \pm 0,13$	$76,72 \pm 0,77$		
Cu(II)-ПВП (водно-спиртовая среда)	298	$16,62 \pm 0,17$	$94,82 \pm 0,95$	$-226,54 \pm 2,26$	$442,84 \pm 4,42$
	308	$15,52 \pm 0,16$	$86,99 \pm 0,87$		
	318	$15,01 \pm 0,15$	$85,62 \pm 0,86$		
Fe(III)- ПАК (водно-спиртовая среда)	298	$15,02 \pm 0,15$	$85,67 \pm 0,86$	$164,77 \pm 1,70$	$844,04 \pm 0,85$
	308	$16,23 \pm 0,17$	$95,69 \pm 0,96$		
	318	$16,85 \pm 0,17$	$102,61 \pm 1,03$		
Pd(II)- ПЭИ (водно-спиртовая среда)	298	$13,50 \pm 0,14$	$77,03 \pm 0,77$	$-67,90 \pm 0,68$	$30,76 \pm 0,31$
	308	$13,10 \pm 0,13$	$77,26 \pm 0,77$		
	318	$12,75 \pm 0,13$	$77,62 \pm 0,77$		

Реакции комплексообразования ионов палладия с ПЭИ в водной среде и железа с ПАК в водно-спиртовой среде сопровождаются эндоэффектами, по этой причине с ростом температуры увеличивается устойчивость образуемых ПМК. Для остальных систем реакция образования ПМК сопровождается экзоэффектами, то есть с ростом температуры устойчивость ПМК уменьшается. Для объяснения особенности каждой реакции необходимо рассмотреть энергии сольватации ионов переходных металлов в водной и в спиртовой среде, таблица 4.

Таблица 4 – Энергии сольватации некоторых ионов в водной и спиртовой среде

Ион	Водная среда $-\Delta G_s$, кДж/моль	Спиртовая среда, $-\Delta G_s$, кДж/моль
Pd^{2+}	3021,07	3110,89
Cu^{2+}	3400,50	3300,35
Ni^{2+}	3675,60	3570,45
Fe^{3+}	9134,35	8860,23

По возрастанию энергии сольватации ионы располагаются в следующий ряд: $\text{Pd}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$, что объясняет возрастание количества выделившейся теплоты при комплексообразовании этих ионов с ПАК (таблица 3) и согласуется с вышеприведенной последовательностью изменения констант устойчивости: $\text{Pd}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$.

Реакция комплексообразования ионов палладия(II) с ПЭИ в водной среде сопровождается эндотермическими эффектами, а в водно-спиртовой среде – имеет экзотермический характер. Это

различие может быть объяснено разницей энергией сольватации данного иона в водной и спиртовой средах: $|\Delta G_s| > |\Delta G_r|$; а также выделением дополнительной энергии при образовании новых водородных связей между молекулами воды и спирта, так как при перемешивании воды и спирта выделяется тепло. Энтальпия реакции комплексообразования ионов железа(III) с ПАК в водной и водно-органической средах отличается: в водной среде – реакция экзотермична, а в водно-органической среде – эндотермична. Причины последнего могут быть связаны конкуренцией вхождения молекул этилового спирта во внутреннюю сферу ПМК и затратой энергии для стабилизации комплекса Fe^{3+} -ПАК.

Важным для понимания природы устойчивости комплексов является анализ изменения энтропии. Процесс комплексообразования ионов никеля(II), железа(III) и палладия(II) с ПАК в водной среде характеризуется отрицательными значениями энтропии в отличие от реакций образования полимерметаллических комплексов ионов железа(III) с ПАК, меди(II) с ПВП в водно-спиртовой среде и палладия(II) с ПЭИ в водной и водно-спиртовых средах.

Изменение энтропии систем при комплексообразовании связано с разрушением гидратных оболочек лигандных групп ПЭИ, ПВП, ПАК, вытеснением молекул воды из первой координационной сферы иона металла и образованием хелатных структур. Положительный вклад первых двух факторов для одних систем в уменьшение упорядоченности систем, вероятно, не перекрывает уменьшение энтропии вследствие потери конфигурационной энтропии из-за увеличения жесткости полимерной цепи при внедрении функциональных групп полимеров в первую координационную сферу ионов металлов с образованием достаточно стабильных полихелатных структур. Отрицательные значения энтропии говорят об упорядоченности системы в результате процесса комплексообразования.

Таким образом, анализ полученных экспериментальных данных показывает, что в системах ПАК, ПЭИ и ПВП с ионами Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Pd^{2+} происходит образование координационных соединений разных составов, устойчивость которых зависит от природы иона-комплексообразователя, растворителя, ионной силы и температуры. На основе анализа термодинамических характеристик установлена потенциальная возможность протекания исследуемых реакций в направлении образования ПМК, а также рассчитаны значения энтальпии и энтропии для процесса комплексообразования в водной и в водно-спиртовой средах, установлено влияние ионной силы, температуры, природы растворителя на устойчивость ПМК.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 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. – V. 116. – P. 121–131.
- 2 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. – V. 132. – P. 65–73.
- 3 Wang, T. C., Rubner M. F., Cohen R. E. Polyelectrolyte multilayer nanoreactors for preparing silver nanoparticles composites. Controlling metal concentration and nanoparticle size // *Langmuir.* – 2002 – V. 18. – P. 3370–3375.
- 4 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. – V. 357. – P. 265–272.
- 5 Kotov N. A., Dekany I., Fendler, J. H. Layer-by-layer self-assembly of polyelectrolyte-semiconductor nanoparticle composite films // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – P. 13065–13069.
- 6 Wang T.C., Chen B., Rubner M.F., Cohen R.E. Selective electroless nickel plating on polyelectrolyte multilayer platforms // *Langmuir* – 2001. – V.17. – P. 6610–6615.
- 7 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. – V. 28. – P. 11948–11955.
- 8 Осипова Е. А., Водорастворимые комплексообразующие полимеры // *Соросовский общепедагогический журнал.* – 1999. № 8. – С. 40–47.
- 9 [Linden, Lars-Ake, Rabek, Jan F.](#) Structures and mechanisms of formation of poly(acrylic acid)-iron(II and III) chloride gels in water and hydrogen peroxide // [Journal of Applied Polymer Science](#). 1993. – V. 50, Issue 8. – P. 1331–1341.
- 10 Yu Zhengkun, Liao Shijian, Xu Yun Facile hydrodebromination of organic bromides with dihydrogen and polymer-anchored palladium catalyst under mild conditions // *React. and Funct. Polym.* – 1996. – № 3. – Т.29. – P. 151–157.
- 11 Ергожин Е.Е., Менлигазиев Е.Ж. Полифункциональные ионообменники. – Алма-Ата: Наука, 1986. – С. 224–230.
- 12 Васильев В.И. Термодинамические свойства растворов электролитов. – М.: Химия, 1971. – 203 с.
- 13 Краткий справочник физико-химических величин. Под редакцией К.П. Мищенко и А. А. Равделя, 7-е изд., Л.: Химия, 1974 г. – 200 с.
- 14 Помогайло А.Д. Полимер-иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. – М.: Наука, 1988. – 303 с.

REFERENCES

- 1 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**. V. 116. P. 121–131.
- 2 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**. V. 132. P. 65–73.
- 3 Wang, T. C., Rubner M. F., Cohen R. E. Polyelectrolyte multilayer nanoreactors for preparing silver nanoparticles composites. Controlling metal concentration and nanoparticle size. *Langmuir.* **2002**. V. 18. P. 3370–3375.
- 4 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**. V. 357. P. 265–272.
- 5 Kotov N. A., Dekany I., Fendler, J. H. Layer-by-layer self-assembly of polyelectrolyte-semiconductor nanoparticle composite films. *J. Phys. Chem.* **1995**. V. 99. P. 13065–13069.
- 6 Wang T.C., Chen B., Rubner M.F., Cohen R.E. Selective electroless nickel plating on polyelectrolyte multilayer platforms. *Langmuir.* **2001**. V.17. P. 6610-6615.
- 7 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**. V. 28. P. 11948–11955.
- 8 Osipova E. A., Vodorastvorimye kompleksobrazujushhie polimery. *Sorosovskij obshheobrazovatel'nyj zhurnal.* **1999**. № 8. P. 40-47. (in Russ)
- 9 Linden, Lars-Ake, Rabek, Jan F. Structures and mechanisms of formation of poly(acrylic acid)-iron(II and III) chloride gels in water and hydrogen peroxide. *Journal of Applied Polymer Science.* **1993**. V. 50. Issue 8. P. 1331-1341.
- 10 Yu Zhengkun, Liao Shijian, Xu Yun Facile hydrodebromination of organic bromides with dihydrogen and polymer-anchored palladium catalyst under mild conditions. *React. and Funct. Polym.* – **1996**. – № 3. – Т.29. – P.151-157.
- 11 Ergozhin E.E., Menligaziev E.Zh. Polifunkcional'nye ionoobmenniki. *Alma-Ata: Nauka.* **1986**. P. 224-230. (in Russ).
- 12 Vasil'ev V.P. Termodinamicheskie svoystva rastvorov jelektrolitov. *M.: Himija.* **1971**. 203 p. (in Russ)
- 13 Kratkij spravochnik fiziko-himicheskikh velichin. Pod redakciej K. P. Mishhenko i A. A. Ravdelja. 7-e izd. *L.: Himija.* **1974**. 200 p. (in Russ)
- 14 Pomogajlo A.D. Polimer-immobilizovannye metallokompleksnyye katalizatory. *M.: Nauka.* **1988**. 303 p.

Резюме

Ә. Қ. Оспанова, Н. С. Әшімхан, Г. Бердібек, Н. Тастанов

(әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, химия және химиялық технология факультеті, Алматы қ., Қазақстан)

АУЫСПАЛЫ МЕТАЛЛ ИОНДАРЫНЫҢ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТТЕРМЕН
КОМПЛЕКСТҮЗІЛУ ПРОЦЕСТЕРІНІҢ
ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫ

Ұсынылып отырған мақалада ауыспалы металл иондарының полиэлектrolиттермен комплекстүзілу процестерінің физика-химиялық зерттеу нәтижелері келтірілген. Зерттеу нәтижелері бойынша Ni(II)-ПАҚ, Pd(II)-ПАҚ, Cu²⁺-ПВП, Fe(III)-ПАҚ, Pd(II)-ПЭИ комплекстік бөлшек түзілгендігі дәлелденді, олардың құрамы сәйкесінше M : L = 1:4, 1:4, 1:4, 1:6 және 1:2 тең. Бьеррумның түрленген әдісімен түзілген комплекстердің тұрақтылық константалары анықталды, сонымен қатар комплекс түзілу процесінің термодинамикалық параметрлері есептелді, полимерметалды комплекстің түзілу процесіне иондық күштің, температураның, еріткіштің табиғаты және ортаның рН әсері зерттелді.

Зерттелініп отырған жүйелердегі комплекстүзілу реакциясының тура бағытта жүру мүмкіндігі Гиббс энергия өзгерісінің теріс мәні дәлелдейді. Гиббс энергиясының өзгерісі энтальпиялық және энтропиялық факторлардың үлесіне байланысты болады. Осы факторлардың салыстырмалы үлесі лиганд табиғатына және орталық металл ионына, ерітіндінің иондық күшін жасайтын индифферентті тұздың (NaCl) табиғатына және оның мәніне тәуелді болып табылады.

Тірек сөздер: полиакрил қышқылы, полиэтиленмин, поли (4-винилпиридин), ауыспалы металл иондары, полиэлектrolит, комплекстүзілу, термодинамика.

Поступила 14.08.2014 г: