

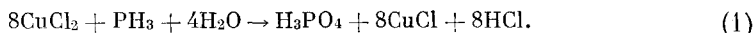
УДК 541.128.12:66.062.11:66.062.511+512

ХИМИЯ

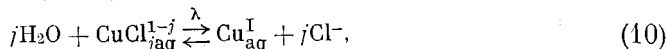
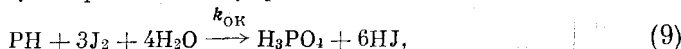
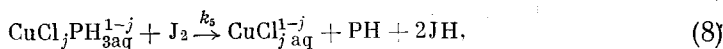
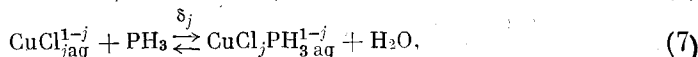
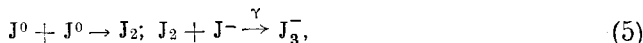
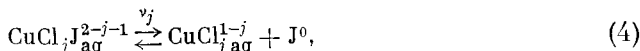
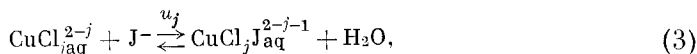
Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ,
Я. А. ДОРФМАН, Л. С. ЭРНЕСТОВА

О ПОВЕДЕНИИ ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В СМЕШАННЫХ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

Гомогенный каталитический процесс обычно включает стадии образования промежуточных соединений, ответственных за катализ. Внедрение реагентов во внутреннюю сферу комплекса сопровождается вытеснением молекул растворителя (воды). В довольно широком диапазоне концентраций органического растворителя основным сольватирующим агентом является вода. Поэтому кинетические уравнения, описывающие каталитический процесс, должны содержать параметры, зависящие от активности воды (a_{H_2O})^(1, 2). В то же время в смешанных растворителях обычно изменяются активности и других участников реакционной системы. Такой подход к вопросу о влиянии неводного компонента на свойства гомогенных катализаторов позволяет качественно объяснить закономерности, обнаруженные при восстановлении хлоридов Cu^{II} фосфином (I) в присутствии иодид-иона.



Реакция (1) при использовании в качестве катализатора иодид-иона протекает по схеме:



Окисление фосфина идет в основном по двум направлениям

$$W = k_4 [J_2] [PH_3]; \quad W = k_5 [CuCl_j PH_{3, aq}^{1-j}] [J_2]. \quad (12)$$

На основании результатов опытов и констант устойчивости галогенидов сделано предположение, что при $[Cl^-]/[Cu^{II}] > 10$; $[J^-]/[Cu] < 1$;

$$[Cu_H^I], P_{PH_3}, t = \text{const}; [Cu] = [Cu^I] + [Cu^{II}];$$

$$[Cu^{II}] = \sum_{j=0}^6 \sum_{i=0}^6 [CuCl_j J_{aq}^{2-j-i}];$$

$$\begin{aligned}
[\text{Cu}^{\text{I}}] &= \sum_{j=0}^6 \sum_{i=0}^6 [\text{CuCl}_j \text{J}_i^{1-j-i}]; \quad [\text{Cl}^-]_{\text{общ}} = [\text{Cl}^-] + \sum_{j=1}^6 j [\text{CuCl}_j]_{\text{aq}} + \\
&\quad + \sum_{i=1}^6 i [\text{CuCl}_i]_{\text{aq}}; \\
[\text{J}^-]_{\text{общ}} &= [\text{J}^-] + \text{J}_3 + \sum_{i=0}^6 \sum_{j=1}^6 j \beta_{ij} [\text{Cu}^{\text{II}}] [\text{Cl}^-]^i [\text{J}^-]^j + \\
&\quad + \sum_{i=0}^6 \sum_{j=0}^6 j \beta'_{ij} [\text{Cu}^{\text{I}}] [\text{Cl}^-]^i [\text{J}^-]^j; \\
\sum_{i=0}^1 \sum_{j=2}^4 [\text{CuCl}_j \text{J}_i^{2-j-i}] &\gg \sum_{i=2}^4 \sum_{j=0}^1 [\text{CuCl}_j \text{J}_i^{2-j-i}]; \\
\sum_{j=0}^3 [\text{CuCl}_j \text{J}_i^{1-j-1}] &\gg \sum_{j=0}^2 \sum_{i=0}^4 [\text{CuCl}_j \text{J}_i^{1-j-i}].
\end{aligned}$$

Несмотря на сложное поведение реагентов в процессе (1), перечисленные выше условия дали возможность получить вполне удобное для вычисления кинетических характеристик уравнение

$$W = - \frac{d[\text{Cu}^{\text{II}}]}{d\tau} = (K_P P_{\text{PH}_3} a_{\text{J}^-} (k_4 + k_5 \delta_j [\text{Cu}^{\text{I}}]) [\text{Cu}^{\text{II}}] \sum_{j=1}^2 n_j b_j a_{\text{Cl}^-}^j a_{\text{H}_2\text{O}}^{2-j}) / \sum_{j=0}^2 b_j a_{\text{Cl}^-}^j a_{\text{H}_2\text{O}}^{2-j}, \quad (13)$$

где $a_{\text{J}^-} = (a_{\text{Cl}^-}^4 + a_{\text{H}_2\text{O}}^4 z_1 [\text{Cu}^{\text{I}}]) / (a_{\text{Cl}^-}^4 + z_1 [\text{Cu}^{\text{I}}] a_{\text{H}_2\text{O}} + [\text{J}^-] \gamma a_{\text{Cl}^-}^4)$; $z_1 = \lambda n_1$
 $n_1 = v_3 u_3$; $n_2 = v_4 u_4$; $b_0 = 1$; $b_1 = \alpha_2$; $b_2 = \alpha_2 \alpha_3$.

$r_{\text{он}}^{\text{I}} = W_{\text{H}} / [\text{Cu}^{\text{II}}] [\text{J}^-]$; W_{H} — скорость реакции при $[\text{Cu}^{\text{I}}] = 0$;

$$r_{\text{п}}^{\text{I}} = k_4 K_P P_{\text{PH}_3} \sum_{j=1}^2 n_j b_j a_{\text{Cl}^-}^j a_{\text{H}_2\text{O}}^{2-j} / \left(1 + [\text{J}^-] \gamma \sum_{j=0}^2 a_{\text{H}_2\text{O}}^{2-j} a_{\text{Cl}^-}^j b_j \right), \quad r_j = k_4 K_P u_j v_j.$$

В табл. 1 и 2 демонстрируются типичные результаты, установленные при работе с растворами CuCl_2 — CuCl — CaCl_2 — KJ — H_2O — CH_3OH и

Таблица 1

Восстановление Cu^{II} фосфином в присутствии подид-ионов в водно-метанольном и водно-этанольном растворах $t = 25^\circ \text{C}$, $[\text{CaCl}_2] = 1,8 \text{ мол} \cdot \text{л}^{-1}$, $[\text{KJ}] = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ мол} \cdot \text{л}^{-1}$, $[\text{Cu}^{\text{II}}] = 1,6 \cdot 10^{-1} \text{ мол} \cdot \text{л}^{-1}$, $P_{\text{PH}_3} = 0,12 \text{ об. \%}$, $a_{\text{Cl}^-} = 3,0$

Концентрация раствора, мол. %	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	$[\text{H}_2\text{O}]$, мол. л $^{-1}$	$r_{\text{он}}^{\text{I}} \cdot 10^{-1}$, л. мол $^{-1}$ мин $^{-1}$	$r_{\text{п}}^{\text{I}} \cdot 10^{-1}$, по (13), л. мол $^{-1}$ мин $^{-1}$	$r_j \cdot 10^{-7}$, по (13), л. мол $^{-1}$ мин $^{-1}$ атм $^{-1}$	$\alpha_i \cdot 10^5$ по (13)	$\gamma \cdot 10^{-3}$ по (13)
-------------------------------	--------------------------	---	---	---	---	-------------------------------	--------------------------------

В водно-метанольном растворе

0	0,94	50,0	1,30	1,5	$r_{\text{IV}} = 0,62$	$\alpha_3 = 12,5$	$\gamma = 1,2$
26	0,52	35,0	1,90	2,0			
50	0,47	21,0	2,15	2,2	$r_{\text{III}} = 0,28$	$\alpha_2 = 50$	
83	0,36	6,1	2,75	2,8			

В водно-этанольном растворе

3,0	0,90	48,0	2,3	2,5	$r_{\text{IV}} = 0,67$	$\alpha_2 = 28$	
8,3	0,85	34,0	2,7	2,9			
11,0	0,81	27,0	3,3	3,2	$r_{\text{III}} = 0,26$	$\alpha_3 = 10$	
16,0	0,78	14,0	3,9	3,3			
19,0	0,65	7,2	4,0	3,9			$\gamma = 0,6$

$\text{CuCl}_2 - \text{CuCl} - \text{CaCl}_2 - \text{KJ} - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и рассчитанные по уравнению (13). β_i , β_{ij} , β'_i , β'_{ij} — кумулятивные константы устойчивости однородных и смешанных комплексов меди (II) и меди (I). α_i — последовательная константа устойчивости однородных комплексов меди (II). Активность хлорид-ионов рассчитывали по средним коэффициентам активности хлорида кальция в смешанных растворах, а активность воды — по давлению паров воды над растворами хлорида кальция в смешанных растворах.

Институт органического катализа
и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
24 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. А. Дорфман, Докторская диссертация, Казахск. гос. унив., Алма-Ата, 1971.
² Д. В. Соколовский, Я. А. Дорфман и др., В сборн. Гомогенный катализ, Алма-Ата, 1970, стр. 74.