N E W S
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 POLYVINYLPYRROLIDONE

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-Pd^{2+} 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 Δ_rG^0, Δ_rH^0, Δ_rS^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 (Δ_rH^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-Pd^{2+} 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-Pd^{2+} 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 Δ_rG^0, Δ_rH^0, Δ_rS^0. Отрицательные значения изменения энергии Гиббса указывают на потенциальную возможность протекания исследуемого процесса в направлении образования полимерметаллического комплекса. Положительное значение изменения энтальпии (Δ_rH^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-Pd^{2+}.

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. Иммобилизация 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 $PdCl_2$ и ПВП.

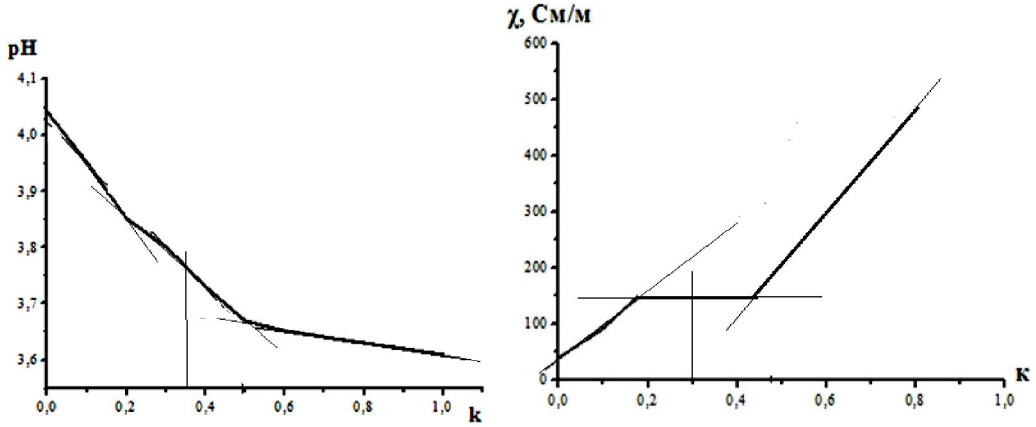
В настоящей работе представлены термодинамические характеристики процесса комплексообразования поливинилпирролидона (ПВП) с ионами палладия(II), строение комплекса и влияние внешних факторов (pH, ионная сила раствора, температура) на устойчивость комплекса.

Экспериментальная часть. Потенциометрические исследования проведены на иономере pX-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 изучении 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.



а) б)

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

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

Как видно из рисунка 1, взаимодействие реагентов сопровождается понижением pH 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 мольного содержания ионов металла проходит через точку перегиба при соотношениях ПВП-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):