

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**

4 (418)

ШІЛДЕ – ТАМЫЗ 2016 ж.

ИЮЛЬ – АВГУСТ 2016 г.

JULY – AUGUST 2016

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 **Манташян 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. Бешов**; 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, 2016

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. Burkitbayev**, 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, 2016

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 4, Number 418 (2016), 48 – 54

FEATURES OF THE COMPLEX FORMATION PROCESSES BETWEEN PALLADIUM(II) ION AND POLYVINYLPIRROLIDONE

B.S. Bakirova*, D.N. Akbayeva*, G.A. Seilkhanova*, A.K. Borangaziyeva**

*Al-Farabi Kazakh National University, Almaty

**D.V. Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry, Almaty

E-mail: botik_botakan_91@mail.ru

Key words: polyvinylpyrrolidone, palladium, complex formation, Byerrum's method, stability constants, structure, thermodynamics.

Abstract. By the potentiometry and conductometry the structure of a complex polyvinylpyrrolidone (PVP)-palladium(II) = 3:1 has been established. The coordination numbers of metal ion and concentration constants of complex stability at several values of ionic force and temperature were calculated as well by the modified Byerrum's method. It was established that with growth of ionic force of solution PVP-Pd²⁺ the complex durability decreases. Increase in temperature exerts not unambiguous impact on the studied process. In the range of temperatures 298-318 K the complex stability increases, and in the range of temperatures 318-343 K the decrease in durability of polymeric coordination compound was observed. It was caused by conformational changes in structure of polymer – polyvinylpyrrolidone. In this work the thermodynamic characteristics of complex formation process such as $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ were calculated. Negative values of Gibbs's energy change indicate a potential possibility of course of the studied process in the direction of formation of a polymer-metal complex. Positive value of change of an enthalpy ($\Delta_r H^0$) in the range of temperatures 298-318 K testifies to endothermic nature of formation of a polycomplex in the specified interval. In the range of temperatures 318-343 K the complex formation process is followed by warmth allocation (exothermic process). Changes of entropy values are connected with destruction the solvate covers of PVP ligand groups and palladium ion, replacement of solvent molecules and formation of chelate structures. The scheme of polymeric PVP-Pd²⁺ complex formation was offered.

УДК 541.49

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНА ПАЛЛАДИЯ(II) С ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

Б.С. Бакирова*, Д.Н. Акбаева*, Г.А. Сейлханова*, А.К. Борангазиева**

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

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

Ключевые слова: поливинилпирролидон, палладий, комплексообразование, метод Бьеррума, константы устойчивости, состав, термодинамика.

Аннотация. Потенциометрическим и кондуктометрическим методами установлен состав комплекса поливинилпирролидон-палладий(II) = 3:1. Модифицированным методом Бьеррума рассчитаны координационные числа иона металла и концентрационные константы устойчивости комплекса при нескольких значениях ионной силы и температуры. Установлено, что с ростом ионной силы раствора прочность комплекса ПВП-Pd²⁺ снижается. Увеличение температуры оказывает неоднозначное влияние на исследуемый процесс: в интервале температур 298-318 К устойчивость комплекса возрастает, а в интервале температур 318-343 К наблюдается снижение прочности полимерного координационного соединения, что

обусловлено конформационными изменениями в структуре полимера – поливинилпирролидона. В работе рассчитаны термодинамические характеристики процесса комплексообразования $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$. Отрицательные значения изменения энергии Гиббса указывают на потенциальную возможность протекания исследуемого процесса в направлении образования полимерметаллического комплекса. Положительное значение изменения энтальпии ($\Delta_r H^0$) в интервале температур 298-318 К свидетельствует об эндотермическом характере образования поликомплекса в указанном интервале. А в интервале температур 318-343 К процесс комплексообразования сопровождается выделением теплоты (экзотермический процесс). Изменения значений энтропии связаны с разрушением сольватных оболочек лигандных групп ПВП и иона палладия, вытеснением молекул растворителя и образованием хелатных структур. Предложена схема образования полимерного комплекса ПВП-Pd²⁺.

Введение. В последнее время большой интерес в качестве катализаторов представляют собой металлокомплексы, закрепленные на органических и неорганических носителях, поскольку они сочетают свойства гомогенных и гетерогенных катализаторов, обладающих высокой активностью и селективностью. Как известно, гомогенные катализаторы играют очень важную роль в органическом синтезе [1]. Однако есть некоторые недостатки, такие как их разложение в процессе реакции, что приводит к потере ионов металла и загрязнению продуктов остатками катализаторов. Имобилизация каталитически активных металлов путем ковалентного связывания с функциональными группами полимеров является перспективным методом, позволяющим готовить высокоактивные катализаторы, и помогает избежать загрязнения продуктов остатками катионов металлов.

Для создания новых эффективных катализаторов необходимо физико-химическое исследование состава, строения комплексов, образующихся при взаимодействии ионов металлов с полимерными лигандами. Полученные результаты представляют самостоятельный интерес для координационной химии, а в прикладном аспекте способствуют совершенствованию методов сорбционного концентрирования, созданию высокоэффективных гетерогенных металлокомплексных систем, применяемых в роли катализаторов в различных реакциях, таких как гидрирование, окисление олефинов [2-6].

В качестве полимерного лиганда в работе был использован поливинилпирролидон (ПВП), обладающий рядом уникальных свойств. Высокая склонность к комплексообразованию, отсутствие токсичности, хорошая растворимость в различных растворителях, включая высокую растворимость в водных средах, обеспечивают ему широкое применение в текстильной, пищевой, фармацевтической промышленности, в медицине и многих других областях [7]. Как известно, системы, включающие комплексы палладия, обладают большим диапазоном каталитических свойств с участием различных ненасыщенных углеводородов [8]. Анализ литературы показал, что систематическое изучение процесса комплексообразования ПВП с хлоридом палладия(II) ранее не проводилось. Следует отметить, что результаты физико-химического исследования данной системы, несомненно, важны для разработки новых полимерметаллических катализаторов на основе PdCl₂ и ПВП.

В настоящей работе представлены термодинамические характеристики процесса комплексообразования поливинилпирролидона (ПВП) с ионами палладия(II), строение комплекса и влияние внешних факторов (рН, ионная сила раствора, температура) на устойчивость комплекса.

Экспериментальная часть. Потенциометрические исследования проведены на иономере рХ-150МИ с использованием хлорсеребряного и стеклянного электродов. Кондуктометрические исследования выполнены на кондуктометре Анион 4100 фирмы Инфраспак-аналит. Все эксперименты проведены в термостатированных условиях. Объектами исследования в данной работе были следующие соединения: хлорид палладия (степень чистоты 59,32%), поливинилпирролидон (молекулярная масса 40000, компании AppliChem, Германия), хлорид натрия, соляная кислота.

Результаты и их обсуждение. Результаты по исследованию взаимодействия полимеров с ионами металлов являются основой для целенаправленного синтеза новых материалов, обладающих каталитическими свойствами [9]. Для прогнозирования возможности протекания реакций комплексообразования в нужном направлении необходимо знать термодинамические параметры процесса комплексообразования, а именно изменения энергии Гиббса, энтальпии, энтропии, значения констант устойчивости, а также состав, структуру образующихся полимерных соединений, влияние различных факторов на процесс их формирования.

Исследования реакции взаимодействия поливинилпирролидона с ионами Pd^{2+} проведены потенциометрическим, кондуктометрическими методами, которые позволили установить составы, концентрационные и термодинамические константы устойчивости полимерметаллических комплексов [10].

Для изучения процесса комплексообразования между хлоридом палладия и поливинилпирролидоном использован метод потенциометрического титрования. Выбор этого метода обусловлен рядом причин, таких как быстрота измерений, недорогое необходимое оборудование, возможность изучения степени комплексообразования в широком интервале концентраций лиганда без длительного приготовления больших серий растворов [11]. На рисунке 1 представлены кривые потенциометрического и кондуктометрического титрования полимера.

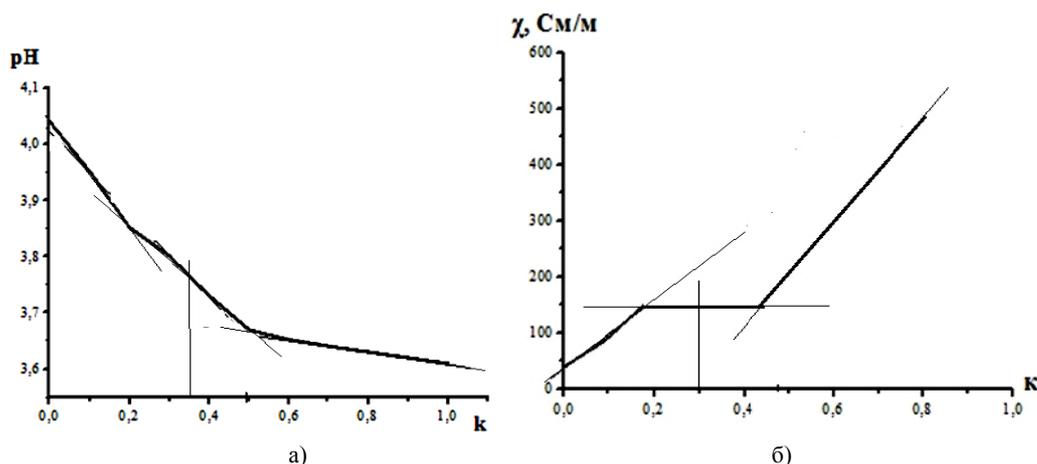


Рисунок 1 – Потенциометрические (а) и кондуктометрические (б) кривые титрования полимера солью палладия

Кривые титрования позволили найти оптимальные молярные соотношения реагирующих компонентов k ($k = [\text{Me}^{2+}] / [\text{ПВП}]$). Для системы $\text{ПВП}-\text{Me}^{2+}$ оптимальным молярным соотношением компонентов является $k = 0,30$, что свидетельствует об образовании комплексных частиц состава $\text{M:L} = 1:3$, т.е. один ион металла-комплексообразователя связывается с тремя мономерными звеньями полимерного лиганда.

Как видно из рисунка 1, взаимодействие реагентов сопровождается понижением рН среды, что, вероятно, обусловлено образованием донорно-акцепторной связи полилиганда с ионами палладия. Состав комплекса полимер- Me^{2+} подтвержден на основе зависимости удельной электропроводности от соотношения исходных компонентов (рисунок 1б). Из рисунка видно, что электропроводность растворов с увеличением молярного содержания ионов металла проходит через точку перегиба при соотношениях $\text{ПВП}-\text{Pd}^{2+} = 3:1$. Полученные данные находятся в соответствии с результатами потенциометрии.

На основе экспериментальных данных с учетом литературы [12] можно предположить общую схему взаимодействия реагентов (рисунок 2):

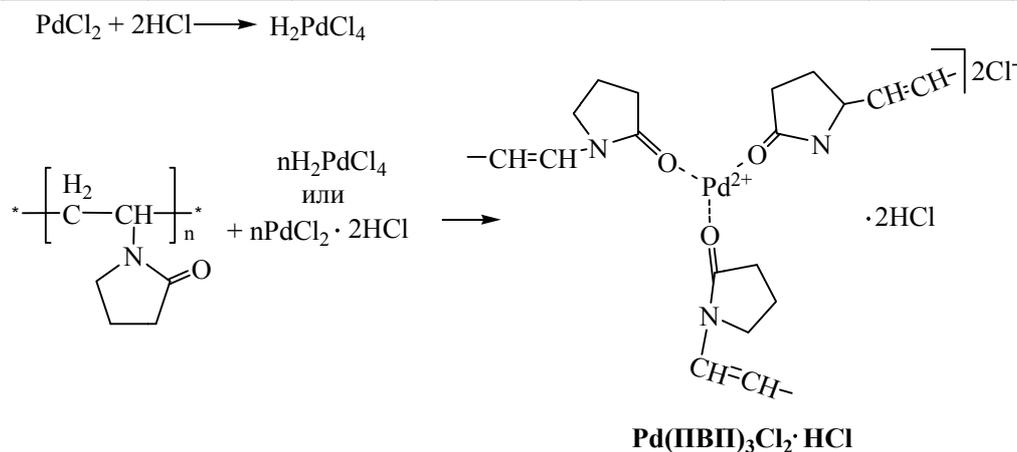
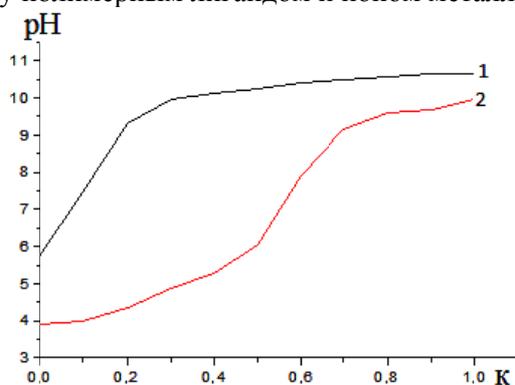


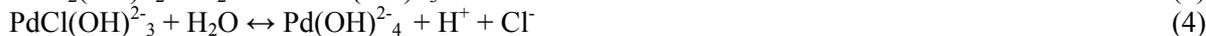
Рисунок 2 – Общая схема взаимодействия хлорида палладия с ПВП

Для уточнения состава и определения прочности полимерметаллического комплекса палладия использован модифицированный метод Бьеррума [13]. Для этого полимерный лиганд был оттитрован щелочью в отсутствие и при наличии ионов палладия в интервале температур 298–343 К при трех значениях ионной силы раствора 0,1; 0,5; 1,0 (NaCl).

На рисунке 3 приведена кривая потенциометрического титрования раствора ПВП водным раствором гидроксидом натрия в отсутствие и при наличии иона металла при T=298 К, I=0,1. Следует заметить, что кривые потенциометрического титрования при других значениях температуры и ионной силы раствора имеют аналогичный вид. Кривые титрования в присутствии ионов металла-комплексобразователя, как это видно из рисунка 3, находятся в более кислой области, чем в их отсутствие, что может свидетельствовать о наличии процесса комплексообразования между полимерным лигандом и ионом металла.

Рисунок 3 - Кривые потенциометрического титрования водных растворов полиэлектролита ПВП (1) и ПВП-Pd²⁺ (2) гидроксидом натрия при T=298 К, I=0,1 моль/л

Согласно литературным данным [14, 15], чем больше сдвиг кривых титрования систем полимер-ион металла относительно чистого полимера, тем выше устойчивость образующихся полимерметаллических комплексов. Как видно из рисунка 3 (кривая 2), на начальном этапе происходит нейтрализация протонов гидроксил-ионами, последующее увеличение pH раствора обусловлена избытком щелочи. Гидролитические равновесия в хлоридных растворах палладия(II) исследованы в работах [16-18] и описываются следующими реакциями (1-4):



В таблице 1 приведены величины функций образования Бьеррума (n) комплекса ПВП-Pd²⁺ при T=298 К, I=1,0 в водном растворе.

Таблица 1 - Значения функций образования Бьеррума комплекса ПВП-Pd²⁺, T = 298 K, I = 0,1 моль/л

| Комплекс | pH | [LH ⁺] моль/л | [L] моль/л | [L _к] моль/л | pL | n |
|------------------------|------|---------------------------|-----------------------|--------------------------|------|------|
| ПВП – Pd ²⁺ | 4,07 | 2,48·10 ⁻⁴ | 0,01·10 ⁻⁵ | 3,08·10 ⁻³ | 6,89 | 2,99 |
| | 4,19 | 6,01·10 ⁻⁴ | 0,04·10 ⁻⁵ | 2,73·10 ⁻³ | 6,39 | 2,65 |
| | 4,30 | 9,49·10 ⁻⁴ | 0,09·10 ⁻⁵ | 2,38·10 ⁻³ | 6,09 | 2,31 |
| | 4,45 | 13,00·10 ⁻⁴ | 0,15·10 ⁻⁵ | 2,03·10 ⁻³ | 5,83 | 1,97 |
| | 4,60 | 16,40·10 ⁻⁴ | 0,26·10 ⁻⁵ | 1,69·10 ⁻³ | 5,59 | 1,64 |
| | 4,75 | 19,80·10 ⁻⁴ | 0,44·10 ⁻⁵ | 1,35·10 ⁻³ | 5,36 | 1,31 |
| | 4,95 | 23,20·10 ⁻⁴ | 0,78·10 ⁻⁵ | 1,00·10 ⁻³ | 5,11 | 0,97 |
| | 5,10 | 26,60·10 ⁻⁴ | 1,20·10 ⁻⁵ | 0,66·10 ⁻³ | 4,92 | 0,31 |

Константы устойчивости, найденные по кривым образования комплексов в системе координат n – pL при T = 298K, I = 0,1, представлены на рисунке 4 (при других значениях T и I найдены аналогичным путем).

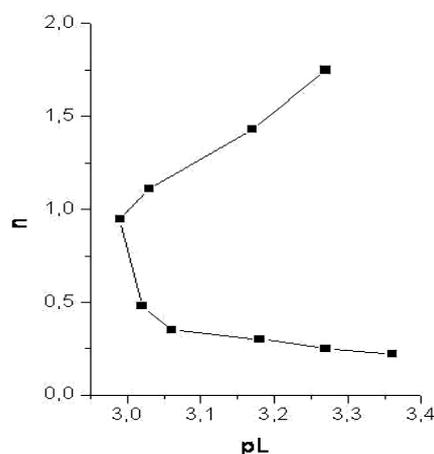


Рисунок 4 - Функция образования комплекса ПВП-Pd²⁺ при T=298 K, I=0,1 моль/л

В таблице 3 представлены рассчитанные значения концентрационных и термодинамических констант устойчивости исследуемого комплекса. С увеличением ионной силы раствора прочность комплекса ПВП-Pd²⁺ уменьшается.

Таблица 3 - Значения констант устойчивости полимерметаллического комплекса ПВП-Pd²⁺ в водной среде

| T, K | I | lgβ |
|------|------|-------|
| 298 | 0 | 11,40 |
| | 0,10 | 11,60 |
| | 0,50 | 9,60 |
| | 1,00 | 9,60 |
| 318 | 0 | 25,62 |
| | 0,10 | 28,00 |
| | 0,50 | 13,10 |
| | 1,00 | 16,40 |
| 343 | 0 | 14,85 |
| | 0,10 | 14,60 |
| | 0,50 | 12,60 |
| | 1,00 | 11,00 |

Следует отметить, что увеличение температуры оказывает не однозначное влияние на исследуемый процесс: в интервале температур 298-318 K устойчивость комплекса возрастает, а в интервале температур 318-343 K наблюдается снижение прочности полимерного координационного соединения.

В работе рассчитаны термодинамические характеристики процесса комплексообразования: $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$. При этом использованы классические уравнения химической термодинамики применительно к системам с участием полимерных соединений [19, 20].

Таблица 4 - Термодинамические характеристики процесса образования комплекса ПВП-Pd²⁺ в водной среде

| Система | T, К | lgβ ⁰ | -Δ _r G ⁰ , кДж/моль | Δ _r H ⁰ кДж/моль | Δ _r S ⁰ Дж/моль·К |
|----------------------|------|------------------|--|---|--|
| ПВП-Pd ²⁺ | 298 | 11,40 | 65,04 | 1288,4 | 4541,7 |
| | 318 | 25,62 | 155,96 | | |
| | 343 | 14,85 | 97,50 | -898,5 | -2335,3 |

Как видно из данных, представленных в таблице 4, процесс комплексообразования хлорида палладия(II) с ПВП в интервале температур 298-343 К характеризуется отрицательными значениями энергии Гиббса, что свидетельствует о самопроизвольном протекании исследуемого процесса в направлении образования соединения ПВП-Pd²⁺. Положительное значение изменения энтальпии (Δ_rH⁰) в интервале температур 298-318 К свидетельствует об эндотермическом характере образования поликомплекса, поэтому с ростом температуры в указанном интервале устойчивость последнего возрастает. А в интервале температур 318-343 К процесс комплексообразования сопровождается выделением теплоты (экзотермический процесс), в результате чего прочность полимерметаллического комплекса снижается с ростом температуры. Полученный факт неоднозначного влияния температуры на процесс комплексообразования, вероятно, обусловлен конформационными изменениями в структуре полимера - поливинилпирролидона, исследованными в работе [21, 22]. Авторами установлено, что конформационные изменения ПВП в водной среде сопровождаются экзо-эффектами, значения которых зависят от температуры и молекулярной массы полимера. Изменения значений энтропии связаны с разрушением сольватных оболочек лигандных групп ПВП и иона палладия, вытеснением молекул растворителя и образованием хелатных структур.

Таким образом, анализ полученных экспериментальных данных показывает, что в результате взаимодействия ПВП с ионами Pd²⁺ образуется координационное соединение состава 3:1, устойчивость которого зависит от ионной силы раствора, температуры. Термодинамические характеристики указывают на потенциальную возможность протекания исследуемого процесса в направлении образования полимерметаллического комплекса.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Benaglia M., Puglisi A., Cozzi F. Polymer supported organic catalysts // Chem. Rev. - 2003. - Vol. 103. - P. 3401-3429.
- [2] Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов. Пер. с англ. - М.: Мир, 1989. - 360 с.
- [3] Помогайло А.Д. Катализ иммобилизованными комплексами. - М.: Наука, 1991. - 448 с.
- [4] Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е. Катализ полимерами. - Алма-Ата: Наука, 1988. - 184 с.
- [5] Химия привитых поверхностных соединений. Под ред. Г.В. Лисичкина. - М.: Физматлит, 2003. - 592 с.
- [6] Симанова С.А., Бурмистров Н.М., Афонин М.В. Химические превращения соединений палладия в сорбционных процессах // Рос. хим. ж. - 2006. - Т. 1, № 4. - С. 19 – 25.
- [7] Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Исляйкин М.К. Кислотно-основные взаимодействия и комплексообразование при извлечении катионов меди(II) из водных растворов целлюлозным сорбентом в присутствии поливинилпирролидона // Ж. физ. хим. - 2012. - Т. 86, № 12. - С. 1974-1984.
- [8] Брук Л.Г., Ошанина И.В., Городской С.Н., Тёмкин О.Н. Окислительное карбонилирование и сопряжённые процессы с участием оксида углерода, катализируемые комплексами палладия // Рос. хим. ж. - 2006. - Т. 50, № 4. - С. 103-114.
- [9] Шупик А.Н., Калашникова И.С., Перченко В.Н. Строение и каталитические свойства комплексов полиэтиленimina и политриметиленimina с солями металлов VIII группы // Журн. физ. химии. - 1984. - Т. 58, № 6. - С. 1313-1319.
- [10] Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. - М.: Высшая школа, 1982. - 320 с.
- [11] Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. Пер. с англ. - М.: Мир, 1979. - 368 с.
- [12] Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К. Синтез и строение комплексов палладия, платины и золота: [Ph₃PCH₂CH₂PPh₃]²⁺ [PdCl₃DMSO]²⁻, [Ph₃PCH₂CH₂PPh₃]²⁺ [PtCl₆]²⁻·4DMSO, [Ph₃PCH₂CH₂PPh₃]²⁺[AuCl₄]²⁻ и [Ph₃PCH₂CH₂PPh₃]²⁺[AuCl₂]²⁻ // Вестник ЮУрГУ, серия «Химия». - 2011. - Вып. 6, № 33, С. 37-46.
- [13] Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. - М.: Иностранная литература, 1961. - 274 с.
- [14] Ергожин Е.Е., Менлигазиев Е.Ж. Полифункциональные ионообменники. - Алма-Ата: Наука, 1986. - 300 с.
- [15] Басоло Ф., Пирсон Р. Механизм неорганических реакций. Изучение комплексов металлов в растворе. - М.: Мир, 1973. - 643 с.
- [16] Анисимов С.М., Никитина Е.И., Роднова А.П. Сб. «Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра». - М.: Металлургиздат, 1960. - С. 151.
- [17] Анисимов С.М., Помытов К.Л., Карбовская И.Е. Сб. «Методы анализа платиновых металлов, золота и

серебра». - М.: Металлургиздат, 1960. - С.171.

[18] Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. - М.: Наука, 1973. - С. 19-25.

[19] Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии. Теория и задачи. Учеб. пособие для вузов. - М.: Экзамен, 2005. - 480с.

[20] Сейлханова Г.А. Физико-химические закономерности образования комплексных соединений полиэтиленimina и полиакриламида: автореф. ... д-ра. хим. наук. - Алматы, 2010. - 43 с.

[21] Радугин М.В., Лебедева Т.Н., Прусов А.Н., Захаров А.Г. Зависимость энтальпии растворения поливинилпирролидона от состава растворителя вода-этанол при 298 К // Журн. физ. хим. - 2011. - Т. 85, № 5. - С.987 -989

[22] Березин М.Б. Термохимия сольватации хлорофилла и родственных соединений. - М.: КРАСАНД, 2009. - 256 с.

REFERENCES

- [1] Benaglia M., Puglisi A., Cozzi F. *Chem. Rev.*, **2003**, 103(9), 3401-3429. (in Engl.)
- [2] Hartli F. The fixed metal complexes. New generation of catalysts. Trans. from English. M.: *Mir*, **1989**, 360 p. (in Russ.)
- [3] Pomogaylo A.D. Catalysis by immobilized complexes. M.: *Nauka*, **1991**, 448 p. (in Russ.)
- [4] Bekturov E.A., Kudaybergenov S.E. Catalysis by polymers. Alma-Ata: *Nauka*, **1988**, 184 p. (in Russ.)
- [5] Chemistry of the imparted superficial compounds. Under the editorship of G.V. Lisichkin. M.: *Fizmatlit*, **2003**, 592 p. (in Russ.)
- [6] Simanova S.A., Burmistrov N.M., Afonin M.V. *Russ. Chem. Zh.*, **2006**, 50(4), 19-25. (in Russ.)
- [7] Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Islyaykin M.K. *Zh. Phys. Chem.*, **2012**, 86(12), 1974-1984. (in Russ.)
- [8] Brook L.G., Oshanina I.V., Gorodskoi S.N., Tyomkin O.N. *Russ. Chem. J.*, **2006**, 50(4), 103-114. (in Russ.)
- [9] Shupik A.N., Kalashnikov I.S., Perchenko V.N. *Zh. Phys. Chem.*, **1984**, 58(6), 1313-1319. (in Russ.)
- [10] Vasilyev V.P. Thermodynamic properties of solutions of electrolytes. M.: *Vysshaya shkola*, **1982**, 320 p. (in Russ.)
- [11] Intsediy Ya. Application of complexes in analytical chemistry. Trans. from English. M.: *Mir*, **1979**, 368 p. (in Russ.)
- [12] Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K. *Bulletin of Southern Ural State University, series «Khimiya»*, **2011**, 6(33), 37-46. (in Russ.)
- [13] Byerrum Ya. Formation of metals amines in water solution. M.: *Innostrannaya literatura*, **1961**, 274 p. (in Russ.)
- [14] Ergozhin E.E., Menligaziyev E.Zh. Multifunctional ion exchangers. Alma-Ata: *Nauka*, **1986**, 300 p. (in Russ.)
- [15] Basolo F., Pearson R. Mechanism of inorganic reactions. Studying of metals complexes in solution. M.: *Mir*, **1973**, 643 p. (in Russ.)
- [16] Anisimov S.M., Nikitina E.I., Rodnova A.P. Collection "Methods of the analysis of platinum metals, gold and silver". M.: *Metallurgizdat*, **1960**, p. 151. (in Russ.)
- [17] Anisimov S.M., Pomytov K.L., Karbovsky I.E. Collection "Methods of the analysis of platinum metals, gold and silver". M.: *Metallurgizdat*, **1960**, p. 171. (in Russ.)
- [18] Ginzburg S.I., Ezerskaya N.A., Prokofieva I.V., Fedorenko N.V., Shlenskaya V.I., Belsky N.K. Analytical chemistry of platinum metals. M.: *Nauka*, **1973**, 19-25. (in Russ.)
- [19] Eremin V.V., Kargov S.I., Uspenskaya I.A., Kuzmenko N.E., Lunin V.V. Fundamentals of physical chemistry. Theory and tasks. Manual for higher education institutions. M.: *Ekzamen*, **2005**, 480 p. (in Russ.)
- [20] Seilkhanova G.A. Physical and chemical regularities of complex compounds formation of a poliethylenimine and polyacrylamide: abstract. ... doctor of chemical sciences. *Almaty*, **2010**, 43 p. (in Russ.)
- [21] Radugin M.V., Lebedeva T.N., Prusov A.N., Zakharov A.G. *Zh. Phys. Chem.*, **2011**, 85(5), 987-989. (in Russ.)
- [22] Berezin M. B. Thermochemistry of a chlorophyll solvation and related compounds. M.: *KRASAND*, **2009**, 256 p. (in Russ.)

ПАЛЛАДИЙ (II) ИОНЫНЫҢ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНМЕН КЕШЕНҚҰРЫЛУ ҮРДІСІНІҢ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Б.С. Бәкірова*, Д.Н. Ақбаева*, Г.А. Сейлханова*, А.К. Борангазиева*

*әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы

** Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы

Түйін сөздер: поливинилпирролидон, палладий, кешенқұрылуы, Бьеррум әдісі, тұрақтылық константасы, құрамы, термодинамика.

Аннотация. Потенциометрлік, кондуктометрлік әдістермен поливинилпирролидон (ПВП)-палладий (II) кешенді қосылысының құрамы 3:1 қатынаса ие екендігі анықталды. Бьеррумның түрлендірілген әдісімен металл ионының координациялық саны, сонымен қатар бірнеше иондық күште және температурада концентрациялық тұрақтылық константасының мәні есептелді. ПВП-Pd²⁺ кешенді қосылысының тұрақтылығы иондық күштің артуымен төмендейді. Зерттеліп отырған үрдісте температураның артуы бірыңғай заңдылық көрсетпеді: 298-318 К температуралар аралығында кешенді қосылыстың тұрақтылығы артса, ал 318-343 К температуралар аралығында поливинилпирролидон полимерінің конформациясының өзгеруімен түсіндірілетін полимерлі кешенді қосылыстың беріктігі төмендейді. Жұмыста $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ секілді кешенді қосылыстың термодинамикалық сипаттамалары есептелді. Гиббс энергиясының теріс мәні зерттеліп отырған үрдістің потенциалды түрде кешенқұрылу бағытында өтетіндігін көрсетеді. Энтальпия өзгерісінің ($\Delta_r H^0$) 298-318 К аралығындағы теріс мәні, поликомплекснің түзілу үрдісінің эндотермиялық сипатқа ие екендігін көрсетсе, ал 318-343 К температуралар аралығында аталмыш үрдіс жылу бөле өтетіндігімен сипатталады (экзотермиялық үрдіс). Энтропия мәнінің өзгеруі ПВП лиганд топшасындағы және палладий ионындағы сольваттық қабаттың бұзылуымен, еріткіш молекуласының ығыстырылуымен және хелатты құрылымның түзілуімен түсіндіріледі. Жұмыста ПВП-Pd²⁺ кешенді қосылысының түзілу сызбасы көрсетілді.

Поступила 02.07.2016 г.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|-----|
| <i>Ильин А.И., Исламов Р.А., Ланкина М.В., Буркитбаев М.М., Сабитов А.Н., Жумабаев М.Р.</i> Изучение противомикробных свойств модифицированной твином-80 наносеры..... | 5 |
| <i>Жармагамбетова А.К., Ауезханова А.С., Талгатов Э.Т., Бектуров Е.А., Ахметова С.Н., Яскевич В.И.</i> | |
| Каталитические свойства железо(II)-содержащих геллан-неорганических композитов..... | 12 |
| <i>Туктин Б.Т., Нурғалиев Н.Н., Тенизбаева А.С., Бағашарова Б.М.</i> Превращение пропан-пропиленовой фракции на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах в ароматические углеводороды..... | 20 |
| <i>Конурбаев А.Е., Баешов А.Б., Ибраимова Г.Н.</i> Синтезирование коагулянтов при поляризации переменным током последовательно соединенных электролизеров, содержащих железный и алюминиевый электроды | 28 |
| <i>Борангазиева А.К., Абдреймова Р.Р., Ибраимова Ж.У., Акбаева Д.Н., Бугубаева Г.О., Полимбетова Г.С.</i> | |
| Поглощение фосфористого водорода растворами солей меди (I, II). Сообщение 1. | 36 |
| <i>Борангазиева А.К., Абдреймова Р.Р., Акбаева Д.Н., Ибраимова Ж.У., Бугубаева Г.О., Полимбетова Г.С.</i> Кинетика и механизм окисления фосфина кислородом в растворах комплексов меди (I, II). Сообщение 2..... | 42 |
| <i>Бакирова Б.С., Акбаева Д.Н., Сейлханова Г.А., Борангазиева А.К.</i> Особенности процессов комплексообразования иона палладия (II) с поливинилпирролидоном..... | 48 |
| <i>Туктин Б.Т., Шаповалова Л.Б., Кубашева А.Ж., Егизбаева Р.И.</i> Неокислительная конверсия C ₁ -C ₄ -углеводородов на биметаллическом Mo-Zn / Al ₂ O ₃ +ZSM – катализаторе..... | 56 |
| <i>Конурбаев А.Е., Баешов А.Б., Мырышова А.С., Кадирбаева А.С.</i> Растворение алюминиевого электрода в растворе HCl+Na ₂ SO ₄ при поляризации переменным током..... | 62 |
| <i>Баешов А.Б., Кадирбаева А.С., Баешова А.Қ.</i> Электрохимическое поведение никеля при поляризации анодным импульсным током в растворе сульфата натрия..... | 68 |
| <i>Гылымхан Н.Т., Жумағалиева Ш.Н., Абилов Ж.А.</i> Получение полимерных лекарственных форм экстракта из растения Тамарикс..... | 74 |
| <i>Мырзабек А.Б., Токтабаева А.К., Тумабаева А.М.</i> Исследование физико-химических свойств полимерных комплексов на основе плуроника..... | 81 |
| <i>Рамазанов К. Р.</i> Кумольная технология производства поликонденсационных мономеров (фенол и ацетон): проблемы, пути их решения и перспективы для Казахстана..... | 87 |
| <i>Сартова Ж.Е., Сағандықова Г.Н., Алимжанова М.Б.</i> Определение консервантов в составе безалкогольных напитков методом высокоэффективной жидкостной хроматографии..... | 96 |
| <i>Сейлханова Г.А., Усипбекова Е.Ж., Березовский А.В., Утешева А.А.</i> Влияние полиэтиленгликоля на степень чистоты катодного таллия..... | 105 |