

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	lg β^0	$-\Delta_r G^0$, кДж/моль	$\Delta_r H^0$ кДж/моль	$\Delta_r S^0$ 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 ($\Delta_r H^0$) 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] Шутник А.Н., Калашикова И.С., Перченко В.Н. Строение и каталитические свойства комплексов полиэтиленimina и полигетиметиленимина 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: $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}$ $[\text{PdCl}_2\text{DMSO}]^{2-}$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}$ $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ·4DMSO, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}$ $[\text{AuCl}_4]^{2-}$ и $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3]^{2+}$ $[\text{AuCl}_2]^{2-}$ // 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., Меньгазиев 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