

кешентүзгіш металл-ионна сәйкес келеді. Металл-кешентүзгіштің координациялық қанығуы еріткіш молекулалары немесе темір тұзы анионы әсерінен болады. Ерітіндінің әртүрлі иондық күштерінде полимерлі кешенді қосылыстың тұрақтылық константалары Бьеррумның түрлендірілген әдісі бойынша есептеліп, сәйкесінше зерттеліп отырған үдерістің термодинамикалық тепе-теңдік константалары анықталған. Термодинамикалық тепе-теңдік константалары негізінде және Вант-Гоффың изотерма-изобаралық теңдеулерін пайдалану арқылы Гиббс энергиясы ($\Delta_r G^0$), энтальпия ($\Delta_r H^0$) энтропия ($\Delta_r S^0$) мәндері есептелген. Реакция барысында энтальпия өзгерісінің мәні теріс болуы темір иондарының поливинилпирролидонмен кешентүзілу үдерісінің экзоэффект танытуынан деп түсіндірілді. Энтальпия өзгерісінің ΔH теріс мәнінде энтропия өзгерісінің ΔS теріс мәнге ие болуы зерттеліп отырған реакцияның төмен температураларда өту мүмкіндігі жоғары екендігін дәлелдейді. Полимерлі лиганд құрамындағы оттегі атомы кешентүзгіш металл-ионмен координациялық байланыс түзуге қатысатындығы анықталған. ИК-спектроскопия және сканирлеуші электронды микроскопия әдістерімен темір (III) хлориді – поливинилпирролидон негізіндегі синтезделген кешенді қосылыстың құрылысы мен морфологиясы зерттелген. Электронды микроскопия нәтижелері кешенді қосылыстың кеуекті біртекті емес аморфты құрылымды қабықша түзетіндігін көрсетті.

Кілт сөздер: поливинилпирролидон, темір, кешентүзілу, Бьеррум әдісі, константа, тұрақтылық, құрамы, термодинамика.

Д.Н. Акбаева, Б.С. Бакирова, Г.А. Сейлханова, Г.А. Кадиркулова

Синтез и исследование состава комплекса хлорид железа (III) – поливинилпирролидон

В статье был синтезирован полимерметаллический комплекс на основе хлорида железа (III) и поливинилпирролидона. Потенциометрическим и кондуктометрическим методами был установлен его состав. Были построены кривые титрования и найдено оптимальное молярное соотношение реагирующих компонентов ($k = [\text{Fe}^{3+}]/[\text{ПВП}] = 0,24$). Полученные экспериментальные данные свидетельствуют об образовании полимерного комплекса железа, в котором на четыре составных моновена поливинилпирролидона приходится один ион металла-комплексообразователя. Координационная насыщенность металла-комплексообразователя в этом комплексе осуществляется за счет молекул растворителя или аниона соли железа. На основании модифицированного метода Бьеррума были рассчитаны константы устойчивости полимерного комплекса при различных значениях ионной силы раствора, по которым были найдены термодинамические константы равновесия исследуемых процессов. На основании термодинамических констант устойчивости, используя уравнения изотермы и изобары Вант-Гоффа и Гиббса, были рассчитаны изменения энергии Гиббса ($\Delta_r G^0$), энтальпии ($\Delta_r H^0$) и энтропии ($\Delta_r S^0$). Реакции комплексообразования ионов железа с поливинилпирролидоном сопровождаются экзоэффектами, на что указывают отрицательные значения изменения энтальпии в ходе реакции. Отрицательные значения изменения энтропии ΔS при отрицательном изменении энтальпии ΔH говорят о том, что исследуемая реакция возможна при достаточно низких температурах. Установлено, что атомы кислорода полимерных лигандов принимают участие в образовании координационной связи с ионом металла-комплексообразователя. Методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии исследованы строение и морфология синтезированного комплекса хлорид железа (III)-поливинилпирролидон. Результаты электронной микроскопии указывают на образование полимерных плёнок комплекса с пористой неоднородной аморфной структурой.

Ключевые слова: поливинилпирролидон, железо, комплексообразование, метод Бьеррума, константа, устойчивость, состав, термодинамика.

References

- 1 Pelzer, S., Kauf, T., van Wullen, C., & Christoffers, J. (2003). Catalysis of the Michael reaction by iron (III): calculations, mechanistic insights and experimental consequences. *J. Organomet. Chem.*, 684(1–2), 308–314. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(03\)00765-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(03)00765-4)
- 2 Watahiki, T., & Oriyama, T. (2002). Iron (III) chloride-catalyzed effective allylation reactions of aldehydes with allyltrimethylsilane. *Tetrahedron Letters*, 43(49), 8959–8962. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(02\)02107-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(02)02107-X)
- 3 Ladépêche, A., Tam, E., Ancel, J.-Er., & Ghosez, L. (2004). Iron (III) chloride catalysis of the acetal-ene reaction. *Synthesis*, 9, 1375–1380. DOI: 10.1055/s-2004-822399
- 4 Saha, S., Mandal, S.K., & Roy, S.C. (2008). Fe(III) chloride catalyzed conversion of epoxides to acetonides. *Tetrahedron Letters*, 49(41), 5928–5930. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.07.147>
- 5 Ji, D., Su, L., Zhao, K., Wang, B., Hu, P., & Feng, C. et al. (2013). Iron (III) chloride catalyzed oxidative coupling reaction of 1,2-diarylethylene derivatives. *Chin. J. Chemistry*, 8, 1045–1053. DOI: 10.1002/cjoc.201300308