

Зорица Д. ПЕТРОВИЋ, Душица СИМИЈОНОВИЋ, Владимир П. ПЕТРОВИЋ, Иван ГУТМАН, Природно-математички факултет Крагујевац (e-mail: zorica@kg.ac.rs)

НЕКЕ ПРИМЕНЕ ПАЛАДИЈУМА И ЊЕГОВИХ ЈЕДИЊЕЊА

У чланку излажемо основне особине паладијума и неких његових једињења. Паладијум је хемијски елемент који

има низ важних и интересантних примена, а којег "обични" хемичари слабије познају.

ЕЛЕМЕНТ

Паладијум је 1803. године открио британски лекар и хемичар Вилијем Хајд Воластон (William Hyde Wollaston, 1766-1828). Он се бавио истраживањем платине, метала који је у оно време био познат тек десетак година. Радећи са самородном платином пореклом из Јужне Америке, открио је у њој примесе двају нових елемената – паладијума и родијума. Једном од ових племенитих метала дао је име по астероиду Палас, а који је назван по једном од имена грчке богиње мудрости. (Име другог метала који је Воластон открио потиче од ружичасте боје раствора неких његових соли.)

Паладијум припада групи платинских метала (рутенијум, родијум, паладијум, осмијум, иридијум, платина), који спадају у изузетно ретке елементе. У Земљиној кори од свих платинских метала има највише паладијума и платине, око 10^{-6} %, док појединачни удео осталих елемената не прелази $5 \cdot 10^{-7}$ %. Због своје племенитости, платински метали се најчешће налазе у елементарном стању и то као примесе у рудама бакра и никла, или у заједничким лежиштима са сребром и златом. Сви ови метали су сивобели и сјајни, ако су у компактном облику. Платински метали потичу углавном из само три земље: Русије, Канаде и Јужне Африке, мада постоје значајна налазишта и у Јужној Америци, Аустралији и Етиопији.^{1,2}

Као занимљивост помињемо да је елемент паладијум (чији је атомски број $Z=46$) смеша већег броја изотопа: највише има изотопа масеног броја 106 (27,1%), 108 (26,7%) и 105 (22,6%).

Пошто паладијум одликује изузетан сјај (Слика 1), добра отпорност на корозију и оксидацију, нижа цена у односу на његове конкуренте злато и платину, и добра каталитичка активност његових једињења, може се рећи да је примена паладијума веома широка. Ове погодности које пружа паладијум учиниле су га важним фактором у јувелирству, стоматологији, електротехници, криминалистици, аутомобилској индустрији и хемијским истраживањима. Примена паладијума и његових једињења у хемији у великој мери се базира на њиховим каталитичким особинама. Приме-

на паладијума би вероватно била још и већа да је његова цена нижа. Годишње се у свету произведе 20-30 тона паладијума; цена једног грама метала чистоће 99,99% је 50-60 америчких долара.²



Слика 1. Метални паладијум

НЕКЕ ОПШТЕ ПРИМЕНЕ ПАЛАДИЈУМА

У јувелирству се легуре злата и неког белог метала (Pd или Ni) називају "белим златом". Особине белог злата могу варирати у зависности од врсте метала и њиховог односа у легури. Док су легуре злата и никла тврде и чврсте, па се због тога користе за израду прстења и пинова, легуре злата и паладијума су меке и савитљиве, па се користе као подлога драгом камењу. Најквалитетније бело злато има најмање 17 карата и направљено је од злата и паладијума, понекад са траговима платине која се додаје да би легура добила на тежини и да би имала бољу постојаност.³

Паладијум је раније био доста заступљен у легурама које се користе у стоматологији. Такве легуре се називају паладор. Оне у свом саставу имају најчешће бакар и цинк а и одређени проценат племенитих метала сребра, паладијума и злата. Велика примена паладијумових легура у стоматологији је заснована на чињеници да су оне прилагодљиве, лаке за рад, имају добре механичке особине и на ваздуху не тамне. Током седамдесетих година паладијум је био кључни метал за прављење легура за израду круница и мостова у стоматологији широм света.⁴ Данас се у стоматологији за израду фиксних зубних надокнада користе легуре које у свом саставу имају највише злата. У овим легурама паладијум није заступљен зато што може довести до појаве алергијских реакција, а и у истопљеном стању везује водоник и може утицати на порозност одливка.⁵

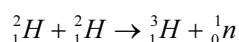
Паладијум се у електротехници примењује за израду електричних контаката. За њихову израду се користе и други племенити метали као што су платина и злато, али паладијум у комбинацији са овим металима даје боље резултате.⁶

Обавезна компонента савремених моторних возила јесу катализатори где паладијум такође налази примену. Катализатори су (машински) елементи који су смештени у издувном систему аутомобила. Њихов задатак је да изврше накнадну обраду издувних гасова мотора и у њима елиминишу угљен-моноксид (CO), несгореле угљоводонике (C_xH_y) и азотове оксиде (NO_x), због чега се ови катализатори називају трокомпонентни катализатори.⁷

Једна од важнијих криминалистичких техника помоћу које се може идентификовати починилац кривичног дела је откривање трагова папиларних линија (отисака прстију) на месту где је кривично дело извршено. У ту сврху се примењују различите хемијске методе. Једна од њих се заснива на употреби паладијум-хлорида (PdCl₂). Веома осетљива метода за изазивање трагова папиларних линија је излагање парама јода. Слика добијена на овај начин траје кратко јер јод сублимује са изазваног отиска. Један од начина да се та слика сачува је да се изложи дејству паладијум-хлорида који са јодом даје црно обојени, нерастворни паладијум-јодид (PdI₂). Недостатак ове методе је у томе што је паладијум-хлорид скуп.⁸

Паладијум је јединствен по томе што једна запремина овог метала може да апсорбује до 935 запремина водоника (на -210 °C). Отворено је питање да ли при томе долази до хемијске реакције, јер за сада још увек није потпуно јасно о каквој се вези ради. Изгледа да при малом садржају водоника доминира процес хемисорпције молекула H₂. При већем садржају долази до дисоцијације молекула H₂, а настали атоми H се уграђују у шупљине између атома паладијума. Водоник је иначе једини гас који дифундује кроз паладијум. Данас већ постоје индустријска постројења у којима се H₂ потпуно одваја од свих осталих гасова селективном дифузијом кроз Pd-мембране.¹ Такође, паладијум би могао да послужи за складиштење водоника у некој будућој употреби овог гаса као погонског горива.

На овом месту вреди поменути један бизаран догађај у новијој историји хемије. Године 1989. британски хемичар Мартин Флајшман (Martin Fleischmann) и амерички хемичар Стенли Понс (Stanley Pons) објавили су сензационално откриће да при електролизи тешке воде (деутеријум-оксида, D₂O) са електродама од паладијума, долази до фузије два атомска језгра тешког водоника:



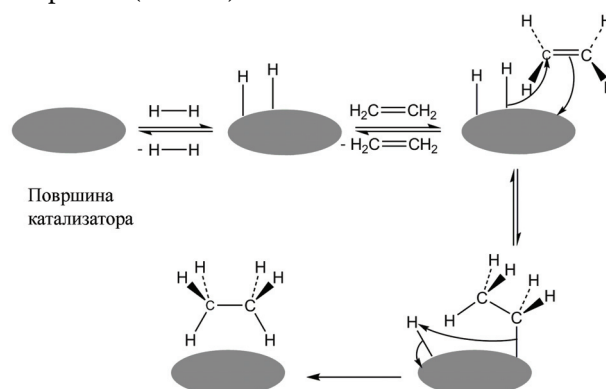
Према овој нуклеарној реакцији, која се назива "хладна фузија", из два атома деутеријума (${}^2_1\text{H}$), добивао би се трицијум (${}^3_1\text{H}$) као и један неутрон (${}^1_0\text{n}$), уз ослобађање веома велике количине енергије.⁹ Ако би то било тачно, човечанству би на располагању стајао

један готово неограничени извор енергије, а паладијум би постао метал од изузетног значаја. На жалост, убрзо су ови експерименти поновљени у другим лабораторијама и показало се да се "хладна фузија" у стварности не догађа.¹⁰ Без обзира на то, и до данашњег дана постоје научници који верују у "хладну фузију" и, што је још интересантније, постоје компаније које улажу милионе долара у даља истраживања на овом подручју.

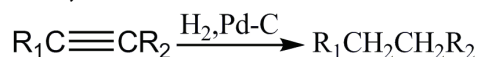
ПРИМЕНЕ ПАЛАДИЈУМА И ЊЕГОВИХ ЈЕДИЊЕЊА У ОРГАНСКОЈ ХЕМИЈИ

Реакције редукције вишеструких веза се врло често срећу у органској хемији. Једна од најједноставнијих реакција овог типа је реакција каталитичке хидрогенизације, где паладијум налази своју примену као катализатор у облику метала диспергованог на угљу, Pd-C.

Без обзира што је хидрогенизација алкена до алкана егзотермна реакција, она се неће одиграти чак ни на повишеној температури. Етен и водоник могу се загревати чак и до 200 °C дуже време, без видљиве промене. Међутим, чим се дода катализатор, хидрогенизација се врши и на собној температури. Главна функција катализатора је да активира водоник приликом његовог везивања за метал на површини катализатора. Без метала, термичко раскидање јаке везе H-H је у молекулу водоника спречено због високе енергије активације. При каталитичкој хидрогенизацији етена у етан, водоник (H₂) се везује за катализатор (Pd), дисосује на атоме, а затим атоми водоника бивају предати sp² угљениковим атомима алкена адсорбованог на површини (Слика 2).



Слика 2. Каталитичка улога паладијума у хидрогенизацији

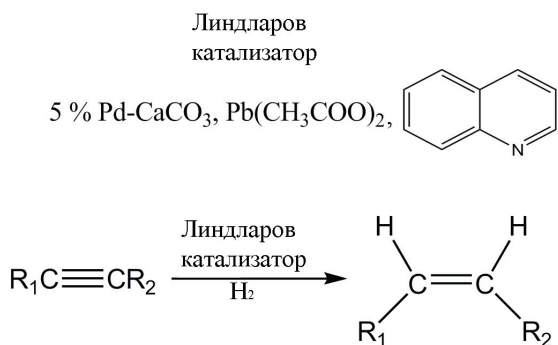


Слика 3. Хидрогенизација алкина катализована паладијумом

Алкени се могу хидрогенизовати под истим условима као и алкени, при чему долази до потпуног засићења троструке везе (Слика 3).

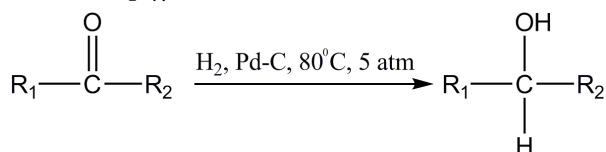
Хидрогенизација алкина је поступни процес и може се зауставити у фази интермедијерно добијеног алке на употребом модификованог катализатора, као што је Линдларов катализатор. Катализатор се састоји из пала-

дијума сталоженог на калцијум-карбонату и третираног олово-ацетатом и хинолином. Површина метала промењена је у мање активну конфигурацију од конфигурације паладијума на угљенику, тако да се хидрогенизује само једна од две π -везе алкина (Слика 4).



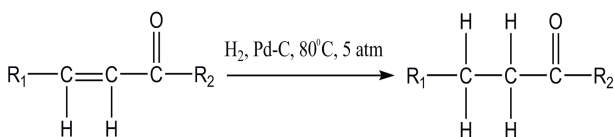
Слика 4. Селективна хидрогенизација алкина

Слично π -вези угљеник-угљеник, и π -веза карбонилне групе је подложна каталитичкој хидрогенизацији. Алдехиди и кетони обично реагују спорије од алкена, при чему су потребни повишени притисак и температура да би се реакција одиграла, односно добио одговарајући алкохол (Слика 5).¹¹



Слика 5. Хидрогенизација кетона

Ова разлика у реактивности може се искористити за селективну хидрогенизацију незасићених алдехида и кетона, при чему долази до редукције олефинске везе, док карбонилна група остаје непромењена (Слика 6).

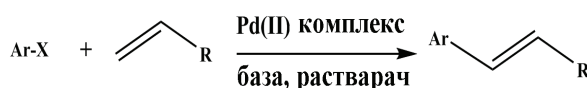


Слика 6. Хидрогенизација незасићених алдехида и кетона

Паладијум, који се раније углавном користио само за описане редукционе процесе, добио је последњих година нову, каталитичку улогу у синтези, захваљујући својим многобројним и јединственим трансформацијама, које га чине извршним посредником и у другим каталитичким реакцијама. Једна од таквих реакција је и реакција коју је почетком седам десетих година двадесетог века пронашао Ричард Хек (Richard Heck).¹² Хекова реакција је једна од најважнијих реакција грађења нове везе угљеник-угљеник у

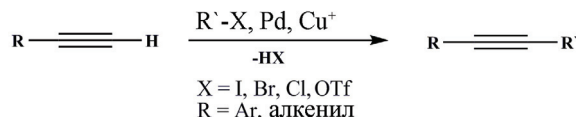
органској синтези, између осталог и у синтези разних биолошки активних једињења.¹³

У најопштијем облику Хекова реакција се може дефинисати као реакција незасићених (или арил) халогенида и активираних олефина, диена и других незасићених једињења са двоструком везом (Мајклови акцептори), у присуству органо-паладијум(II) комплекса, при чему као производи настају једињења са супституисаном двоструком везом (Слика 7). Најчешће употребљавани халогенидни реагенси у овим реакцијама су арил- и винил-халогениди, а активирани олефин мора имати бар један протон (метилакрилат, акрилонитрил...). За одвијање реакције, неопходно је присуство базе (триетиламин, диетаноламин, калијум-карбонат, натријум-ацетат).



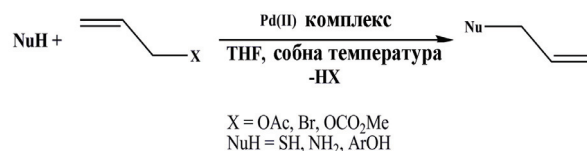
Слика 7. Општи облик Хекове реакције

Поред Хекове реакције, постоје и друге реакције C-C купловања које катализују комплекси паладијума. Једна од таквих је Соногаширина реакција купловања терминалних алкина са арил- и винил-халогенидима (Слика 8). Ову реакцију су први открили јапански хемичари Кенкичи Соногашира (Kenkichi Sonogashira) и Нобуе Хагихара (Nobue Hagihara) 1975. године.¹⁴ Као и за Хекову реакцију, и за ову реакцију је неопходно присуство базе.



Слика 8. Соногаширина реакција

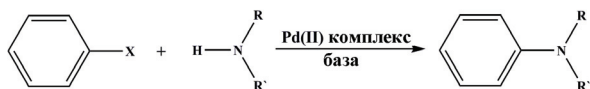
Паладијумови комплекси се користе као катализатори и у другим реакцијама. Тако, у Цуџи-Тростовој (Tsuji-Trost) реакцији¹⁵ паладијум(II) комплекси катализују алиловање нуклеофила (као што су на пример енолати, амини и феноли), са једињењима као што су алил-ацетат и алил-бромид (Слика 9).



Слика 9. Цуџи-Тростова реакција

Још један пример реакције у којој као катализатор учествује паладијум, односно комплекс паладијума, је Бухвалд-Хартвигова (Buchwald-Hartwig) реакција купловања арил-халогенида и амина у присуству базе, при чему настаје нова угљеник-азот веза (Слика 10).¹⁶ Наиме, ову реакцију је први успешно применио украјински хемичар Лев Јагуполскиј (Lev M. Yagupolskii)

1985. године,¹⁶ а касније су је независно један од другог развили Бухвалд и Хартвиг.



Слика 10. Бухвалд-Хартвигова реакција

Након открића да неки комплекси платине(II) и платине(IV) показују антитуморску активност, интерес за *in vitro* и *in vivo* истраживања особина комплекса овог и других метала платинске групе, је нагло порастао. Комплекси паладијума(II) су за хемичаре постали додатно интересантни због чињенице да се могу користити као модел-системи преко којих се објашњава механизам антитуморског деловања цисплатине (цитостатика који је показао велику активност у лечењу тумора јајника, тестиса, главе, врата, плућа, крви), али и његова токсичност (нефро-, невро-, кардиотоксичност). Разлог за ову примену лежи у чињеници да су комплекси паладијума(II) око сто хиљада пута реактивнији од аналогних комплекса платине(II).¹⁷

На основу досадашњих истраживања се може закључити да комплекси паладијума(II) не показују значајнију антитуморску активност. Показало се, међутим, да комплекси паладијума(II) катализују селективну хидролизу пептидне везе у пептидима и протеинима при врло благим реакционим условима. Познато је наима, да је амидна веза слабо реактивна, и да хидролиза пептидне везе у неутралној средини траје више година.¹⁸ Такође се зна да се за раскидање пептидне везе у аналитичкој биохемији користи неколико протеолитичких ензима (протеаза), при чему једино трипсин показује високу региоселективност при том раскидању. Примена ових протеаза је међутим, ограничена с обзиром на чињеницу да су потребни стриктни услови температуре и рН средине, али и због чињенице да производе много краћих пептида. Осим тога, величина протеолитичких ензима их чини неприкладним за употребу при решавању многих нових проблема у биохемији и структурној биологији. Због свега овога хемијски реагенси за селективно раскидање пептидне везе и са јачим каталитичким дејством све више добивају на значају. Комплекси платине и нарочито паладијума(II) су се показали као посебно интересантни модел-системи за селективну хидролизу пептида и њихове реакције супституције лиганда су добро проучене. Наима, изучавања интеракција комплекса овог метала са пептидима и протеинима који у бочном низу садрже сумпор (најчешће цистеин или метионин), или хистидин, су нарочито добила на значају после открића да њихови аква комплекси могу бити обећавајући агенси за селективну

хидролизу пептидне везе, односно да могу бити ефикасне металопептидазе.¹⁹

Abstract

SOME APPLICATIONS OF PALLADIUM AND ITS COMPOUNDS

Zorica D. PETROVIĆ, Dušica SIMIJONIVIĆ, Vladimir P. PETROVIĆ, Ivan GUTMAN, University of Kragujevac, Faculty of Science

The text outlines applications of palladium in dentistry, white gold jewelry, design of electrical components, with emphasis on chemical research. In addition to applications in organic synthesis, it is pointed out that palladium-containing compounds can act as model-systems of artificial metallopeptidases.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Полети, Општа хемија (II део), Технолошко-металуршки факултет, Београд, 2000.
2. В. Јанковић, Хемијски елементи, Завод за уџбенике и наставна средства, Београд, 2002.
3. www.wikipedia.org/wiki/Palladium.
4. K. F. Leinfelder, *J. Am. Dent. Assoc.* **131** (2000) 478.
5. R. Rudolf, J. Kramberger, T. Zupančić-Hartner, A. Marić Dragaš, V. Lazić, *Serbian Dental J.* **53** (2006) 236.
6. Р. Рамовић, С. Ширбеговић, В. Милановић, Конструисање електронских уређаја, Катедра за микроелектронику и техничку физику, Београд, 2005.
7. Р. Пешић, С. Петковић, С. Веиновић, Моторна возила и мотори опрема, Машински факултет, Бања Лука, Крагујевац, 2008.
8. И. Гутман, Б. Симоновић, *Хем. њрепег* **43** (2002) 87.
9. И. Гутман, *Хем. њрепег* **30** (1989) 63.
10. И. Гутман, *Хем. њрепег* **31** (1990) 109.
11. K. P. C. Wollhardt, N.E. Shore, *Organic Chemistry: Structure and Function*, Freeman, New York, 1999.
12. R. Heck, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 146.
13. J.G. De Vries, *Can. J. Chem.* **79** (2001) 1086.
14. K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara *Tetrahedron Lett.* **16** (1975) 4467.
15. J. Tsuji, H. Takahashi, M. Morikawa *Tetrahedron Lett.* **6** (1965) 4387.
16. N. B. Kondratenko, A. A. Kolomejcev, B. O. Mogilevskaya, N. M. Varlamova, L. M. Yagupolskii, *Zh. Org. Khim. (Rus.)* **22** (1986) 1721.
17. М. И. Ђуран, Примена комплексних једињења у медицини, Природно-математички факултет Крагујевац, Крагујевац, 2000.
18. D. Kahne, W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 7529.
19. N. M. Milović, N. M. Kostić, in: A. Sigel, H. Sigel (Eds.), *Metal Ions in Biological Systems*, Marcel Dekker, New York, 2001, p. 145.