

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

6 (414)

**ҚАРАША – ЖЕЛТОҚСАН 2015 ж.
НОЯБРЬ – ДЕКАБРЬ 2015 г.
NOVEMBER – DECEMBER 2015**

1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі
М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансұров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і:

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Мангашян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Башов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии». ISSN 2224-5286

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2015

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

S.M. Adekenov, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkhitbayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

V.Ye. Agabekov, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2224-5286

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2015

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,
e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 10 – 16

DETERMINATION OF COORDINATION PARAMETERS OF TRANSITION METAL COMPLEXES WITH POLYSACCHARIDES

E. T. Talgatov, A. K. Zharmagambetova

D. V. Sokolskii Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: eldar-talgatov@mail.ru, zhalima@mail.ru

Key words: complexation, polymer-metal complex, polysaccharides, stability of the complex, composition of the complex

Abstract. Coordination parameters of Ni^{2+} , PdCl_4^{2-} and $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ with polysaccharides (pectin, chitosan and gellan) were determined by measurement of metal ions equilibrium concentrations. It is shown that the values of apparent coordination numbers of nickel complexes decreases, depending on the nature of polymers in the following sequence Pec-Ni (1.53) > Gel-Ni (1.29) > Chit-Ni (1.27). The nonintegers of the coordination numbers caused by the fact that nickel is coordinated to both one and two polymeric ligands. Depending on the nature of the interaction between metal ion and polymers the stability of nickel (II) polymer-metal complexes decreases in the row: Gel-Ni (1.4×10^8) > Pec-Ni (2.9×10^6) > Chit-Ni (0.9×10^6). It is shown that palladate- and ferrocyanide ions are interacted only with protonated amino-groups of chitosan. Thus, the values of the apparent coordination numbers of $\text{Chit}^+ - \text{PdCl}_4^{2-}$ and $\text{Chit}^+ - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ systems are equal to 1.8. The apparent stability constants of $\text{Chit}^+ - \text{PdCl}_4^{2-}$ (4.3×10^7) and $\text{Chit}^+ - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (2.5×10^7) complexes also have closed values. The obtained data on the composition and stability of polymer-metal complexes can be used to develop new types of catalysts.

УДК 541.49; 541.572.54; 547.458.5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИСАХАРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Э. Т. Талгатов, А. К. Жармагамбетова

Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: комплексообразование, полимер-металлический комплекс, полисахариды, устойчивость комплекса, состав комплекса.

Аннотация. Путем измерения равновесных концентраций ионов металлов были определены координационные параметры комплексов полисахаридов (пектин, хитозан и желлан) с ионами Ni^{2+} , PdCl_4^{2-} и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Показано, что комплексы никеля в зависимости от природы полимера по величине условной константы связывания располагаются в ряд Пек-Ni (1,53) > Гел-Ni (1,29) > Хит-Ni (1,27), т.е. никель координирован как к одному, так и к двум полимерным лигандам. Устойчивость полимер-металлических комплексов никеля (II) снижается в ряду: Гел-Ni ($1,4 \times 10^8$) > Пек-Ni ($2,9 \times 10^6$) > Хит-Ni ($0,9 \times 10^6$), что определяется химизмом взаимодействия металла с функциональными группами полисахаридов. Показано, что палладат- и ферроцианид-ионы взаимодействуют только протонированными аминогруппами хитозана. Так, значения условных констант связывания для систем $\text{Хит}^+ - \text{PdCl}_4^{2-}$ и $\text{Хит}^+ - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ равны 1,8. Константы устойчивости комплексов $\text{Хит}^+ - \text{PdCl}_4^{2-}$ ($4,3 \times 10^7$) и $\text{Хит}^+ - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ($2,5 \times 10^7$) также имеют близкие значения. Полученные сведения о составе и устойчивости полимер-металлических комплексов могут быть использованы для конструирования каталитических систем.

В связи истощением углеводородных ресурсов и ухудшением экологической ситуации особое значение приобретают природные полисахариды как альтернатива синтетическим полимерам, чья возобновляемая природа, биосовместимость и биоразлагаемость с этой точки зрения является весомым преимуществом в синтезе материалов целевого назначения [1-4]. Наличие в структуре полисахаридов большого количества электронодонорных атомов определяют их способность образовывать устойчивые хелатные комплексы с ионами переходных металлов, которые находят широкое практическое применение. Так, имеются сведения по применению полисахаридных комплексов в качестве лекарственных средств, мембран, загустителей и т.д. [5-7].

Природные полисахариды хорошо известны как носители в ферментативном катализе. В связи с этим одной из перспективных областей применения полисахаридных комплексов с ионами металлов является конструирование каталитических систем [8-19].

Исследование процесса комплексообразования, определение состава и стабильности комплексов играет важную роль в выборе условий синтеза, использования и хранения разрабатываемых катализаторов. Значение константы устойчивости комплекса может отражать потенциальные возможности его повторного использования в каталитических процессах (вымывание металла из полимер-металлического комплекса) [20].

В настоящей работе методом спектрофотометрии были определены состав и устойчивость комплексов пектина, хитозана и геллана с ионами никеля (II), а также комплексов хитозана с анионными ионами палладия (II) и железа (II).

Экспериментальная часть

В качестве полимерных лигандов использовали природные полисахариды – пектин (Пек, $M_w = 15\ 000$, содержание уронидных компонентов – 91,3%, степень этерификации – 64,3 %), хитозан (Хит, $M_w = 250\ 000$, степень деацетилирования – 85%, Sigma-Aldrich) и геллан (Гел, продукт аэробной ферментации биомассы, провоцируемой бактерией *Sphingomonas elodea*, Zhejiang DSM Zhongken Biotechnology Co., Ltd.). В качестве прекурсоров ионов комплексообразователей использовали следующие соли: $PdCl_2$ (59-60% Pd), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (XЧ), $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (ЧДА).

Определение координационных параметров проводили по методике, описанной в работе [20]. Равновесие реакции комплексообразования выражали по следующей схеме:



где M представляет собой ион металла, L – лиганд (мономерное звено полимерной цепи), и ML_n – полученный комплекс.

Используя уравнение (1), получим выражения для расчета условной константы устойчивости комплекса (β_a) и количества полимерных лигандов участвующих в образовании комплекса (n):

$$\beta_a = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (2)$$

и

$$n = \frac{[L]_r}{[M]_r} = \frac{[L]_0 - [L]}{[M]_0 - [M]}, \quad (3)$$

где [M] и [L] – равновесные концентрации иона металла и полимерного лиганда соответственно, а индексы 0 и r обозначают исходные концентрации реагентов и концентрации реагентов, израсходованных на образование комплекса соответственно.

Используя уравнение (3), выразим равновесную концентрацию лиганда:

$$[L] = [L]_0 - n\{[M]_0 - [M]\}. \quad (4)$$

При условии полного осаждения комплекса из системы равновесная концентрация комплекса $[ML_n]$ будет равна 1. Подставив значения равновесной концентрации комплекса, равной 1, и равновесной концентрации полимерного лиганда, выраженной через уравнение (4), в уравнение (2) получим следующее выражение с двумя неизвестными:

$$\beta_a = \frac{1}{[M]\{[L]_0 - n([M]_0 - [M])\}^n} \quad (5)$$

или

$$\lg \beta_a = -\lg[M] \{[L]_0 - n[M]_r\}^n. \quad (6)$$

Зная значения исходных концентраций иона металла $[M]_{0i}$ и полимерного лиганда $[L]_{0i}$ и определив равновесные концентрации иона металла $[M]_i$, получим серию кривых зависимости $\lg \beta_{ai} = f(n_i)$. Точка пересечения двух кривых является решением уравнения с двумя неизвестными $\lg \beta_{ai}$ и n_i . Распределив кривые по парам, получим серию точек пересечения, представляющих собой ряд решений уравнения (6), с помощью которых получим средние значения $\overline{\lg \beta_a}$ и \bar{n} .

Процедура определения координационных параметров включала в себя стадии: смешивания растворов полисахаридов и солей металлов; перемешивание полученных растворов в течение 3 часов для довершения реакции; высаживание полимер-металлического комплекса ацетоном; измерение равновесных концентраций ионов металлов в растворе; построение серии кривых зависимости $\lg \beta_{ai} = f(n_i)$. Смешивание растворов полимеров с солями металлов осуществляли таким образом, чтобы получить растворы с различными исходными концентрациями полимерных лигандов и ионов металлов.

Равновесные концентрации ионов металлов определяли на спектрофотометре СФ-2000, при этом ионы никеля (II) и ферроцианид-иона (II) переводили в окрашенные соединения (метод химического проявления) по реакции с диметилглиоксимом и хлоридом железа (III), соответственно. Калибровку спектрофотометра осуществляли с помощью серии стандартных растворов при длинах волн $\lambda_{Pd} = 425$, $\lambda_{Fe} = 710$, $\lambda_{Ni} = 470$ нм.

При исследовании комплексообразования полисахаридов с ионами металлов учитывалось химическое строение полимера. Так, макромолекулы пектина и геллана имеют в своем составе карбоксильную группу (-COOH), которая способна взаимодействовать с Ni^{2+} . Полученные средние значения условных констант связывания (\bar{n}) и устойчивости ($\overline{\beta_a}$) для систем Пек-Ni и Гел-Ni составили: $\bar{n} = 1,53 \pm 0,07$ и $1,29 \pm 0,06$; $\overline{\lg \beta_a} = 6,46 \pm 0,31$ и $8,14 \pm 0,38$; $\overline{\beta_a} = 2,9 \times 10^6$ и $1,4 \times 10^8$, соответственно (рисунок 1).

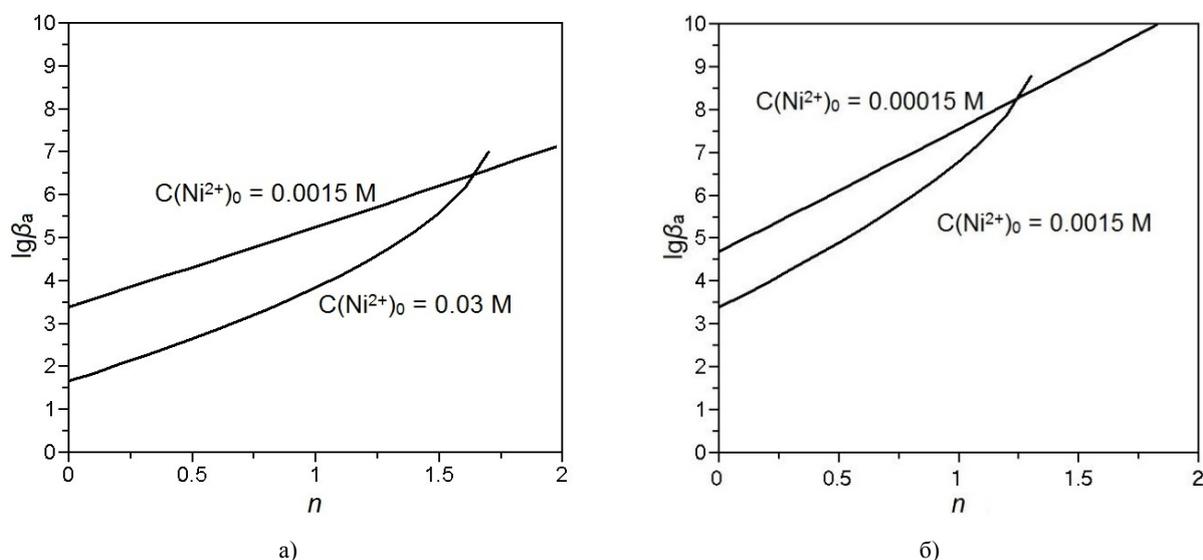


Рисунок 1 – Зависимость между $\lg \beta_a$ и n при взаимодействии:
(а) Пек (0,015 М) с Ni^{2+} (0,0015 и 0,03 М) и (б) Гел (0,0015 М) с Ni^{2+} (0,0015 и 0,00015 М)

Хитозан, имея в своем составе электродонорную амино-группу, также может образовывать с катионом никеля (II) координационное соединение по принципу донорно-акцепторного взаимодействия. Однако хитозан растворяется только в подкисленном водном растворе, при его растворении аминогруппа протонируется и образует макрокатион хитозания, который по своей природе не может взаимодействовать с катионом никеля (II). Поэтому, для получения комплекса хитозана с Ni^{2+} , и определения его координационных параметров необходимо осуществить депротонирование амино-групп полисахарида. С целью исключения возможности гидролиза иона

никеля, и выпадения в осадок гидроксида никеля до депротонирования макрокатиона хитозана, а также установления возможности образования комплекса хитозана с Ni^{2+} , проводили потенциометрическое титрование гидроксидом калия растворов хлорида никеля, хитозана и хитозана в присутствии ионов Ni^{2+} (рисунок 2).

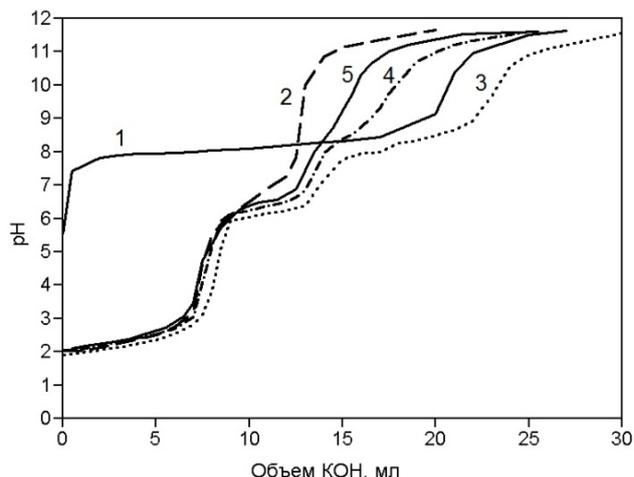


Рисунок 2 – Потенциометрическое титрование растворов хлорида никеля (1), хлорида хитозана (2) и хлорида хитозана в присутствии ионов никеля с мольными соотношениями никеля к хитозану 1:1 (3), 1:2 (4) и 1:3 (5)

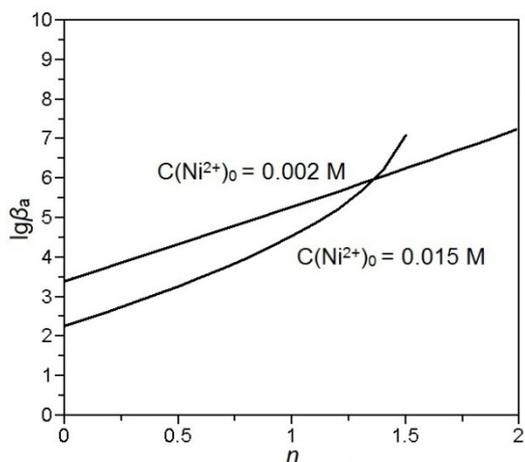


Рисунок 3 – Зависимость между $\lg \beta_a$ и n при взаимодействии Хит (0,015 М) с Ni^{2+} (0,015 и 0,002 М)

Согласно данным потенциометрического титрования депротонирование amino-групп хитозана начинается при $\text{pH} > 6,0$. Гидролиз ионов никеля (II) начинается при $\text{pH} > 7,5$, а при $\text{pH} > 8,0$ наблюдается выпадение осадка. Кривые потенциометрического титрования растворов хитозана в присутствии Ni^{2+} показали, что в интервале pH от 7,2 до 7,5 полимер-металлический комплекс хитозана с никелем полностью выпадает в осадок, то есть гидролиз ионов никеля происходит только после полного депротонирования макрокатиона хитозана (рисунок 2). В связи с этим, определение равновесных концентраций ионов никеля осуществляли при $\text{pH} 7,5$.

Средние значения координационных параметров комплекса Хит- Ni^{2+} составили: $\bar{n} = 1,27 \pm 0,06$; $\overline{\lg \beta_a} = 5,95 \pm 0,23$; $\overline{\beta_a} = 0,9 \times 10^6$ (рисунок 3).

Сравнительный анализ комплексов никеля (II) с различными полисахаридами показал, что полученные комплексы по величине условной константы связывания располагаются в ряд Пек- $\text{Ni} >$ Гел- $\text{Ni} >$ Хит- Ni^{2+} . Не целые значения констант связывания указывают на то, что полимерметаллические комплексы имеют более сложное строение, чем комплексы с малыми лигандами. То есть ион металла может быть координирован как с одним, так и с двумя полимерным лигандам (рисунок 4). При этом, чем выше значение константы связывания, тем выше вероятность образования комплекса, в котором ион металла связан с двумя полимерными лигандами. В данном

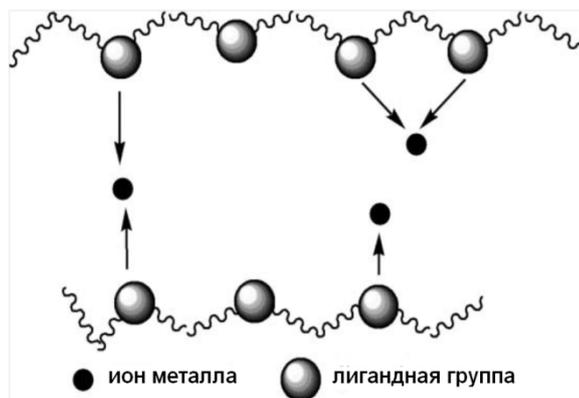


Рисунок 4 –
Схема неполной координации
между полимерным лигандом
и ионом металла

случае никель преимущественно координирован с одним мономолекулярным звеном макромолекул геллана и хитозана, что, вероятно, связано с высокими значениями полимеризации этих полисахаридов и как следствие, со стерическими затруднениями.

По уменьшению устойчивости полимер-металлические комплексы никеля (II), в зависимости от природы полимера, располагаются в ряд: Гел-Ni > Пек-Ni > Хит-Ni²⁺. Наибольшую устойчивость демонстрирует комплекс Гел-Ni, что связано с более прочным связыванием ионов никеля с карбоксильной группой полимера. Устойчивость пектата никеля почти в 50 раз ниже устойчивости комплекса Гел-Ni, что обусловлено высокой степенью этерификации пектина (64,3%). То есть комплексообразование в системе пектин-никель протекает преимущественно по донорно-акцепторному механизму, как и в случае комплекса никеля с хитозаном.

При растворении хитозана в подкисленном растворе образуется положительно заряженная макромолекула хитозания, которая может взаимодействовать с отрицательно заряженными ионами PdCl₄²⁻ и Fe(CN)₆⁴⁻ путем электростатического притяжения. Полученные средние значения условных констант связывания (\bar{n}) и устойчивости ($\bar{\beta}_a$) для систем Хит⁺-PdCl₄²⁻ и Хит⁺-Fe(CN)₆⁴⁻ оказались близкими и составили: $\bar{n} = 1,80 \pm 0,08$ и $1,80 \pm 0,06$; $\overline{\lg \beta}_a = 7,63 \pm 0,37$ и $7,40 \pm 0,30$; $\bar{\beta}_a = 4,3 \times 10^7$ и $2,5 \times 10^7$, соответственно (рисунок 5).

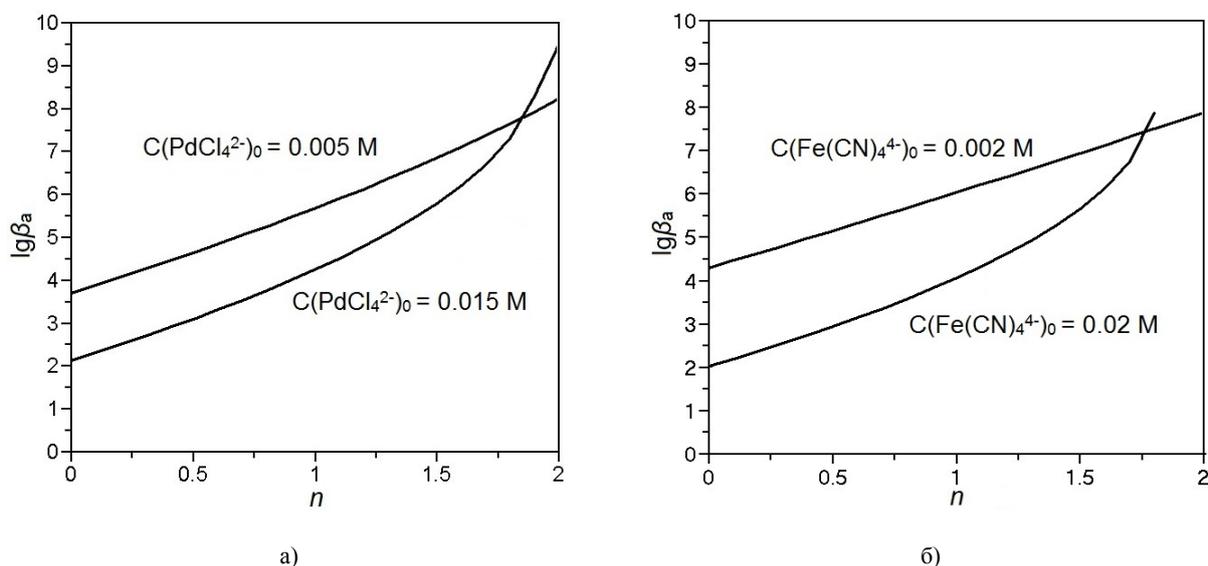


Рисунок 5 – Зависимость между $\lg \beta_a$ и n при взаимодействии: (а) Хит (0.015 М) с PdCl₄²⁻ (0.015 и 0.005 М) и (б) Хит (0.02 М) с Fe(CN)₆⁴⁻ (0.02 и 0.002 М)

Значения условных констант связывания для обеих систем равные 1,8 обусловлены, тем, что при растворении хитозана протонируются только аминогруппы, которые и участвуют во взаимодействии с палладат- и ферроцианид-ионами. Более высокие значения n (близки к 2) в комплексах Хит⁺-PdCl₄²⁻ и Хит⁺-Fe(CN)₆⁴⁻ по сравнению с комплексом Хит-Ni²⁺ связаны с меньшим стерическим эффектом (или его отсутствием). То есть в отличие от хитозана макрокатион хитозания обладает подвижностью. Константы устойчивости комплексов Хит⁺-PdCl₄²⁻ и Хит⁺-Fe(CN)₆⁴⁻ также имеют близкие значения и, на порядок, выше константы устойчивости комплекса Хит-Ni²⁺. Это связано с тем, что при взаимодействии противоионов образуется более прочная связь, чем при взаимодействии ионов по донорно-акцепторному механизму.

Таким образом, путем измерения равновесных концентраций ионов металлов были определены координационные параметры комплексов полисахаридов с ионами металлов. Показано, что внутри комплекса ион металла может быть координирован как к одному, так и к двум полимерным лигандам, при этом значения условных констант связывания определяются подвижностью макромолекул в комплексе. Устойчивость комплексов определяется природой взаимодействия ионов металлов с функциональными группами полисахаридов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Averous L. Biodegradable Polymers / Averous L., Pollet E. // *Green Energy and Technology, Environmental Silicate Nano-Biocomposites* / edited by Averous L., Pollet E. – London: Springer. – 2012. V. 6. – P. 13-39
- [2] Vroman I., Tighzert L. Biodegradable Polymers // *Materials*. – 2009. - № 2. – P. 307-344
- [3] Chung Y.-L., Ansari S., Estevez L., Hayrapetyan S., Giannelis E.P., Lai H.-M. Preparation and properties of biodegradable starch–clay nanocomposites // *Carbohydrate Polymers*. – 2010. - № 79. – P. 391-396
- [4] Wang S.F., Shen L., Tong Y.J., Chen L., Phang I.Y., Lim P.Q., Liu T.X. Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization // *Polymer Degradation and Stability*. – 2005. - №90. – P. 123-131
- [5] Gyurcsik B., Nagy L. Carbohydrates as ligands: coordination equilibria and structure of the metal complexes // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2000. - №. 203. – P. 81-149
- [6] Сибикина О.В., Иозеп А.А., Москвин А.В. Комплексы полисахаридов с ионами металлов: применение и строение (обзор) // *Химико-фармацевтический журнал*. – 2009. – Т. 43. – №6. – С. 35-39
- [7] Quignard F. From Natural Polysaccharides to Materials for Catalysis, Adsorption, and Remediation / Quignard F., di Renzo F., Guibal E. // *Top. Curr. Chem.* / edited by Rauter A. P., Vogel P., Queneau Y. – Heidelberg: Springer. – 2010. - V. 294. - P. 165-197
- [8] Paganelli S., Piccolo O., Baldi F., Tassini R., Gallo M., La Sorella G. Aqueous biphasic hydrogenations catalyzed by new biogenerated Pd-polysaccharide species // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – № 451. – P. 144-152
- [9] Raspolli Galletti A.-M., Antonetti C., Bertoldo M., Piccinelli F. Chitosan as biosupport for the MW-assisted synthesis of palladium catalysts and their use in the hydrogenation of ethyl cinnamate // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – № 468. – P. 95-101
- [10] Khazaei A., Rahmati S., Hekmatian Z., Saeednia Sh. A green approach for the synthesis of palladium nanoparticles supported on pectin: Application as a catalyst for solvent-free Mizoroki-Heck reaction // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2013. – № 372. – P. 160-166
- [11] Zeng M., Zhang X., Shao L., Qi Ch., Zhang X.-M. Highly porous chitosan microspheres supported palladium catalyst for coupling reactions in organic and aqueous solutions // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2012. - № 704. – P. 29-37
- [12] Sorokin A. B., Quignard F., Valentin R., Mangematin S. Chitosan supported phthalocyanine complexes: Bifunctional catalysts with basic and oxidation active sites // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. - № 309. – P. 162-168
- [13] Wei D., Ye Y., Jia X., Yuan Ch., Qian W. Chitosan as an active support for assembly of metal nanoparticles and application of the resultant bioconjugates in catalysis // *Carbohydrate Research*. – 2010. - № 345. – P. 74-81
- [14] Demetgul C. Synthesis of the ketimine of chitosan and 4,6-diacetylresorcinol, and study of the catalase-like activity of its copper chelate // *Carbohydrate Polymers*. – 2012. - № 89. – P. 354-361
- [15] Di Giuseppe A., Crucianelli M., Passacantando M., Nisi S., Saladino R. Chitin- and chitosan-anchored methyltrioxorhenium: An innovative approach for selective heterogeneous catalytic epoxidations of olefins // *Journal of Catalysis*. – 2010. - № 276. – P. 412-422
- [16] Jouannin C., Dez I., Gaumont A.-C., Taulemesse J.-M., Vincent T., Guibal E. Palladium supported on alginate/ionic liquid highly porous monoliths: Application to 4-nitroaniline hydrogenation // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2011. - № 103. – P. 444-452
- [17] Cai X., Wang H., Zhang Q., Tong J., Lei Z. Magnetically recyclable core–shell Fe₃O₄@chitosan-Schiff base complexes as efficient catalysts for aerobic oxidation of cyclohexene under mild conditions // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2014. - № 383– 384. – P. 217– 224
- [18] Kramareva N. V., Finashina E. D., Kucherov A. V., Kustov L. M. Copper Complexes Stabilized by Chitosans: Peculiarities of the Structure, Redox, and Catalytic Properties // *Kinetics and Catalysis*. - 2003. - V. 44. - № 6. - P. 793–800.
- [19] Li C., Lei Z., Ma H., Wu Sh., Sun Q. Baeyer–Villiger Oxidation of Ketones with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Chitosan-Supported Dendritic Sn Complexes // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 2012. - № 33. – P. 983–989
- [20] Haiyan M., Yuguang L., Hong Y., Qiang L., Minghao R., Xubi G., Ying G., Yinfeng L. Determination of Coordination Parameters of Cd²⁺ and Zn²⁺ with Polyvinyl Alcohol and Chitosan // *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. – 2011. – № 50. – P. 132-143

REFERENCES

- [1] Averous L., Pollet E. Biodegradable Polymers. *Green Energy and Technology, Environmental Silicate Nano-Biocomposites*. **2012**, VI, 13-39. (in Eng.).
- [2] Vroman I., Tighzert L. *Materials*. **2009**, 2, 307-344. (in Eng.).
- [3] Chung Y.-L., Ansari S., Estevez L., Hayrapetyan S., Giannelis E.P., Lai H.-M. *Carbohydrate Polymers*. **2010**, 79, 391-396
- [4] Wang S.F., Shen L., Tong Y.J., Chen L., Phang I.Y., Lim P.Q., Liu T.X. *Polymer Degradation and Stability*. **2005**, 90, 123-131

- [5] Gyurcsik B., Nagy L. *Coordination Chemistry Reviews*. **2000**, 203, 81-149 (in Eng.).
- [6] Sibikina O.V., Iozep A.A., Moskvina A.V. Polysaccharide complexes with metal cations: structure and application (a review). *Pharm Chem J*. **2009**, 43, 6, 35-39 (in Russ.).
- [7] Quignard F., di Renzo F., Guibal E. From natural polysaccharides to materials for catalysis, adsorption, and remediation. *Top. Curr. Chem*. **2010**, 294, 165-197. (in Eng.).
- [8] Paganelli S., Piccolo O., Baldi F., Tassini R., Gallo M., La Sorella G. *Applied Catalysis A: General*. **2013**, 451, 144-152 (in Eng.).
- [9] Raspolli Galletti A.-M., Antonetti C., Bertoldo M., Piccinelli F. *Applied Catalysis A: General*. **2013**, 468, 95-101 (in Eng.).
- [10] Khazaei A., Rahmati S., Hekmatian Z., Saeednia Sh. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2013**, 372, 160-166 (in Eng.).
- [11] Zeng M., Zhang X., Shao L., Qi Ch., Zhang X.-M. *Journal of Organometallic Chemistry*. **2012**, 704, 29-37. (in Eng.).
- [12] Sorokin A. B., Quignard F., Valentin R., Mangematin S. *Applied Catalysis A: General*. **2006**, 309, 162-168. (in Eng.).
- [13] Wei D., Ye Y., Jia X., Yuan Ch., Qian W. *Carbohydrate Research*. **2010**, 345, 74-81. (in Eng.).
- [14] Demetgul C. *Carbohydrate Polymers*. **2012**, 89, 354-361. (in Eng.).
- [15] Di Giuseppe A., Crucianelli M., Passacantando M., Nisi S., Saladino R. *Journal of Catalysis*. **2010**, 276, 412-422. (in Eng.).
- [16] Jouannin C., Dez I., Gaumont A.-C., Taulemesse J.-M., Vincent T., Guibal E. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2011**, 103, 444-452. (in Eng.).
- [17] Cai X., Wang H., Zhang Q., Tong J., Lei Z. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2014**, 383-384, 217-224. (in Eng.).
- [18] Kramareva N. V., Finashina E. D., Kucherov A. V., Kustov L. M. *Kinetics and Catalysis*. **2003**, 44, 6, 793-800. (in Eng.).
- [19] Li C., Lei Z., Ma H., Wu Sh., Sun Q. *Journal of Dispersion Science and Technology*. **2012**, 33, 983-989. (in Eng.).
- [20] Haiyan M., Yuguang L., Hong Y., Qiang L., Minghao R., Xubi G., Ying G., Yinfeng L. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. **2011**, 50, 132-143 (in Eng.).

АУЫСПАЛЫ МЕТАЛЛ ИОНДАРЫМЕН ПОЛИСАХАРИД КОМПЛЕКСТЕРІНІҢ КООРДИНАЦИЯЛЫҚ ПАРАМЕТРЛЕРІН АНЫҚТАУ

Э. Т. Талғатов, Ә. Қ. Жармағамбетова

Д. В. Сокольский атын. жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: кешен түзілу, полимер-металл кешені, полисахаридтер, кешеннің тұрақтылығы, кешеннің құрамы.

Аннотация. Металл иондарының тепе-теңдік концентрациясын өлшеу арқылы Ni^{2+} , PdCl_4^{2-} және $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ иондарымен полисахарид (пектин, хитозан және геллан) комплекстерінің координациялық параметрлері анықталды. Никель комплекстерінің полимердің табиғатына тәуелділігі байланысудың шартты константасының өлшемі бойынша мына қатарда орналасады: Пек-Ni (1,53) > Гел-Ni (1,29) > Хит-Ni (1,27), яғни никель бір немесе сондай-ақ екі полимер лигандымен де координацияланған. Никелдің полимер металды комплекстерінің тұрақтылығы мына қатармен төмендейді: Гел-Ni ($1,4 \times 10^8$) > Пек-Ni ($2,9 \times 10^6$) > Хит-Ni ($0,9 \times 10^6$), бұл полисахаридтің функционалдық топтарының металмен әрекеттесуіне байланысты. Палладат және ферроцианид иондарының тек хитозандағы протондалған аминотоптармен әрекеттесуі көрсетілді. Сонымен, байланысудың шартты константасының мәні $\text{Хит}^+ \cdot \text{PdCl}_4^{2-}$ және $\text{Хит}^+ \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ жүйелері үшін 1,8 тең. $\text{Хит}^+ \cdot \text{PdCl}_4^{2-}$ ($4,3 \times 10^7$) және $\text{Хит}^+ \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ($2,5 \times 10^7$) комплекстерінің тұрақтылық константалары да сондай жақын мәндерге ие. Алынған полимер металды комплекстердің тұрақтылығы және құрамы туралы мәліметтер катализаторды құруда қолданылуы мүмкін.

Поступила 03.12.2015г.

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 18.12.2015.

Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.

8,5 п.л. Тираж 300. Заказ 6.