

УДК 541.128:546.121

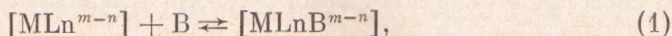
ХИМИЯ

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, Я. А. ДОРФМАН,
Т. Л. РАКИТСКАЯ

О ВЛИЯНИИ ЛИГАНДОВ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Известно, что варьируя природу и число лигандов можно в широком пределе изменить реакционную способность и каталитические свойства комплексных соединений. В работе приводятся уравнения, позволяющие в ряде случаев приближенно оценить каталитическую активность лигандов в реакциях окислительно-восстановительного типа.

Редокс — реакция, катализируемая лигандами, обычно включает следующие стадии:



Здесь Ln — лиганд; B — акцептор или донор электронов; A — продукт соответствующего редокс-превращения B.

Скорость реакции равна:

$$-\frac{d[\text{C}]}{d\tau} = r[\text{A}][\text{C}]. \quad (4)$$

Беличину [A] можно найти из значений окислительно-восстановительных потенциалов участников реакции (¹), если $m > p$, то потенциал системы равен:

$$\Phi_{\text{изм}} = \Phi_1^0 + \gamma \ln \frac{[\text{M Ln B}^{m-n}]}{[\text{M Ln B}^{p-n}]} = \Phi_2^0 + \gamma \ln \frac{[\text{A}]}{[\text{B}]} = \Phi_3^0 + \gamma \ln \frac{[\text{M}^{m+}]}{[\text{M}^{p+}]}. \quad (5)$$

Когда $m < p$, уравнение для $\Phi_{\text{изм}}$ имеет вид

$$\Phi_{\text{изм}} = \Phi_1^0 + \gamma \ln \frac{[\text{M Ln B}^{p-n}]}{[\text{M Ln B}^{m-n}]} = \Phi_2^0 + \gamma \ln \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} = \Phi_3^0 + \gamma \ln \frac{[\text{M}^{p+}]}{[\text{M}^{m+}]}, \quad (6)$$

где $\gamma = \frac{RT}{(m-n)F}$; Φ_1^0 , Φ_2^0 , Φ_3^0 — нормальные окислительно-восстановительные потенциалы соответствующих пар.

При $m > p$, $[\text{B}] = \text{const}$,

$$[\text{A}] = (\Phi_3^0 - \Phi_2^0) \gamma^{-1} - \ln \frac{\beta}{\beta'} = (\Phi_1^0 - \Phi_2^0) \gamma^{-1}, \quad (7)$$

а при $m < p$, $[\text{B}] = \text{const}$,

$$[\text{A}] = \ln \frac{\beta}{\beta'} - (\Phi_3^0 - \Phi_2^0) \gamma^{-1} = (\Phi_1^0 - \Phi_2^0) \gamma^{-1}. \quad (8)$$

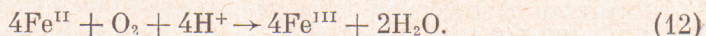
Из соотношений (4, 7, 8) находим

$$\ln k_p = \ln k_0 + a \left[(\Phi_3^0 - \Phi_2^0) \gamma^{-1} - \ln \frac{\beta}{\beta'} \right], \quad (9)$$

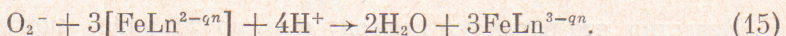
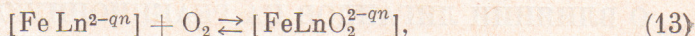
$$\ln k'_p = \ln k'_0 + a' \left[\ln \frac{\beta}{\beta'} - (\Phi_3^0 - \Phi_2^0) \gamma^{-1} \right], \quad (10)$$

где k_p и k'_p — расчетные значения констант скоростей реакций при $m > p$ и при $m < p$, соответственно.

Справедливость этих выражений была проверена на примере реакций восстановления комплексов Fe(III) фосфином (II) и окисления соединений Fe(II) кислородом.

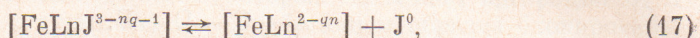
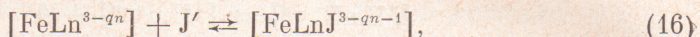


Для этого была исследована каталитическая активность в реакциях (11, 12) ионов Br' , Cl' , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- . Окисление Fe(II) кислородом включает следующие основные стадии



Вышеприводимые рассуждения будут справедливы и тогда, когда в этой системе есть и другой донор электронов, способный окисляться частицами типа O_2^- или Fe^{3+} . Эти ионы, образующиеся по реакции (14), в этом случае реагируют также с упомянутыми соединениями.

Восстановление комплексов Fe(III) фосфином в присутствии иодид-ионов протекает по схеме (2)



В приведенных процессах медленными стадиями являются (14) и (19). В табл. 1 демонстрируются расчетные по (9) и опытные результаты, установленные при исследовании кинетики восстановления Fe(III) фосфином при 25° в присутствии иодид-иона в растворах типа $\text{FeCl}_3 - \text{HL} - \text{HClO}_4 -$

Т а б л и ц а 1

Лиганд	φ_3^0, φ_2^0 , в (3, 4)	$\lg \beta'_{\text{FeL}_2^{2-2q}}$ (3, 4)	$\lg \beta_{\text{FeL}_2^{3-2g}}$ (3, 4)	$\frac{k_{\text{оп}} \cdot 10^{-4}}{k_p \cdot 10^{-4}} \text{ по (9)}$		$a, \lg k_0 \text{ по (9)}$
				л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹ ·атм ⁻¹		
Br'	$\varphi_3^0 = 0,77$	0,6	0,82	25,0	25,0	$a = 0,7$ $\lg k_0 = 2,8$
Cl'	$\varphi_2^0 = 0,54$	0,4	2,10	5,0	5,0	
SO ₄ ²⁻		2,3	4,18	1,8	1,8	
H ₂ PO ₄ ⁻		6.2	9.15	1.4	1.4	

Т а б л и ц а 2

Лиганд	φ_3^0, φ_2^0 , в (3, 4)	$\lg \beta'_{\text{FeL}_2^{2-2q}}$ (3, 4)	$\lg \beta_{\text{FeL}_2^{3-2q}}$ (3, 4)	$k'_{\text{оп}}$	k'_p по (10)	$a', \lg k_0'$ по (10)
				мин ⁻¹ ·атм ⁻¹		
Br'	$\varphi_3^0 = 0,77$	0,6	0,82	—	10 ⁻²	$a' = 1,35$ $\lg k_0' = 7,3$
Cl'	$\varphi_2^0 = 1,2$	0,4	2,10	0,32	0,69	
SO ₄ ²⁻		2,3	4,18	1,70	1,20	
H ₂ PO ₄ ⁻		6,2	9,15	10,0	10,0	

$\text{KJ} - \text{H}_2\text{O} (\text{L}^- = \text{HSO}_4^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{Cl}', \text{Br}')$. Методика подробно описана в (2), где $k_p, k_{\text{оп}}$ — расчетные и опытные значения константы скорости восстановления комплексов типа FeL_2^{3-2q} фосфином.

В табл. 2 иллюстрируются расчетные по (10) и опытные результаты, полученные при изучении кинетики окисления Fe(II) кислородом при 25° в растворе типа $\text{FeCl}_3 - \text{HL} - \text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{L}^- = \text{HSO}_4^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$), где k_p' и $k_{\text{оп}}'$ — расчетные и опытные значения константы скорости окисления комплексов типа FeL_2^{2-2q} кислородом.

Как видно из табл. 1 и 2, опытные и расчетные значения констант скоростей реакций окисления комплексов типа FeL_2^{2-2q} кислородом, и восстановление комплексов вида FeL_2^{3-2q} фосфином близки между собой. Необходимо обратить внимание, что в обоих случаях сравнивалась реакционная способность комплексов с одинаковым количеством лигандов. Для получения таких характеристик указанные процессы были подробно изучены. Путем решения кинетических уравнений, описывающих зависимость скорости процесса от активностей реагентов, были найдены величины $k_{\text{оп}}$ и $k_{\text{оп}}'$.

Институт органического катализа и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
10 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, М.—Л., 1963.
² Д. В. Сокольский, Я. А. Дорфман и др., Сборн. Гомогенный катализ, Алма-Ата, 1970, стр. 74. ³ Ю. Ю. Лурье, Справочник по аналитической химии, М., 1967.
⁴ Справочник химика, 3, М.—Л., 1965.