

УДК: 541.49/64

А.А. МЕНТБАЕВА, А.О. КОШИКОВА,  
Г.Б. БЕРДИБЕК, Г.А. СЕЙЛХАНОВА, А.К. ОСПАНОВА

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ $\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Co}^{2+}$ С ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ И ПОЛИВИНИЛПИРИДИНОМ

Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

В настоящее время особый интерес представляют исследования процессов образования полимерметаллических комплексов (ПМК), результаты которых представляют не только теоретический интерес для расширения области координационной химии полимеров, но и имеют практическую направленность. В работе изучено комплексообразование ионов меди(II) и кобальта(II) с полиэтиленимином (ПЭИ) и поливинилпироридином (ПВП) потенциометрическим, кондуктометрическим, вискозиметрическим методами; установлено влияние ионной силы и температуры на химизм образования ПМК. Найдено, что в исследуемых системах  $\text{Cu}^{2+}$ :ПЭИ и  $\text{Cu}^{2+}$ :ПВП образуются комплексные соединения состава 1:6; а в системах  $\text{Co}^{2+}$ :ПЭИ и  $\text{Co}^{2+}$ :ПВП – соответственно 1:6 и 1:4. Предложена схема взаимодействия ионов металлов с полимерными лигандами. Модифицированным методом Бъеррума рассчитаны термодинамические константы устойчивости полимерметаллических комплексов, а также термодинамические параметры процессов комплексообразования в водной и спиртовой средах.

Особый интерес в научном и практическом плане представляют исследования процессов образования полимерметаллических комплексов, обладающих определенными прикладными свойствами. Полиэтиленимин и поливинилпироридин содержат в своем составе атомы азота, с участием которых они образуют высокостабильные хелатные комплексы с ионами многих металлов, в частности, и с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  /1-3/. Так, результаты физико-химического исследования процессов взаимодействия ПЭИ и ПВП с ионами металлов широко используются при извлечении последних из промышленных и сточных вод с целью их очистки, в процессах водоподготовки. Кроме того, полимерметаллические комплексы находят применение в качестве гомогенных и гетерогенных катализаторов, лекарственных препаратов, термо- и механостойких материалов /4/. Иммобилизация комплексов металлов путем ковалентного связывания к функциональным полимерам способствует многократному использованию катализатора и помогает избежать загрязнения продуктов катализа остатками катионов металлов благодаря сильной связи полимер-металл /5/.

Для прогнозирования возможности протекания реакций комплексообразования в нужном направлении необходимо знать термодинамические параметры процесса комплексообразования, их тепловых эффектов, устойчивости и структуры образующихся полимерных соединений, а также влияния на исследуемый процесс различных факторов внешней среды. 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 /6/. В связи с этим в данной статье приводятся результаты физико-химического исследования двойных систем, содержащих ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и ПЭИ, ПВП.

Потенциометрические исследования проведены в термостатированных условиях на иономере РХ-150МИ с использованием хлорсеребряного и стеклянного электродов. Точность измерения pH составляла 0,02 единицы pH. Эксперимент проведен при нескольких значениях температуры (298, 308, 318 K) и ионной силы раствора.

На рисунке 1 представлены кривые потенциометрического титрования ПЭИ и ПВП хлоридами меди(II) и кобальта(II) в водной и органической средах. Смешение растворов ПЭИ и ПВП с растворами данных солей сопровождается понижением pH среды, что указывает на процесс взаимодействия ионов металлов с полимерными лигандами в результате конкуренции с ионами водорода за лигандные места у атома азота функциональных групп ПЭИ и ПВП. Это обусловлено тем, что процесс взаимодействия в данных системах идет с выделением протонов иминогрупп полимеров.

Из кривых титрования найдены оптимальные мольные соотношения реагирующих компонентов  $k = [M^{2+}]/[L]$ , где  $L$  – монозвено полимерного лиганда. Для всех указанных систем с медью было установлено образование комплексных частиц состава  $M:L=1:4$ , т.е. на четыре монозвена полимерного лиганда приходится один ион металла-комплексообразователя. Для системы  $\text{Co}^{2+}$ -ПЭИ и  $\text{Co}^{2+}$ -ПВП взаимодействие реагентов приводит к образованию комплексных частиц состава  $\text{Co}^{2+}\text{:ПЭИ}=1:6$  и  $\text{Co}^{2+}\text{:ПВП}=1:4$ .

Понижение  $pH$  среды при взаимодействии ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  с полимерными лигандами обусловлено выделением протонов иминогрупп в результате образования донорно-акцепторной связи в полимерметаллических комплексах. Результаты кондуктометрического и вискозиметрического методов исследования систем подтверждают найденные соотношения ионов металлов в комплексах. Увеличение электропроводности при кондуктометрическом титровании растворов полиэлектролитов солями металлов, вероятно, обусловлен выделившимися ионами  $H^+$  в ходе реакций ПЭИ и ПВП с ионами указанных металлов. Известно /7/, что ионы меди и кобальта в комплексах с полимерами, в том числе с ПЭИ и ПВП, могут не реализовать свое максимальное координационное число шесть. Например, с азотсодержащими полиэлектролитами они образуют комплексы с координационным числом 4-2, что объяснено стерическими затруднениями. С другой стороны, ионы указанных металлов могут координационно насыщаться за счет анионов кислот или молекул растворителя /8/.

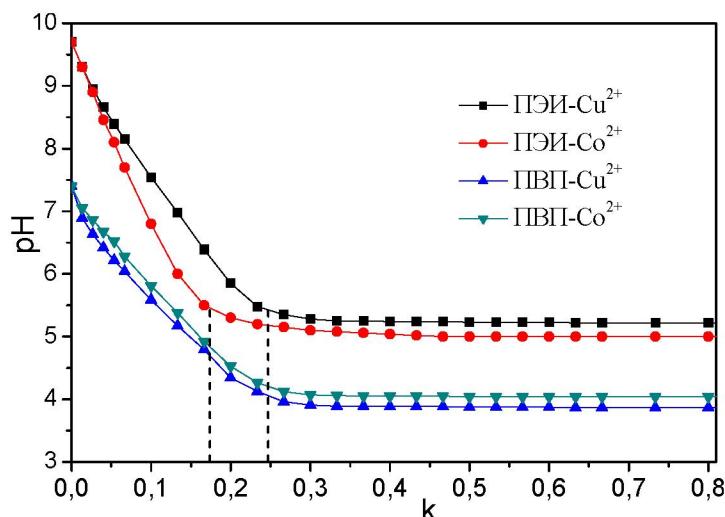
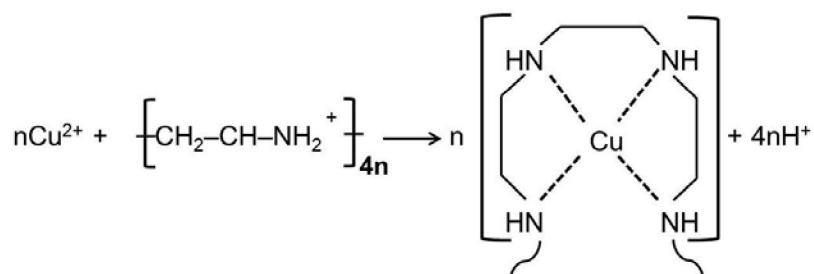


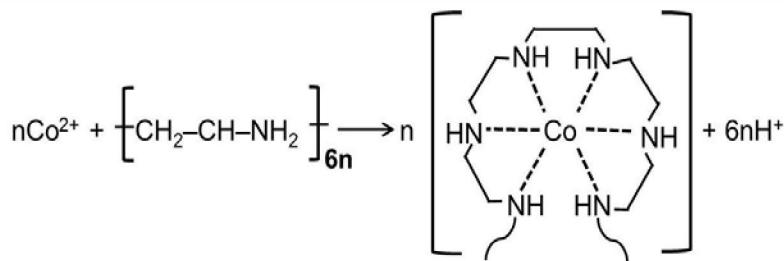
Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования ПЭИ и ПВП солями  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  в водной среде

Совокупность экспериментальных и литературных данных позволила предложить общую схему взаимодействия между компонентами систем полимер- $\text{Me}^{2+}$  следующим образом:

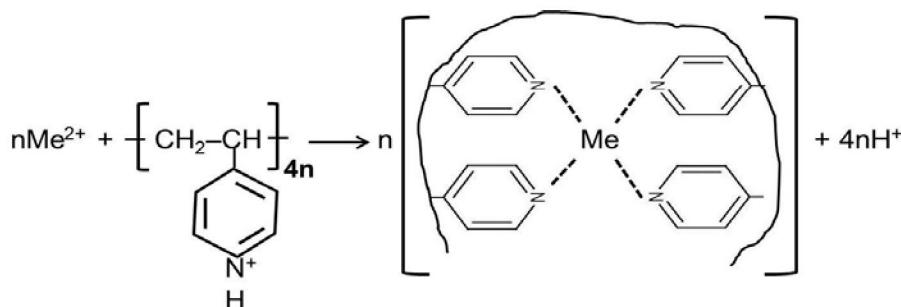
Соединение состава ПЭИ: $\text{Cu}^{2+}=4:1$ :



Соединение состава ПЭИ: $\text{Co}^{2+}=6:1$ :



Соединение состава ПВП:Ме<sup>2+</sup>=4:1:



Для определения констант устойчивости образующихся комплексных соединений в работе был использован модифицированный метод Бьеррума /9/. С этой целью было проведено потенциометрическое титрование полимерного лиганда в отсутствие и при наличии металлокомплексообразователя кислотой. Общие константы устойчивости ( $\lg\beta$ ) полиэтилениминовых комплексов меди(II) при разных значениях ионной силы растворов и температурах, представлены в таблице 1. В других системах зависимости констант устойчивости ПМК от ионной силы растворов и температуры аналогичны. Стандартные термодинамические константы устойчивости ( $\lg\beta^0$ ) получены из графической зависимости  $\lg\beta=f(I)$  согласно уравнению Васильева /10/.

Таблица 1. Значения констант устойчивости полиэтилениминовых комплексов иона Cu<sup>2+</sup>

T, K	I	lgβ	
		Водная среда	Спиртовая среда
298	0	15,00±0,26	17,35±0,28
	0,1	15,03±0,27	17,43±0,31
	0,5	15,09±0,24	17,74±0,35
	1,0	15,21±0,29	18,12±0,36
308	0	15,11±0,31	17,65±0,33
	0,1	15,14±0,29	17,69±0,34
	0,5	15,3±0,33	18,15±0,39
	1,0	15,35±0,29	18,27±0,42
318	0	15,13±0,34	18,15±0,35
	0,1	15,17±0,31	18,30±0,45
	0,5	15,33±0,28	18,49±0,42
	1,0	15,60±0,36	18,75±0,48

Результаты этих исследований показывают, что устойчивость ПМК увеличивается с ростом ионной силы раствора и температуры. Повышение устойчивости комплексов меди(II) и кобальта(II) с ростом ионной силы раствора обусловлено рядом факторов. Фоновые электролиты, как известно, существенно влияют на конформацию молекул полиэлектролитов, так как экранируют заряд цепей, что приводит к скручиванию полимерных клубков, в результате увеличивается локальная концентрация и доступность ионогенных групп макромолекулы для координации /3/.

Для более детального понимания процессов комплексообразования высокомолекулярных лигандов с ионами металлов необходимо рассмотреть наблюдаемые при этом изменения важных

термодинамических параметров: энергии Гиббса, энталпии и энтропии. На основании рассчитанных констант устойчивости полимерметаллических комплексов ионов меди и кобальта с использованием уравнений Гиббса-Гельмольца, Вант-Гоффа, изотермы химической реакции определены изменения основных термодинамических характеристик процессов их образования (таблица 2,3). Комплексы меди и кобальта с ПЭИ и ПВП характеризуются отрицательными значениями энергии Гиббса, что позволяет нам сделать вывод о потенциальной возможности процесса образования ПМК в указанных системах.

**Таблица 2. Термодинамические характеристики процессов комплексообразования в системах ПЭИ-ион металла и ПВП-ион металла в водной среде**

Системы	$\lg \beta^0$	$-\Delta_f G, \text{ кДж/моль}$	$\Delta_f H, \text{ кДж/моль}$	$\Delta_f S, \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$
$\text{Co}^{2+}-\text{ПЭИ}$ ( $k=0,17$ )	$24,73 \pm 0,35$	$140,92 \pm 1,51$	$24,28 \pm 0,35$	$530,71 \pm 6,67$
$\text{Cu}^{2+}-\text{ПЭИ}$ ( $k=0,25$ )	$15,00 \pm 0,24$	$85,47 \pm 0,82$	$11,73 \pm 0,19$	$341,00 \pm 6,35$
$\text{Co}^{2+}-\text{ПВП}$ ( $k=0,25$ )	$8,59 \pm 0,22$	$48,95 \pm 0,47$	$7,02 \pm 0,08$	$187,05 \pm 4,79$
$\text{Cu}^{2+}-\text{ПВП}$ ( $k=0,25$ )	$9,80 \pm 0,14$	$52,31 \pm 0,39$	$11,64 \pm 0,22$	$211,00 \pm 5,90$

Наблюдаемые изменения свободной энергии Гиббса зависят от энталпийного и энтропийного факторов, причем наибольший вклад в общее изменение свободной энергии вносит энтропийный фактор при незначительном изменении энталпийного. Положительное значение энталпии указывает на эндотермический процесс образования ПМК, а значит, увеличение устойчивости ПМК с повышением температуры позволяет их использовать в высокотемпературных процессах. Положительное изменение энтропии систем при комплексообразовании связано с разрушением гидратных оболочек лигандных групп ПЭИ, вытеснением молекул воды из первой координационной сферы иона металла и образованием хелатных структур. Положительный вклад первых двух факторов в уменьшение упорядоченности систем, вероятно, перекрывает уменьшение энтропии вследствие потери конфигурационной энтропии из-за увеличения жесткости полимерной цепи при внедрении функциональных групп ПЭИ в первую координационную сферу ионов меди и кобальта с образованием достаточно стабильных полихелатных структур.

**Таблица 3. Термодинамические характеристики процессов комплексообразования в системах ПЭИ-ион металла и ПВП-ион металла в спиртовой среде**

Системы	$\lg \beta^0$	$-\Delta_f G, \text{ кДж/моль}$	$\Delta_f H, \text{ кДж/моль}$	$\Delta_f S, \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$
$\text{Co}^{2+}-\text{ПЭИ}$ ( $k=0,17$ )	$28,01 \pm 0,32$	$159,55 \pm 1,67$	$28,06 \pm 0,33$	$622,60 \pm 8,13$
$\text{Cu}^{2+}-\text{ПЭИ}$ ( $k=0,25$ )	$17,35 \pm 0,28$	$98,53 \pm 3,14$	$59,94 \pm 0,68$	$547,70 \pm 7,70$
$\text{Co}^{2+}-\text{ПВП}$ ( $k=0,25$ )	$14,86 \pm 0,18$	$81,07 \pm 2,14$	$43,43 \pm 0,53$	$417,61 \pm 5,28$
$\text{Cu}^{2+}-\text{ПВП}$ ( $k=0,25$ )	$15,00 \pm 0,19$	$88,92 \pm 1,92$	$51,69 \pm 0,92$	$468,69 \pm 6,69$

Сравнительный анализ энергии Гиббса реакций в системах  $\text{Cu}^{2+}$ -ПЭИ и  $\text{Cu}^{2+}$ -ПВП с аналогичным составом ( $k=0.25$ ) показывает, что процессы комплексообразования полиэтилениминовых соединений идут значительно предпочтительнее, чем поливинилпиридиновых. Это объясняется высокой комплексообразующей способностью полиэтиленамина по сравнению с поливинилпиридином. Закономерности протекания любой химической реакции зависят от природы реагентов, а также от их взаимодействия с молекулами растворителя. Во всех случаях образуются более устойчивые комплексы в спиртовой среде по сравнению с водной. Сравнение суммарной свободной энергии сольватации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  соответственно в воде 2445,6 и 3069,5 кДж/моль, а в этаноле 2352,7 и 2960,2 кДж/моль показывает, что в спиртовой среде энергия сольватации ионов меньше и при комплексообразовании доступность функциональных групп лигандов к ионам металлов более благоприятнее, чем в водной среде, где диполи молекул воды более сильно связаны электростатически с центральным ионом комплексообразователя и конкурируют за лигандные места у ионов металлов. Кроме того, система тратит больше энергии на разрушение связей с гидратной оболочкой у ионов металлов по сравнению с их сольватной в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Совокупность полученных экспериментальных данных показывает, что термодинамические характеристики процессов комплексообразования ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  с полимерными лигандами зависят как от природы иона металла-комплексообразователя, так и температуры. Установлено, что все исследуемые процессы потенциально протекают в направлении образования полимерметаллических комплексов, состав которых зависит от рН среды, ионной силы раствора и природы как металла-комплексообразователя, так и полимерного лиганда.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Шупик А.Н., Калашникова И.С., Перченко В.Н. Строение и каталитические свойства комплексов полиэтиленимина и полиглициленимина с солями металлов VIII группы // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. №6. С. 1313-1319.
- Полинский В.С., Пшежецкий А.С. Особенности комплексообразования в системе  $\text{Co}^{2+}$ -полиэтиленимин // Высокомол. соед. 1981. Т. А23. №2. С. 246-254.
- Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Мамытбеков Г.К. Комpleксы водорастворимых полимеров и гидрогелей. Алматы: Гылым, 2002. 220 с.
- Zhang, A., Li, L., Li, G., Zhang, Y., Gao, S. Epoxidation of olefins with  $\text{O}_2$  and isobutyraldehyde catalyzed by cobalt (II)-containing zeolitic imidazolate framework material // Catalysis communication. 2011. V.12. P. 1183-1187
- Benaglia M., Puglisi A., Cozzi F. Polymer supported organic catalysts // Chemical reviews. 2003. V.103. P. 3401-3429.
- Зезин А.Б., Кабанов Н.М., Корокин А.И., Рогачев В.Б. Исследование структура тройного полимерметаллического комплекса поликарболовая кислота-полиэтиленимин-медь(II) // Высокомол. Соед. 1979. Т. А21. №1. С. 209-217.
7. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Кудайбергенов С. Полимерные комплексы и катализаторы. Алматы: Наука, 1982. 192c.
8. Ергожин Е.Е., Менлигазиев Е.Ж. Полифункциональные ионообменники. Алма-Ата: Наука, 1986. С. 224-230.
9. Gregor H.P., Luttinger L.B., Loeb E.M. Metal-polyelectrolyte complexes. I. The polyacrylic acid-copper complex // Journal of Physical Chemistry. 1955. V.59. P.34-39.
10. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. 320c.

#### REFERENCES

- Shupick A.N., Kalashnikov I.S., Perchenko V.N. *Journ. Phys. Chem.* **1984**. 58. 1313-1319 (in Russ.).
- Polinskii V.S., Pshezhevskii A.S. *Polymer Science U.S.S.R.* **1981**. A23. 246-254 (in Russ.).
3. Bekturov E.A., Bimendina E.A., Bimendina L.A., Mamytbekov G.K. Kompleksy vodorastvorimykh polimerov I gidrogelei. Almaty: Gylym, 2002. 220 p. (in Russ.)
- Zhang, A., Li, L., Li, G., Zhang, Y., Gao, S. *Catalysis communication* **2011**, 12, 1183-1187
5. Benaglia M., Puglisi A., Cozzi F. *Chemical reviews*, **2003**, 103, 3401-3429.
6. Kabanov, N.M.; Kozhevnikova, N.A.; Kokorin, A.I.; Rogacheva, V.B.; Zezin, A.B.; Kabanov, V.A. *Polymer Science U.S.S.R.* **1979**, 21, 230-240 (in Russ.).
7. Bekturov E.A., Bimendina L.A., Kudaibergenov S. Polymernye komplekxy I katalizatory. Almaty: Nauka, 1982. 192p. (in Russ.)
8. Ergozhin E.E., Menligaziev E.Z. Polifunktionalnye ionoobmenniki. Almaty: Nauka, 1986. P. 224-230. (in Russ.)
9. Gregor, H.P.; Luttinger, L.B.; Loeb, E.M. *Journal of Physical Chemistry* **1955**, 59, 34-39.
10. Vasilyev V.P. Termodinamicheskiye svoistva pastvorov elektrolitov. M.: Vysshaya shkola, 1982. 320p. (in Russ.)

Ментбаева А.А., Кошикова А.О., Бердібек Г.Б., Сейілханова Г.А., Оспанова Э.К.

**Cu<sup>2+</sup> ЖӘНЕ Co<sup>2+</sup> ИОНДАРЫНЫң ПОЛИЭТИЛЕНИМИНМЕН ЖӘНЕ  
ПОЛИВИНИЛПИРИДИНМЕН КЕШЕНТҮЗҮ УДЕРІСТЕРІНІҢ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫ**

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ.

Полимерметалл кешендерінің түзілу үдерістерін зерттеу қазіргі таңда үлкен қызыгуышылық тұгызуда. Мұндай зерттеудердің нәтижелері полимердің координациялық химия саласын көңейту үшін теориялық маңызымен қатар қолданбалы маңызы зор. Бұл жұмыста мыс(II) және кобальт(II) иондарының полиэтиленниминмен (ПЭИ) және поли4-винилпиридинмен (ПВП) кешентүзу үдерісі потенциометрлік, кондуктометрлік, вискозиметрлік әдістермен зерттелді; олардың химизміне иондық күш пен температуралық әсері анықталды. Cu<sup>2+</sup>:ПЭИ және Cu<sup>2+</sup>:ПВП зерттелген жүйелерде 1:6 құрамды кешенді қосылыстар түзілетіндігі; ал Co<sup>2+</sup>:ПЭИ және Co<sup>2+</sup>:ПВП құрамдары – сәйкесінше 1:6 және 1:4. Металл иондарының полимерлі лигандалармен әрекеттесу сыйбалары ұсынылған. Түрлендірілген Бъеррум әдісімен сұлы және спиртті ортада полимерметалл кешендерінің термодинамикалық тұрақтылық тұрақты шамалары мен кешентүзу үдерісінің термодинамикалық параметрлері есептелді.

Mentbayeva A.A., Koshikova A.O., Berdibek G.B., Seilkhanova G.A., Ospanova A.K.

**LOWS OF COMPLEXFORMATION PROCESSES OF IONS Cu<sup>2+</sup>  
AND Co<sup>2+</sup> POLY(ETHYLENEIMINE) AND POLY(4-VINYLPYRIDINE)**

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty

*Investigation of polymer-metal complex formation processes has special emphasis. Their results do not have only theoretical for developing of polymer's coordination chemistry, but also have importance in application. In this work the complex formation of copper (II) and cobalt(II) ions with poly(ethyleneimine)(PEI) and poly(4-vinylpyridine) (PVP) was studied by potentiometric, conductometric and viscometric methods; influence of ion strength and temperature to their stability was established. It was found that the ratio of Me:L is 1:6 in the investigating systems Cu<sup>2+</sup>:PEI and Cu<sup>2+</sup>:PVP and in the systems Co<sup>2+</sup>:PEI and Co<sup>2+</sup>:PVP – 1:6 and 1:4 respectively. The scheme of the interaction between metal cations and polymeric ligands was proposed. Thermodynamic stability constants of polymer-metal complexes and thermodynamic parameters of complex forming processes in water and in alcohol were calculated by modified method of Bjerrum.*