

## HYDROGENATION OF ACETYLENE ALCOHOLS ON POLYMER-PROTECTED PALLADIUM CATALYSTS

A.T. Zamanbekova, B.K. Dyusenalin, N. J. Tumabaev, A.K. Zharmagambetova

*The conditions of preparation of polymer-protected palladium supported catalysts for hydrogenation of unsaturated alcohols have been studied. It was shown that the most convenient way to obtain low-percentage catalysts is low-temperature consequent adsorption of polymer and then metal on inorganic oxides. The temperature of catalyst preparation have an effect both on the size of formed metal nanoparticles and the catalytic properties. Palladium was reduced into zero-valence state when the preparation was in ethanol. It is shown that in ethanol, in the presence of polybase (polyvinylpyridine), palladium is reduced into zero valence state by the ethanol. The optimum temperature for the catalyst preparation is in the range of 10-20°C.*

УДК: 549.746

## ОСОБЕННОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ CD(II), HG(II), IN(III), TL(III), SN(II) И PB(II) С СЕРОСОДЕРЖАЩИМ ОРГАНИЧЕСКИМ ЛИГАНДОМ

Е.Н. Иващенко<sup>1</sup>, Р.А. Омарова<sup>2</sup>, Х.К. Оспанов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, Казахстан, [elenaIva69@mail.ru](mailto:elenaIva69@mail.ru)

<sup>2</sup>Казахский национальный медицинский университет им. С.Д. Асфендиярова, г. Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

*Полумпирическим квантово-химическим методом PM3, входящим в пакет квантово-химических программ MORAS, версия 7 рассчитаны геометрические параметры комплексных соединений солей металлов с серосодержащим органическим лигандом. Показано, что наиболее короткая связь M-S между ионом – комплексообразователем и серосодержащим лигандом образуется в случае комплексов с Hg (II), наиболее длинная – в случае комплексов Tl (III).*

В настоящее время представления, полученные с помощью квантовой механики, являются одной из основ современной химической науки и неотъемлемым атрибутом серьезных химических исследований. Обстоятельное исследование геометрических характеристик молекул квантово-химическими методами позволяет получить более полное и точное представление о структуре исходных молекул и тех изменениях в ней, которые происходят при взаимодействии её с другими молекулами, что не всегда удается сделать с помощью химических и физико-химических методов исследований.

В химии координационных соединений в качестве лигандов используются тиолы (меркаптаны). Наиболее интересным из дитиолов оказался синтезированный В.Е.Петрунькиным 2,3-димеркаптопропансульфонат натрия, названный унитиолом (универсальный тиол) /1/.

Актуальность исследований взаимодействия унитиола (Un) с солями металлов обусловлена, в первую очередь уникальностью органического лиганда. Известно, что унитиол (CH<sub>2</sub>S - CHS - CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na) является бидентантным лигандом и образует прочные комплексные соединения со многими металлами, благодаря комплексообразующей способности двух его сульфгидрильных групп и атомов кислорода сульфогруппы.

Из результатов определения геометрического строения дитиола и комплексов известно, что данные соединения не могут быть получены в виде монокристаллов и подвергнуты рентгеноструктурному анализу. Поэтому на сегодняшний день информация об их строении черпается исключительно из результатов квантово-химических исследований. А значение геометрии открывает широкие возможности для дальнейшего использования лиганда и их комплексов.

Ранее в работах /2,3,4,5/ были использованы аналогичные квантовохимические расчеты комплексов ионов ряда переходных и непереходных металлов с серосодержащими лигандами, полученные результаты хорошо сопоставимые с экспериментом.

Для определения пространственного строения комплексных соединений солей Cd (II), Hg (II), In (III), Tl (III), Sn (II) и Pb (II) с унитиолом, были проведены квантовохимические расчеты. Модельное построение молекул с предварительной оптимизацией геометрии проводилось по программам MORAC - 7, HYPERCHEM методом PM3 /6/. Геометрические параметры исследованных координационных соединений, полученные на основании таких расчетов, представлены в таблице 1 и на рисунках 1, 2.

Анализ геометрических характеристик, представленных в таблице 1 показывает, что геометрические параметры серосодержащего органического лиганда при взаимодействии с солями Cd (II), Hg (II), In (III), Tl (III), Sn (II) и Pb (II) претерпевают некоторые изменения.

Так, длины связей  $C_1 - S_1$  и  $C_2 - S_2$  при переходе от молекул лигандов к молекулам комплексных соединений в большинстве случаев незначительно увеличиваются, что свидетельствует об ослаблении этих связей, происходящем за счет процесса комплексообразования.

В процессе комплексообразования для большого числа комплексов изменяется длина связей  $C_1 - C_2$  в моделях различных по природе комплексных соединений она как увеличивается, так и уменьшается. Однако в некоторых случаях она остается неизменной.

Таблица 1- Геометрические характеристики комплексов Cd (II), Hg (II) , In (III), Tl (III), Sn (II) и Pb (II) с унитиолом

Характеристики	Соединения				
	Un	CdCl <sub>2</sub>	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	HgCl <sub>2</sub>	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
R (C <sub>1</sub> – S <sub>1</sub> ), нм	0,179	0,184	0,184	0,183	0,183
R (C <sub>2</sub> – S <sub>2</sub> ), нм	0,179	0,186	0,187	0,186	0,186
R (C <sub>1</sub> – C <sub>2</sub> ), нм	0,154	0,154	0,153	0,153	0,153
R (S <sub>1</sub> – M), нм	-	0,254	0,256	0,245	0,243
R (S <sub>2</sub> – M), нм	-	0,257	0,259	0,248	0,246
∠S <sub>1</sub> MS <sub>2</sub> , градус	-	103,6	107,0	99,2	98,6
Характеристики	Соединения				
	Un	TlCl <sub>3</sub>	Tl(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	InCl <sub>3</sub>	In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
R (C <sub>1</sub> – S <sub>1</sub> ), нм	0,179	0,181	0,181	0,183	0,182
R (C <sub>2</sub> – S <sub>2</sub> ), нм	0,179	0,180	0,181	0,186	0,185
R (C <sub>1</sub> – C <sub>2</sub> ), нм	0,154	0,154	0,154	0,152	0,152
R (S <sub>1</sub> – M), нм	-	0,246	0,244	0,245	0,240
R (S <sub>2</sub> – M), нм	-	0,249	0,250	0,250	0,262
∠S <sub>1</sub> MS <sub>2</sub> , градус	-	107,6	107,6	85,4	99,1

Характеристики	Соединения				
	Un	SnCl <sub>2</sub>	Sn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
R (C <sub>1</sub> – S <sub>1</sub> ), нм	0,179	0,184	0,184	0,183	0,183
R (C <sub>2</sub> – S <sub>2</sub> ), нм	0,179	0,185	0,187	0,186	0,186
R (C <sub>1</sub> – C <sub>2</sub> ), нм	0,154	0,153	0,153	0,152	0,153
R (S <sub>1</sub> – M), нм	-	0,243	0,245	0,244	0,247
R (S <sub>2</sub> – M), нм	-	0,254	0,252	0,256	0,254
∠S <sub>1</sub> MS <sub>2</sub> , градус	-	80,5	100,5	100,5	100,5

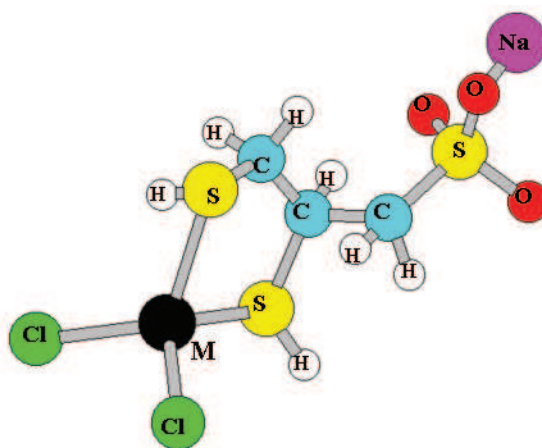


Рисунок 1 – Геометрическая модель молекулы Un – MCl<sub>2</sub>,

M - Sn, Pb, Hg, Cd (II) и In, Tl (III)

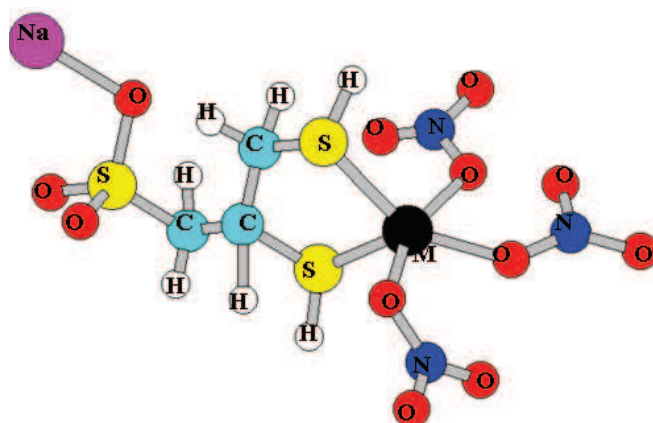


Рисунок 2 – Геометрическая модель молекулы Un – M (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

M - Sn, Pb, Hg, Cd (II) и In, Tl (III)

Расчет показывает, что расстояния между рассматриваемыми атомами достаточно значительны и находятся в интервале 0,246-0,262 нм. Наиболее короткие длины связей S<sub>1</sub> – M и S<sub>2</sub> – M характерны

для комплексов, образованных ионами кадмия и ртути, а наиболее длинные – для комплексов таллия и индия. Исследованные модельные комплексные соединения отличаются друг от друга пространственным расположением входящих в них атомов, о чем свидетельствует изменение валентных и диэдральных углов.

Наибольший интерес представляет анализ валентного угла между ионом металла-комплексобразователя и атомами серы сульфгидрильных групп. Величина данного угла, как следует из таблицы 1, находится в интервале 80,5-107,6 град. Значение этого угла зависит как от природы иона металла-комплексобразователя, так и от природы дитиола.

Изменения величин угловых характеристик (валентные и диэдральные углы) для исследованных модельных молекул комплексных соединений позволяют сделать следующие выводы: при комплексообразовании с бидентатными лигандами в случае кадмия, ртути, олова и свинца образуются соединения с координационным числом 4, а в случае индия и таллия - с координационным числом 5. При этом комплексные соединения кадмия и ртути имеют строение, близкое к плоскому квадрату с валентными углами  $\sim 90^\circ$ .

В комплексах олова и свинца реализуется несколько искаженное тетраэдрическое расположение связей. Для соединений индия и таллия образуются комплексы, геометрия которых интерпретирована как тригональная бипирамида. В экваториальной плоскости расположены атомы серы сульфгидрильных групп и один из атомов хлора или кислорода нитрогруппы. Валентный угол между координатой М-О, где О - атом кислорода аксиальной  $\text{NO}_3^-$  группы, и экваториальной плоскостью отличается от  $120^\circ$  за счет отталкивания между объемной группой  $\text{NO}_3^-$  и другими лигандами. Природа аниона исходных солей на геометрические параметры комплексных соединений значительного влияния не оказывает.

Таким образом, анализ геометрических параметров исследованных комплексов показывает, что взятый для исследования дитиол в процессах комплексообразования проявляет бидентатный характер. Следует отметить, что наиболее короткая связь М – S между ионом-комплексобразователем и серосодержащим лигандом образуется в случае комплексов солей Cd (II) и Hg (II), а наиболее длинная – в случае комплексов солей Tl (III); значения геометрических характеристик комплексных соединений зависят как от природы иона-комплексобразователя, так и от природы дитиола /6/.

Полученные расчетным методом квантовой химии геометрические характеристики комплексных соединений вполне коррелируют с результатами их геометрического строения, предположительные выводы о котором были представлены ранее в работе /7/.

## Литература

1. Х. К. Оспанов, А. К. Оспанова Электрохимические и термодинамические свойства унитиола и унитиолатных комплексов. Алматы «Қазақ университеті», 2002.-С.320
2. Na Tae-Kyu, Nguyen M.-T., Vanguickenborne G. Ab initio calculations of the molecular structures and the electronic properties of sulphur-containing compounds // J. Mol. Struct. - 1982. - Vol. 90, №1 - 4. - P. 107 - 114.
3. Cleavecl Christopher. Semiempirical SCF-MO study of the molecular and electronic structures of radicals derived from thiols, sulphides and disulphides // J. Chem. Soc. Perkin Trans. - 1984. - Vol. 2, № 3. - P. 407 - 410.
4. Панова Е.Н. Закономерности протекания процессов комплексообразования ионов марганца (II) и кобальта (II) с унитиолом: Дис. канд. хим. наук: 02.00.04. - Алматы: КазГУ, 1999. - 145 с.
5. Копбаева М.П. Особенности строения некоторых дитиолов и закономерности процессов их комплексообразования с ионами металлов Zn (II), Cd (II), Mn (II), Fe (II), Co (II), Ni (II): Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. - Алматы: КазГУ, 2002. - 114 с.
6. Е. Н. Иващенко Квантовохимические и термодинамические закономерности процессов комплексообразования элементом в рядах Cd – In – Sn и Hg – Tl – Pb с серосодержащими соединениями. Дис. канд. хим. наук. - Алматы, 2006. – 115 с.
7. Ж. Б. Бакенов Термодинамические характеристики унитиолатных комплексов ртути (II), таллия (III) и свинца (II). Дис. канд. хим. наук. – Алматы, 1994. – 114с.

**МЕТАЛДАРДЫҢ Cd(II), Hg(II), In(III), Tl(III), Sn(II) И Pb(II) КҮКІРТТІ ОРГАНИКАЛЫҚ ЛИГАНДТЫ КЕШЕНДІ ҚОСЫЛЫСТАРЫНЫҢ КЕҢІСТІКТІК ҚҰРЫЛЫСТАРЫНЫҢ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ**

**Е.Н. Иващенко, Р.А. Омарова, Х.Қ. Оспанов**

*Құрамында күкіртті органикалық лиганда бар металдардың кешенді қосылыстарының геометриялық параметрлері есептелді.*

*Металл – күкірт байланыс ұзындығы Hg(II) -пен кешенді қосылысында ең үлкені болса, кішісі Tl (III)- мен қосылысында болады.*

**THE PECULIARITIES OF THE SPATIAL STRUCTURE OF Cd(II), Hg(II), In(III), Tl(III), Sn(II) AND Pb(II) METALLIC SALTS COMPLEX COMPOUNDS**

**E.N. Ivashchenko. R.A. Omarova. Kh.K. Ospanov**

*The geometrical parameters of complex compounds of Cd (II), Hg (II), In (III), Tl (III), Sn (II), Pb(II) metal salts with sulpher containing organic ligand were carried out using the MOPAC – 7.0 program by the quantum chemical PM3 method.*

*It has been shown that the shortest M – S connection between a complex forming ion and a sulpher containing ligand forms in Hg (II) complexes, and the longest connection forms in Tl (III) complexes.*

**УДК 556.114**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОГЕЛЕВЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АМОРФНЫХ ФОСФАТОВ И СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА ИК-СПЕКТРОСКОПИЕЙ**

**К.И. Иманбеков, Р.Г. Рыскалиева, К.М. Тамтиева, Г.И. Курбанова**

**Казахский национальный университет им. аль-Фараби  
АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», г. Алматы**

*Рассмотрены изменения в колебательных спектрах нано-аморфных фосфатов, образующихся в порах полиакриламидных гидрогелей при синтезе композитных материалов. Показано, что аморфные фазы ортофосфатов кальция, кальция – магния, инкорпорированные в гидрогелевую структуру, имеют микропористую структуру.*

Одним из направлений развития медико-биологического материаловедения является разработка методов синтеза и получения биосовместимых композитных материалов на основе гидроксипатита (ГА), а также полимерных нанобиокомпозитов, содержащих в составе ГА и другие ортофосфаты кальция, в частности, аморфные монофосфаты кальция-магния, моно-дифосфаты кальция и моно-дифосфаты кальция-магния [1]. Свойства аморфных фосфатов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав исходных аморфных фосфатов [1].

№ п/п	Наименование вещества, условная формула	Молекулярный вес	Содержание воды в АФК, масс. %	Мольное отношение H <sub>2</sub> O/фосфат	Число молекул H <sub>2</sub> O на ион
1	Моно-дифосфат кальция Ca <sub>1</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>0.42</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>0.18</sub>	111.22	80.2	25.0	15.6
2	Монофосфат кальция-магния Ca <sub>1</sub> Mg <sub>0.43</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>0.95</sub>	140.57	80.5	32.2	13.5
3	Моно-дифосфат кальция-магния Ca <sub>1</sub> Mg <sub>0.11</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>0.65</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>0.07</sub>	116.57	80.1	26.1	14.2