

Л. П. Олійник, О. І. Макота, З. М. Комаренська, С. І. Герасимчук
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії
olijnik.lilianna@gmail.com

ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ПОЛІЕТИЛЕНІМІНУ З ЙОНАМИ МІДІ (II), НІКЕЛЮ (II), КОБАЛЬТУ (II)

<https://doi.org/10.23939/ctas2022.02.016>

Описано вплив структури глобули поліетиленіміну на комплексоутворення з йонами міді (II), нікелю (II) та кобальту (II). Встановлено значення координаційного числа зі зміною рН розчину для комплексів етилендіаміну, діетилентриаміну та поліетиленіміну з йонами металів. Досліджено, що комплексоутворення цих іонів металів із низькомолекулярними амінами проходить через три стадії та з ПЕІ через дві стадії. Показано, що вміст вільних атомів азоту в ПЕІ, які не реагують з йонами металів, збільшується із підвищенням концентрації ПЕІ в розчині. Кількість мономерних ланок, зв'язаних із йонами металів, залежить від розміру глобули макромолекули, а також від перебігу реакції. Реакція комплексоутворення в розчині визначається дифузійною швидкістю іонів металів у полімерну глобулу. Якщо реакція відбувається у дифузійному полі за низької концентрації полімеру, швидкість комплексоутворення пропорційна до концентрації макромолекул та концентрації іонів металу в розчині.

Ключові слова: поліетиленімін; йони металів; комплексоутворення; поліаміни; метало-полімерні комплекси; полімерна глобула.

Вступ

Вивчення ролі йонів металів у біохімічних процесах, їх впливу на навколишнє середовище та можливості використання в каталітичних процесах є важливою та актуальною тематикою досліджень [1–3]. Особливу увагу привертають процеси комплексоутворення йонів перехідних металів із природними і синтетичними полімерами [4–6]. Механізм цього процесу дуже складний і пов'язаний із хімічною кінетикою комплексоутворення та структурою макромолекул у розчині. Тому особливості комплексоутворення між йонами металів і полімерів потребують подальшого дослідження.

Згідно із результатами досліджень [7] поліетиленіміну (ПЕІ) з йонами кобальту (II), нікелю (II), міді (II) і кадмію (II), експериментальна здатність координації ПЕІ становить 1,6–2,8 ммоль/г [7] і може досягати 3,88 ммоль/г [8]. Це практично дорівнює координаційному числу 4 [8]. Дослідження механізму комплексоутворення йонів міді з (ПЕІ) поліметилетиленіміном показало [9], що близько 70 % полімерних ланок беруть участь у

формуванні комплексів. Структура комплексів із полімерними і низькомолекулярними амінами подібна [9]. Відмінність полягає у реакційній активності низьких і високомолекулярних лігандів, що пов'язано [10] із різною здатністю функціональних груп зв'язувати протони та змінювати структуру макромолекул. За результатами досліджень ПЕІ із йонами кобальту (II) і нікелю (II) в концентрованих розчинах ядерно-магнітним резонансом (ЯМР) [11], комплекси з координаційним числом 2 і 4 утворюються за низьких співвідношень N/Me^{2+} у розчині. ЯМР спектри цих комплексів практично ідентичні й свідчать, що йони утворюють пентагональні цикли із двома сусідніми атомами азоту в макромолекулах. Збільшення співвідношення N/Me^{2+} в розчині призводить до утворення комплексів із координаційними числами 5 і 6. У цьому випадку вода видаляється з координаційної сфери йонів.

Відсутність координативного ефекту в цих комплексах пов'язана із енергетичними витратами під час утворення внутрішньоланцюгових комплексів із координаційними числами 4 або 6.

Титрування ПЕІ у 1N розчині KCl HCl показало [12], що 2/3 іміногруп були нейтралізовані, а константа дисоціації поліелектроліту становила 8,9. Константи утворення комплексів Cu^{2+} і Ni^{2+} , які одержано титруванням суміші ПЕІ з солями металу розчином NaOH, дорівнювали $10^{16.6}$ $10^{15.8}$ для комплексів міді (II) і нікелю (II), відповідно. Дослідження в'язкості розчинів комплексів показали [12], що макромолекула має структуру глобули.

Мета роботи – дослідження утворення складних комплексних сполук поліетиленіміну з йонами міді (II), нікелю (II), кобальту (II) та встановлення значення їх координаційного числа залежно від pH розчину.

Матеріали та методи досліджень

ПЕІ з молекулярною масою 60×10^3 придбано у Sigma-Aldrich. Етилендіамін, діетилентріамін, $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$, і $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ х. ч. реактиви. Гідроксиди металів отримували осадженням розчином гідроксиду натрію з їх сольових розчинів. Реакції комплексоутворення здійснювали в середовищі, вільному від кисню.

Потенціометричне титрування досліджували за допомогою скляних і хлорсрібних електродів за 20 °C. В'язкість розчину визначено за допомогою капілярного віскозиметра за 20 °C. Спектри одержаних сполук вимірювали приладом Spereord 40. Спектри комплексів ПЕІ з йонами міді (II), нікелю (II) і кобальту (II) подано на рис. 1–3.

Концентрацію комплексів розраховували за таким рівнянням [13]:

$$[K] = \frac{(D - \epsilon_{Me}[Me^{2+}]_0)}{(\epsilon_K - \epsilon_{Me})}, \quad (1)$$

де D – оптична густина розчину; ϵ_K і ϵ_{Me} – коефіцієнти екстинції комплексу та йонів металу; $[Me^{2+}]$ – початкова концентрація йонів металів у розчині.

Коефіцієнти екстинції знайдено за концентрації ПЕІ, у десять разів більшої за концентрацію йонів металу. Оптична густина розчину в цьому випадку не залежала від концентрації ПЕІ. Коефіцієнт екстинції встановлено на основі прямих ліній залежності оптичної густини від концентрації йонів металу за сталих концентрацій ПЕІ, які дорівнюють 68,2 за 540 нм, 43,6 за 580 нм і 31,6 на 490 нм для комплексів ПЕІ із

міддю (II), нікелем (II) і кобальтом (II) відповідно. Константи рівноваги під час комплексоутворення визначали за pH 5,1; 6,8 і 7,4 для комплексів ПЕІ з йонами міді (II), нікелю (II) і кобальту (II), відповідно.

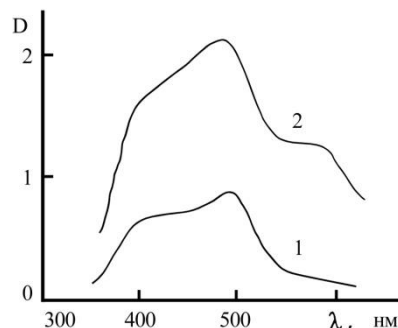


Рис. 1. Спектри кобальт (II) хлориду в водному розчині (1) та комплексу ПЕІ з йонами кобальту (II) (2)

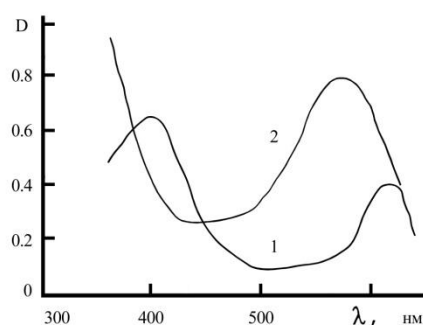


Рис. 2. Спектри нікель (II) сульфату в водному розчині (1) та комплексу ПЕІ з йонами нікелю (II) (2)

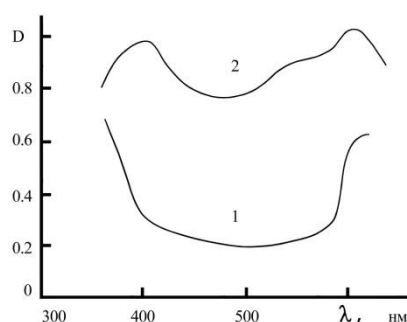


Рис. 3. Спектри міді (II) сульфату в водному розчині (1) та комплексу ПЕІ з йонами міді (II) (2)

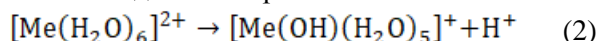
Результати досліджень та їх обговорення

Порівняльне дослідження потенціометричного титрування розчину солей металів етилендіаміном, діетилентріаміном і ПЕІ дає змогу

дослідити особливості комплексоутворення кобальту (II), нікелю (II) і йонів міді (II) з ПЕІ. Як показують рис. 4–6, комплексоутворення цих йонів металів з низькомолекулярними амінами проходить через три стадії та з ПЕІ через дві стадії.

На першій стадії рН розчину солі металу збільшується від 5 до 5,5 для йонів міді (II), від 6,8 до 7,4 для йонів нікелю (II) та 7,4–8,0 для йонів кобальту (II). Очевидно, це пов'язано з утворенням солей аміну. Однак утворення осаду не спостерігали. Дослідження рН водних розчинів солей металів дає змогу з'ясувати механізм першої стадії гідролізу.

Наведемо таке рівняння:



З рівняння (2) ми отримали рівняння (3) для зміни рН із концентрацією йонів металу, де

$$a = \frac{1}{2}$$

$$-\text{pH} = 1/2 \log(K_{\text{H}}) + a \log([\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6] - [\text{H}^+]) \quad (3)$$

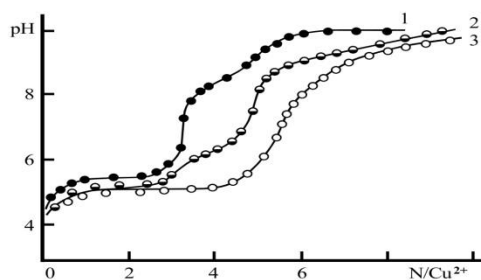


Рис. 4. Залежність рН від відношення концентрації атомів азоту до концентрації йонів міді (II) в розчині у разі титрування розчину сульфату міді (II) розчином діетилентріаміну (1), етилендіаміну (2) та ПЕІ (3)

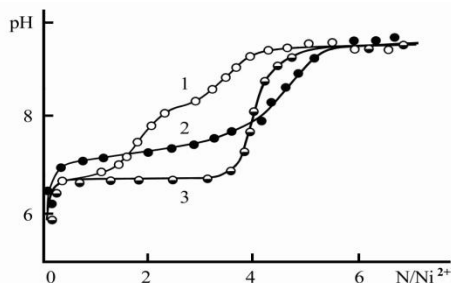


Рис. 5. Залежність рН від відношення концентрації атомів азоту до концентрації йонів нікелю (II) в розчині під час титрування розчину сульфату нікелю (II) розчином діетилентріаміну (1), етилендіаміну (2) та ПЕІ (3)

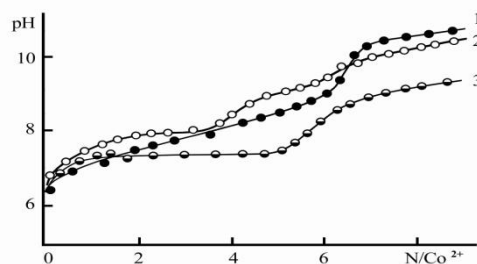
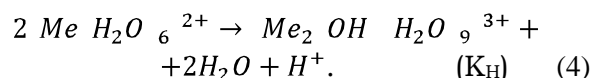


Рис. 6. Залежність рН від відношення концентрації атомів азоту до концентрації йонів кобальту (II) в розчині під час титрування розчину хлориду кобальту (II) розчином діетилентріаміну (1), етилендіаміну (2) та ПЕІ (3)

Як бачимо із рис. 7, експериментальні дані лежать на прямих лініях, які побудовані відповідно до рівняння (3). Коефіцієнти кореляції у всіх випадках перевищують 0,98. Значення a , знайдені з тангенса кута нахилу прямих ліній, дорівнюють 0,96, 0,96 та 1,0 для сульфату міді (II), сульфату нікелю (II) і хлориду кобальту (II) відповідно. Тому реакція гідролізу складніша. Припускаємо, що гідроліз відбувається за реакцією:



У цьому випадку значення a в рівнянні (3) повинно дорівнювати 1, тобто бути близьким до експериментальних значень. Значення $\log(K_{\text{H}})$ дорівнюють $-7,82+0,06$, $-9,98+0,10$ та $-11,42+0,08$ для сульфату міді (II), сульфату нікелю (II) і хлориду кобальту (II) відповідно.

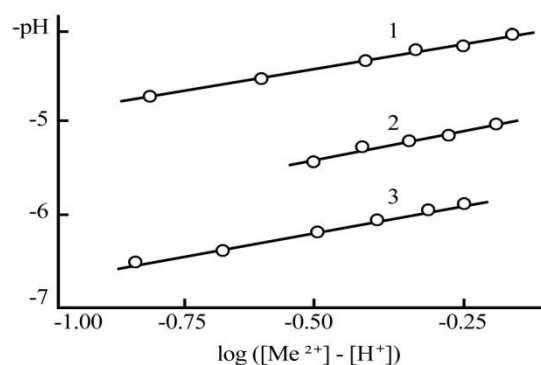


Рис. 7. Залежність рН розчину сульфату мід (II), сульфату нікелю (II), хлориду кобальту (II) від концентрації солі, згідно з рівнянням (3)

Тому гідроксосолі металів $[\text{Me}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ та $[\text{Me}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$

утворюються на першій стадії взаємодії солей металів із амінами. Концентрація цих солей у розчині залежить від співвідношення N/Me^{2+} в розчині (рис. 4–6), якщо не розглядати можливість утворення комплексів з амінами на цій стадії. За рН близько 10 випадають в осад фіолетові кристали комплексу нікель (II) сульфату й етилендіаміну. Елементний аналіз і термогравіметричне дослідження цих кристалів показали, що вони містять одну молекулу води на Ni^{2+} йон. Формула цієї сполуки, з урахуванням координаційного числа $Ni^{2+} - [Ni_2(H_2O)_2En_4](SO_4)_2$. Очевидно, дві молекули води сформували містки між двома йонами нікелю. Це підтверджено рентгенівським аналізом деяких комплексів цих металів [13].

На другій стадії взаємодії солей металів з амінами рН розчину є постійним (рис. 4–6), тобто передбачається утворення комплексу. Координаційне число близьке до 4 під час взаємодії йонів металів з ПЕІ у всіх випадках (рис. 4–6). В'язкість розчину комплексу дорівнює в'язкості розчину ПЕІ за однакового рН та йонної сили. Тому утворення комплексу практично не впливає на структуру макромолекул у розчині. Крім того, комплексоутворення йонів металів з етилендіаміном і діетилентріаміном відбувається через дві стадії (рис. 4–6). Додавання однієї молекули етилендіаміну до йонів металу здійснюється за рН 5,5 для йонів міді (II), 6,8 для йонів нікелю (II) і близько 8 для йонів кобальту (II). Утворення комплексів з двома молекулами етилендіаміну закінчується за рН, близького до 9. Взаємодія діетилентріаміну з сульфатом міді (II) також проходить через три стадії (рис. 4). Однак в цьому випадку ми спостерігали стрибок рН від 5,6–6 до 4,2–4,6, а потім повільне підвищення рН до 6,5–7 за постійної концентрації реагентів у суміші. Очевидно, це пов'язано із перебудовою структури комплексу. Взаємодія діетилентріаміну з йонами кобальту (II) та нікелю (II) проходить через дві стадії із постійним зростанням рН до утворення комплексу на другій стадії із двома молекулами діетилентріаміну (рис. 5 і 6). Відмінність між ПЕІ і низькомолекулярними амінами виявляється під час титрування розчину аміну розчином солі металу (рис. 8 і 9).

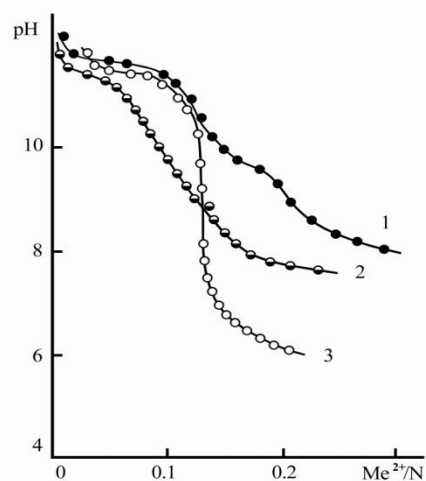


Рис. 8. Залежність рН від відношення концентрації йонів металу до концентрації атома азоту в розчині, одержаному титруванням розчину етилендіаміну розчином сульфату нікелю (II) (1), хлориду кобальту (II) (2) сульфату міді (II) (3)

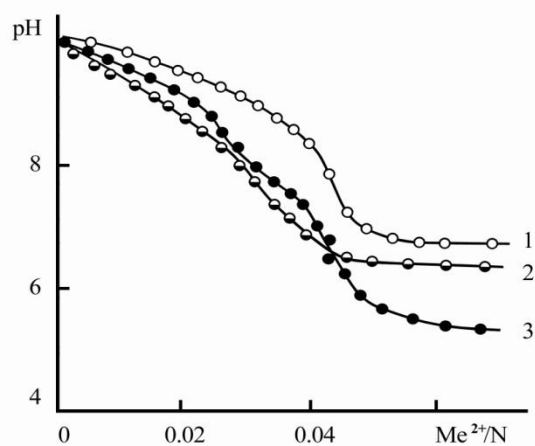
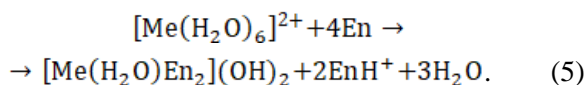


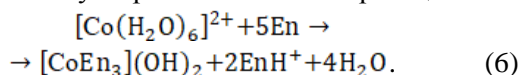
Рис. 9. Залежність рН від відношення концентрації йонів металу до концентрації атома азоту в розчині, одержаному титруванням розчину ПЕІ розчином сульфату нікелю (II) (1), хлориду кобальту (II) (2) сульфату міді (II) (3)

Під час титрування розчину етилендіаміну розчином сульфату міді (II) або сульфатом нікелю (II) перший стрибок зниження рН виникає, коли співвідношення Me^{2+}/N дорівнює 0,125 (рис. 8). Очевидно, $[Me(H_2O)En_2](OH)_2$ утворюється на цій стадії відповідно до реакції:



Перший стрибок рН для солі кобальту (II) спостерігається за співвідношення Co^{2+}/N у

розчині, близького до 0,8. Очевидно, комплекс $[\text{CoEn}_3](\text{OH})_2$ утворюється за такою реакцією:



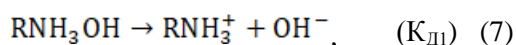
Під час титрування ПЕІ солями металів виразне зниження рН зафіксовано за співвідношення Me^{2+}/N у суміші від 0,03 до 0,04 (рис. 9). Можна припустити, що в цьому випадку з йонами металу взаємодіє тільки частина атомів макромолекул нітрогену. Близько 70–80 % атомів азоту ПЕІ не активні. Це може бути зумовлено глобулярною структурою макромолекул у розчині, коли відбувається реакція тільки з атомами азоту на поверхні частини глобул макромолекул.

Реакцію між ПЕІ і гідроксидами металів здійснили, щоб підтвердити це припущення. Зокрема, суміш 10 % розчину ПЕІ і гідроксиду металу нагрівали, перемішуючи, за 70 °С протягом 24 год, а потім за 20 °С протягом 48 год для досягнення рівноваги. Надлишок гідроксиду відфільтрували, а розчин висушили за 120 °С. Елементний аналіз отриманих комплексів показує, що співвідношення N/Me^{2+} у них дорівнює 11, 16 і 8 для міді (II), кобальту (II) і нікелю (II), відповідно. Тому реакція комплексоутворення не досягає хімічної рівноваги.

За результатами потенціометричного дослідження можна зробити висновок, що механізм реакції комплексоутворення між ПЕІ та йонами металу і вихід продуктів реакції залежать від шляху перебігу реакції. Вміст вільних атомів азоту в ПЕІ, які не реагують з йонами металів, збільшується із підвищенням концентрації ПЕІ у розчині. Це може бути пов'язано зі зміною структури макромолекул у розчині за різних концентрацій.

Досліджували в'язкість розчинів ПЕІ та дисоційованого ПЕІ у водному розчині, щоб виявити вплив стану глобули макромолекули на реакційну здатність ПЕІ.

Дисоціація етилендіаміну та діетилентріаміну у водному розчині відбувається за такою реакцією:



де $\text{R} = \text{HOH}_2\text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_2$ – етилендіамін;

$\text{R} = \text{HOH}_2\text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{NH}_2(\text{OH}) - \text{CH}_2\text{CH}_2$ – етилентріамін.

Це підтверджується лінеаризацією експериментальних даних під час побудови графіка

відповідно до рівняння (8), одержаного з рівняння (7)

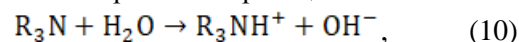
$$\begin{aligned} \text{pH} = &1/2\log K_{\text{д1}} + 14 + \\ &+ 1/2\log(\text{RNH}_3\text{OH}_0 - \text{OH}^-), \end{aligned} \quad (8)$$

де $K_{\text{д1}}$ – константа дисоціації; $[\text{RNH}_3(\text{OH})]_0$ – початкова концентрація аміну.

Значення $\text{p}K_{\text{д1}}$, отримані з рівняння (8), дорівнюють $4,48 \pm 0,12$ і $4,05 \pm 0,20$ для етилендіаміну і діетилентріаміну відповідно. Константа дисоціації етилендіаміну близька до відомих значень, $\text{p}K_{\text{д1}} = 4,04$ [14], 3,94 [15]. Розрахувати $\text{p}K_{\text{д1}}$ для високомолекулярного ПЕІ неможливо, оскільки сусідні аміні групи макромолекул не дисоціюють, а віддалені функціональні групи дисоціюють у вигляді вільної молекули. Розрахунок молекулярної маси фрагмента макромолекул із однією дисоційованою групою утруднений, а його довжина може змінюватися за різних концентрацій ПЕІ. Тому цікаво розрахувати значення $\text{p}K_{\text{д}}$ для концентрації атомів азоту, не враховуючи кількість атомів азоту в молекулі аміну. У цьому випадку рівняння (8) можна записати так

$$\begin{aligned} \text{pH} = &1/2\log K_p \text{H}_2\text{O} + 14 + \\ &+ 1/2\log N_0 - \text{OH}^-, \end{aligned} \quad (9)$$

де K_p – константа рівноваги реакції



де $[\text{N}]_0$ – початкова концентрація атомів азоту в розчині; $[\text{N}]_0 = 2[\text{etda}]_0$ для етилендіаміну, та $[\text{N}]_0 = 3[\text{deta}]_0$ для діетилентріаміну. На рис. 10 показано, що експериментальні дані лежать на прямих у разі побудови графіка відповідно до рівняння (9).

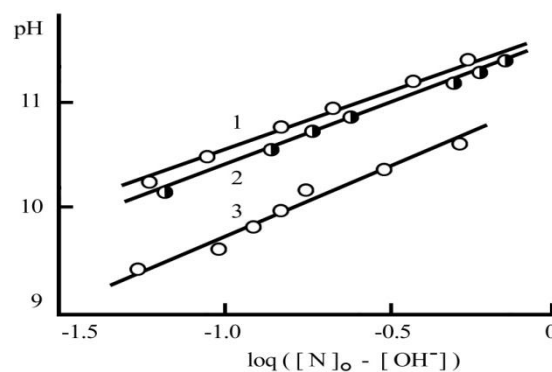


Рис. 10. Залежність між рН та концентраціями розчинів діетилентріаміну (1), етилендіаміну (2) та ПЕІ (3), згідно з рівнянням (9)

Коефіцієнт кореляції дорівнює 0,988; 0,983 та 0,984 для етилендіаміну, діетилентріаміну та ПЕІ, відповідно. Значення $\log(K_p[\text{H}_2\text{O}])$, розраховані з перетину на осі ординат, близькі до $-4,84 \pm 0,12$ для етилендіаміну, $-4,57 \pm 0,20$ для діетилентріаміну та 4,57 для амоній гідроксиду [14, 15]. Значення $\log(K_{pn}[\text{H}_2\text{O}])$ для ПЕІ нижчі, $-5,90 \pm 0,14$. Очевидно, ця відмінність пов'язана із природою полімеру ПЕІ. Концентрація атомів азоту в глобулі макромолекули вища, ніж у розчині низькомолекулярного аміну, їх дисоціація у глобулі обмежена. Концентрацію мономерних ланок у глобулі (моль/л) макромолекул можна розрахувати за наведеним нижче рівнянням:

$$[\text{RN}]_{\text{Гло}} = M_p / (M_1 N_A V_{\text{ГЛ}}), \quad (11)$$

де M_p та M_1 – молекулярна маса полімеру та його ланки; N_A – стала Авогадро; $V_{\text{ГЛ}}$ – об'єм глобули макромолекул.

Концентрацію йонів $[\text{OH}^-]$ у глобулі (моль/л) розраховували за таким рівнянням:

$$[\text{OH}^-]_{\text{ГЛ}} = [\text{OH}^-] / (N_M V_{\text{ГЛ}}) \quad (12)$$

де $[\text{OH}^-]$ – концентрація йонів OH^- у розчині, моль/л; $N_M = c N_A / M_p$ – кількість макромолекул в одиниці об'єму розчину, c – концентрація полімеру в розчині.

Припустимо, що константа дисоціації в глобулі макромолекул близька до константи дисоціації K_e низькомолекулярних амінів у розчині, отриманої відповідно до рівняння (9). Розглядаючи рівняння (9), 11 і 12, можна вивести таке рівняння

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{ГЛ}} V_{\text{ГЛ}} = [\text{OH}^-]^2 N_A / [N M^2 K_e (M_p / M_1 - [\text{OH}^-] N_A / N M)]. \quad (13)$$

Масу води в глобулі (г) макромолекули можна обчислити за таким рівнянням:

$$m_B = M_B [\text{H}_2\text{O}] V_B, \quad (14)$$

де $M_B = 18$ – молекулярна маса води.

Густина глобули макромолекули ρ в розчині наближається до 1000 г/см^3 . Отже, об'єм глобули (л) можна обчислити за таким рівнянням:

$$V_{\text{ГЛ}} = (m_B + m_n) / \rho = (m_B + m_n) / 1000, \quad (15)$$

де $m_n = M_p / N_A$ – маса полімеру в глобулі макромолекул, г.

Об'єм глобули і концентрація води в глобулі макромолекул, розрахована за рівняннями (13)–(15), зменшується зі збільшенням концент-

рації полімеру в розчині. Цей результат збігається з даними віскозиметрії [16–19] щодо залежності об'єму макромолекул у розчині від концентрації полімеру в ньому.

Характеристичну в'язкість полімерів у розведеному розчині можна розрахувати відповідно до [18]

$$n_s / c = [\eta] + K_x [\eta]^2 c, \quad (16)$$

$$\ln(n_r / c) = [\eta] - K_x [\eta]^2 c, \quad (17)$$

де n_s та n_r – питома та відносна в'язкість, відповідно; K_x – константа; c – концентрація полімеру в розчині.

У першому наближенні об'єм глобули макромолекул можна розрахувати за формулою

$$[\eta] = \{(n_s - 1) / c + \ln(n_r)\} / 2. \quad (18)$$

У першому наближенні об'єм глобули макромолекули можна також обчислити за формулою

$$V_{\text{ГЛ}} = [\eta] M_p / N_A. \quad (19)$$

Рівняння (18) і (19) дають змогу розрахувати об'єм глобули для різних концентрацій ПЕІ на основі отриманих експериментальних даних щодо в'язкості полімерних розчинів (рис. 11).

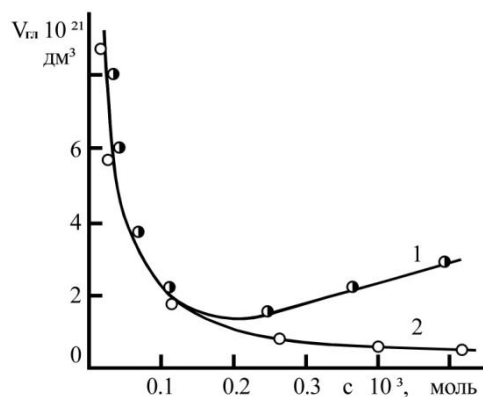


Рис. 11. Залежність об'єму глобули ($V_{\text{ГЛ}}$) макромолекули, знайденої віскозиметричним (1) та потенціометричним (2) методами, від концентрації полімеру

Як показує рис. 11, об'єми глобули ПЕІ, отримані на підставі потенціометричних і віскозиметричних даних полімерних розчинів, близькі за низьких концентрацій полімерів. Відмінність між двома методами спостерігається, якщо полімерна концентрація більша за 0,2 моль ланки на 1. Очевидно, за високих концентрацій полімерів полімерні ланцюги частково зношу-

ються, і макромолекули не можна описати як окремі глобули макромолекул у розчині.

Тому концентрація мономерних ланок полімеру в розчині розподіляється нерівномірно, вона більша в глобулі макромолекули, ніж у розчині навколо глобули. Комплекси з різною стабільною формою у разі одержання йонів металу з ПЕІ. Йони металу в глобулі макромолекул утворюють стабільні комплекси. А йони металів, утворені аміногрупами на поверхні глобули, утворюють комплекси зі стабільністю, близькою до стабільності низькомолекулярних амінів. Реакції утворення комплексів йонів металів з ПЕІ мають, очевидно, дві стадії. На першій стадії комплекс формується на поверхні глобули полімеру. Коли глобула макромолекули пухка або концентрація мономерних ланок полімеру низька, швидкість проникнення йонів у глобулу доволі велика, ступінь комплексоутворення високий. Коли концентрація мономерних ланок полімеру в глобулі велика, утворення комплексу на поверхні полімерної глобули запобігає дифузії йонів металів у глобулу, а ступінь утворення комплексу низький.

Висновки

Досліджено особливості комплексоутворення кобальту (II), нікелю (II) і йонів міді (II) з ПЕІ. Показано, що комплексоутворення цих йонів металів із низькомолекулярними амінами проходить через три стадії та з ПЕІ через дві стадії. На першій стадії рН розчину солі металу збільшується від 5 до 5,5 для йонів міді (II), від 6,8 до 7,4 для йонів нікелю (II) та 7,4–8,0 для йонів кобальту (II).

На другій стадії взаємодії солей металів з амінами рН розчину є постійним, тобто передбачається утворення комплексу. Координаційне число близьке до 4 під час взаємодії йонів металів з ПЕІ у всіх випадках.

Комплексоутворення йонів металів з етилендіаміном і діетилентріаміном відбувається через дві стадії. Додавання однієї молекули етилендіаміну до йонів металу спостерігається за рН 5,5 для йонів міді (II), 6,8 для йонів нікелю (II) і близько 8 для йонів кобальту (II). Утворення комплексів з двома молекулами етилендіаміну закінчується за рН, близького до 9. Взаємодія діетилентріаміну із сульфатом міді (II) також проходить через три стадії. Однак у цьому

випадку спостерігається стрибок рН від 5,6–6 до 4,2–4,6, а потім повільне підвищення рН до 6,5–7 за постійної концентрації реагентів у суміші, що пов'язано із перебудовою структури комплексу. Взаємодія діетилентріаміну з йонами кобальту (II) та нікелю (II) проходить через дві стадії із постійним зростанням рН до утворення комплексу на другій стадії із двома молекулами діетилентріаміну.

References

1. Niu S., Hall M. B. (2000). Theoretical studies on reactions of transition-metal complexes. *Chemical Reviews*, 100(2), 353–406. DOI: 10.1021/cr980404y.
2. Swiegers G. F., Malefetse T. J. (2000). New Self-Assembled Structural Motifs in Coordination Chemistry. *Chemical Reviews*. Sep. 15;100(9):3539. DOI: 10.1021/cr990110s.
3. Hush N. S., Reimers J. R. (2000). Solvent effects on the electronic spectra of transition metal complexes. *Chemical Reviews*, 100(2), 775–796. DOI: 10.1021/cr980409v.
4. Munakata M., Wu P., Kuroda-Sowa T. (1999). Mobility of Silver (I) Ions around the Propeller Ligand, Hexaphenylbenzene (HPB), in Silver(I) π -Complexes. *Inorganic Chemistry*, 38(25), 5668–5673. doi.org/10.1021/ic990143q.
5. Shinpei Hasegawa, Satoshi Horike, Ryotaro Matsuda, Shuhei Furukawa, Katsunori Mochizuki, Yoshinori Kinoshita and Susumu Kitagawa (2007). Three-Dimensional Porous Coordination Polymer Functionalized with Amide Groups Based on Tridentate Ligand: Selective Sorption and Catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 129 (9), 2607–2614. doi.org/10.1021/ja067374y.
6. Robert W. Elliott, Ashley L. Sutton, Brendan F. Abrahams, Deanna M. D'Alessandro, Lars Goerigk, Carol Hua, Timothy A. Hudson, Richard Robson, Keith F. White. (2021) Multifunctional Coordination Polymer Exhibiting Reversible Mechanical Motion Allowing Selective Uptake of Guests and Leading to Enhanced Electrical Conductivity. *Inorganic Chemistry*, 60(17), 13658–13668. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01979>.
7. Jing-Jing Huang, Jie-Hui Yu, Fu-Quan Bai, Ji-Qing Xu. White-Light-Emitting (2018). Materials and Highly Sensitive Detection of Fe³⁺ and Polychlorinated Benzenes Based on Ln-Metal-Organic Frameworks. *Crystal Growth & Design*, 18(9), 5353–5364. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00773>.
8. Bernabé L. Rivas&Kurt E. Geckeler. Part of the Advances in Polymer Science book series. Polymer, vol. 102, Polymer Synthesis Oxidation Processes, 171–188. 2005). DOI: 10.1007/3-540-55090-9_6.

9. K. Geckeler, G. Lange, H. Eberhardt and E. Bayer. (2001). Polymer-metal complexes for environmental protection. Chemoremediation in the aqueous homogeneous phase. *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 73, No. 1, 129–136. <http://dx.doi.org/10.1351/pac200173010129>.
10. Chekulayeva J. A., Fonova I. V., Ignatenko A. V., Ponomarenko V. A. (1985). *Highmol Compounds (USSR)*, B27, 601–604. <https://ur.booksc.me/book>.
11. Firlik S., Skupiński W., Wielgosz Z., & Stasiński J. (2015). Application of the copper (II)-aminosilane catalysts in the oxidative polymerization of 2,6-dimethylphenol. *Polimery*, 60(6), 372–376. <https://doi.org/10.14314/polimery.2015.372>.
12. Oliynyk L. P., Makota O. I., Komarenska Z. M., Bernatska N. L. (2021). Investigation of complex formation of cobalt (II) ions with polyacrylic acid. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, Vol. 4, No. 193–198.
13. Kislenco V. N., Oliynyk L. P. Treatment of humic acids with ferric, aluminium, and chromium ions in water. *Journal of Colloid and interface Science*, 269(2004), 388–393. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.07.040>.
14. Cotton F. Albert; Wilkinson, Geoffrey (2006). *Quimica inorganica avanzada/ Advanced Inorganic Chemistry (Spanish Edition) b*. Published by Editorial Limusa S. A. De C. V., p. 59214.
15. Chundak S. Iu., Barchii I. Ie. (2019). *Osnovy khimii kompleksnykh spoluk: navchalnyi posibnyk*. Uzhhorod: Vyd-vo UzhNU “Hoverla” 133 s. ISBN 978-617-7333-93-6. m. Uzhhorod, Ukraina.
16. Aşlışah Açıkseç, Necmittin Çömez and Fatih Biryani. (2018). Preparation and Characterization of Styrene Bearing Diethanolamine Side Group, Styrene Copolymer Systems, and Their Metal Complexes. *Hindawi International Journal of Polymer Science* Vol. 2018, Article ID 6703783, 15 p. <https://doi.org/10.1155/2018/6703783>.
17. Pomohailo A. D. Rozenberh A. S., Ufliand Y. E. (2000). *Nanochastytsy metallov v polymerakh*. Moskva: Khymyia.
18. Lázaro-Martínez J. M., Monti G. A., Chattah A. K. (2013). Insights into the coordination sphere of copper ion in polymers containing carboxylic acid and azole groups. *Polymer*, 54(19), 5214–5221. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.07.036>.
19. Annenkov V. V., Danilovtseva E. N., Saraev V. V., Mikhaleva A. I. (2003). Complexation of copper (II) ions with imidazole–carboxylic polymeric systems. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 41, 2256. DOI: 10.1002/pola.10769.

L. P. Oliynyk, O. I. Makota, Z. M. Komarenska, S. I. Gerasimchuk

Lviv Polytechnic National University,

Department of Physical, Analytical and General Chemistry

RESEARCH OF COMPLEX FORMATION OF POLYETHYLENIMINE WITH COPPER (II), NICKEL (II), COBALT (II) IONS

There is described the influence of polyethylenimine globule structure on complexation with copper (II), nickel (II) and cobalt (II) ions. There are determined the values of the coordination number with the change of the pH of the solution for the complexes of ethylenediamine, diethylenetriamine and polyethylenimine with metal ions. It is investigated that the complexation of these metal ions with low molecular weight amines passes through three stages and with PEI through two stages. It is shown that the content of free nitrogen atoms in PEI, which do not react with metal ions, increases with increasing concentration of PEI in solution. The number of monomer units associated with metal ions depends on the size of the globule of the macromolecule, as well as the reaction process. The complexation reaction in solution is determined by the diffusion of metal ions into the polymer globule. If the reaction takes place in a diffusion field at a low polymer concentration, the rate of complexation is proportional to the concentration of macromolecules and the concentration of metal ions in solution.

Key words: polyethylenimine; metal ions; complex formation; polyamines; metal-polymer complexes; polymer globule.