

обусловлено конформационными изменениями в структуре полимера – поливинилпирролидона. В работе рассчитаны термодинамические характеристики процесса комплексообразования Δ_fG^0 , Δ_fH^0 , Δ_fS^0 . Отрицательные значения изменения энергии Гиббса указывают на потенциальную возможность протекания исследуемого процесса в направлении образования полимерметаллического комплекса. Положительное значение изменения энталпии (Δ_fH^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. 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 высокоеффективных 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-150МП с использованием хлорсеребряного и стеклянного электродов. Кондуктометрические исследования выполнены на кондуктометре Анион 4100 фирмы Инфраспак-аналит. Все эксперименты проведены в терmostатированных 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.