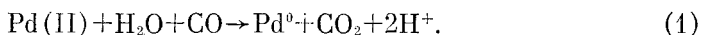


В. А. ГОЛОДОВ, Ш. А. ТИТОВА, академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II) ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

В кислых водных растворах палладий(II) легко восстанавливается окисью углерода



Реакция (1) протекает через образование неустойчивых промежуточных смешанных карбонильных соединений палладия(II) (1-3).

Известно, что в широком интервале pH (от 3 до 11) палладий(II) выпадает в осадок в виде гидроксида Pd(OH)₂, которая растворяется в более щелочных средах с образованием гидроксокомплексов [Pd(OH)₃]⁻ и [Pd·(OH)₄]²⁻ (4).

В данной работе приводятся результаты восстановления комплексов K₂PdCl₄ и K₂PdBr₄ в растворах КОН окисью углерода, протекающего по суммарному уравнению



Тетрабромопалладоат готовился по известной методике (5), для предотвращения гидролиза в растворе K₂PdCl₄ $n = [\text{Cl}^-]/[\text{Pd(II)}] = 50$. Безградиентный реактор типа «каталитическая утка» при встряхивании с частотой 700 качаний в минуту и амплитуде 72 мм позволял проводить реакцию в кинетическом режиме с одновременным измерением потенциала редокс-системы (самописец GИВ1). При [KОН] ≤ 0,15 мол·л⁻¹ образующаяся по реакции (2) СО₂ удалялась из газовой фазы внешним поглотителем (6). Кинетические и спектроскопические (EPS-3) измерения проводились через 30 мин. после приготовления растворов. Кривые зависимости скорости реакции — концентрация КОН, $W = (C_{\text{KОН}})$, для тетрахло- и тетрабромопалладоатов имеют по два четко выраженных максимума и одному минимуму (рис. 1). Наличие минимума однозначно определяется выпадением твердой гидроксида в случае PdCl₄²⁻ или, возможно, образованием ее коллоидных частиц и неактивных симметричных комплексных анионов [PdBr₂(OH)₂]²⁻.

По нашему мнению, наличие первого максимума на кривой $W = f(C_{\text{KОН}})$ соответствует смещению равновесия в сторону образования несимметричного активного смешанного галоидогидроксокомплекса [PdX₃(OH)]²⁻. Вторым максимум определяется наибольшим содержанием несимметричного активного аниона [PdX(OH)₃]²⁻. Наличие в растворе одновременно с этими комплексными частицами Pd(II) практически всего набора комплексов

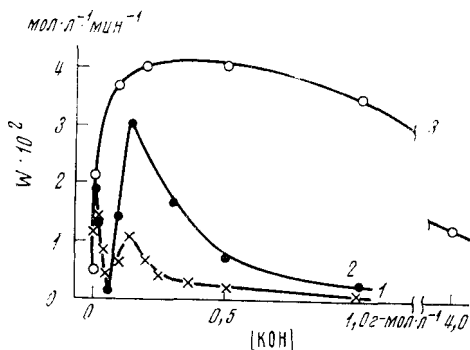
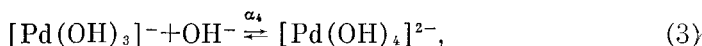


Рис. 1. Зависимость скорости восстановления Pd(II) окисью углерода от концентрации КОН. [K₂PdBr₄] = 1,1 · 10⁻² мол·л⁻¹, $v = 40$ мл, $t = 25^\circ$. 1 — без избытка галоидных ионов, 2 — [KBr] = 1,0 мол·л⁻¹, 3 — [KJ] = 2,0 мол·л⁻¹

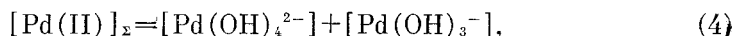
различного состава от $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ до $[\text{Pd}(\text{OH})_4]^{2-}$ в областях гомогенности системы не позволяет однозначно интерпретировать данные спектрального анализа хлоропроизводного Pd(II).

K_2PdBr_4 менее подвержен гидролизу, поэтому спектры поддаются расшифровке. Оказалось, что зависимость коэффициента экстинкции от концентрации щелочи имеет три участка, соответствующие наличию частиц $[\text{PdBr}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ при концентрации KOH 0,02–0,05 мол·л⁻¹, $[\text{PdBr}(\text{OH})_3]^{2-}$ при $[\text{KOH}] = 0,05–0,5$ мол·л⁻¹, а в более щелочных растворах равновесие сдвинуто в сторону образования малоактивных $[\text{Pd}(\text{OH})_4]^{2-}$ комплексов. Ниже 0,02 мол·л⁻¹, по-видимому, преобладают комплексные анионы $[\text{PdBr}_3(\text{OH})]^{2-}$.

На основании ступенчатой константы равновесия $\alpha_4 = 10$ (4) для



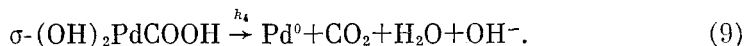
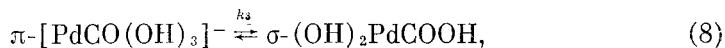
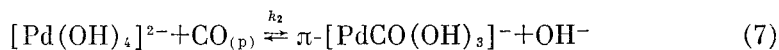
а также учитывая, что на ниспадающих участках кривых 1 и 2 (рис. 1) при $[\text{KOH}] \geq 0,10–0,15$ мол·л⁻¹



нами рассчитаны концентрации $[\text{Pd}(\text{OH})_3]^{-}$, которые оказались равными 50, 33, 16 и 9% от $[\text{Pd}(\text{II})]_{\Sigma}$ соответственно в 0,15, 0,2; 0,5 и 1,0 мол·л⁻¹ KOH. Сравнение с изменением скорости реакции на этом участке свидетельствует об аналогии этих двух зависимостей.

Из кинетических данных следует, что порядки по окиси углерода и по Pd(II) равны единице. Порядок по $[\text{OH}]^{-}$ равен обратному первому для хлоридных комплексов при концентрации KOH > 0,10 мол·л⁻¹ и для бромидных комплексов при концентрации KOH > 0,15 мол·л⁻¹.

На основании наших экспериментальных и литературных данных считаем, что механизм реакции в щелочной среде включает внедрение молекулы CO во внутреннюю сферу Pd(II) с образованием π -комплекса, изомеризацию его в неустойчивое σ -производное и распад последнего на конечные продукты:



Pd^0 , как и в кислых средах, способен координировать CO и некоторое время оставаться в растворе. В результате этого наблюдается сверхстехиометрическое поглощение окиси углерода.

По аналогии с окислением CO (7) и олефинов (8) в кислых растворах, можно предположить, что лимитирующей стадией процесса является изомеризация π -комплекса в неустойчивый σ -комплекс.

Полагая, что $k_4 \gg k_3$, а также учитывая, что скорость внедрения CO в несимметричный гидросокомплекс много больше, чем в полностью гидросилированный, т. е.



получаем кинетическое уравнение

$$W = - \frac{d[\text{CO}]}{dt} = \frac{k_3 K K_p P_{\text{CO}} [\text{Pd}(\text{II})]_{\Sigma} a_{\text{H}_2\text{O}}}{\alpha_4 \cdot a_{\text{OH}^-} + a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (11)$$

(a_{OH^-} и $a_{\text{H}_2\text{O}}$ — активности OH^- и H_2O), хорошо описывающее реакцию в интервале концентраций KOH 0,15 — 1,0 мол·л⁻¹. Расчетные и экспериментальные значения удовлетворительно совпадают (табл. 1), что свидетельствует о правильности предложенного механизма.

Расхождение между $W_{\text{эксп}}$ и $W_{\text{расч}}$ в точке максимума (0,15 М KOH), по нашему мнению, обусловлено каталитическим влиянием $\text{Pd}(\text{OH})_2$.

Исходя из предположения о высокой активности смешанных комплексов $\text{Pd}(\text{II})$, мы изучили влияние галогидных ионов на скорость реакции (2) в растворах KOH различной концентрации. При этом учитывалось, что константа скорости внедрения CO во внутреннюю сферу входит в кинетическое уравнение (11) через константу равновесия, а в результате введения в раствор избытка галогидных ионов образуются комплексы с трансактивной координатой $\text{X}-\text{Pd}-\text{OH}$.

Из рис. 1 видно, что, действительно, активность даже очень прочных комплексов может быть значительно повышена за счет введения во внутреннюю сферу лигандов иной природы, обладающих большим трансэффектом, изменяющих pK и ϕ_0 комплекса. Ионы Br^- увеличивают скорость восстановления $\text{Pd}(\text{II})$ в растворе во всем интервале концентраций KOH , а в области минимума способствуют выпадению гидроокиси и снижают скорость реакции в 3 раза

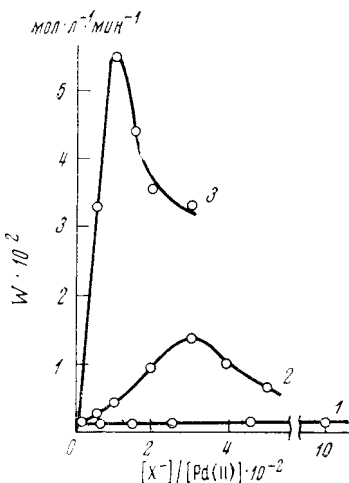


Рис. 2. Зависимость скорости восстановления $\text{Pd}(\text{II})$ окисью углерода в растворе KOH от концентрации галогидных ионов. $[\text{Pd}(\text{II})]_{\Sigma} = 1,1 \cdot 10^{-2}$ мол·л⁻¹, $[\text{KOH}] = 1,0$ мол·л⁻¹, $t = 25^\circ \text{C}$, 1 — Cl^- , 2 — Br^- , 3 — I^-

Таблица 1

Восстановление палладия (II) CO_2 в щелочном растворе.
 $[\text{K}_2\text{PdBr}_4] = 1,1 \cdot 10^{-2}$ мол·л⁻¹, $P_{\text{CO}} = 1$ атм; $t = 25^\circ$;
 $\phi_{0,5}$ — потенциал полупревращения относительно нормального водородного электрода

[KOH], мол·л ⁻¹	a_{OH^-} , мол·л ⁻¹	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	$\phi_{0,5}$, мВ	$W \cdot 10^2$, мол·л ⁻¹ ·мин ⁻¹		$k' = k_3 K$, мол·л ⁻¹ · мин ⁻¹
				эксперимент	расчет	
0,15	0,116	1,00	270	0,90	0,56	1,26 · 10 ³
0,20	0,152	1,00	300	0,60	0,48	
0,25	0,189	1,00	340	0,47	0,42	
0,35	0,260	0,99	430	0,32	0,33	
0,50	0,366	0,98	520	0,25	0,25	
1,00	0,755	0,96	660	0,12	0,14	

(рис. 1, 2). Кривая $W = f(C_{\text{OH}^-})$ в присутствии 2 М KJ не имеет экстремумов, поскольку в этом случае не наблюдается выпадения гидроокиси. Согласно же спектрофотометрическим данным (полосы поглощения 326 и 402 нм), в растворе образуются несимметричные активные комплексы $[\text{PdJ}_3(\text{OH})]^{2-}$ и $[\text{PdJ}(\text{OH})_3]^{2-}$.

Наиболее четкое влияние галогидных ионов можно наблюдать в 1 М KOH . В этих условиях процесс не осложняется выпадением осадков и зависимости определяются лишь изменением концентраций активных комплексов. Из рис. 2 видно, ионы Cl^- практически не влияют на скорость процесса до $n=1000$, ионы Br^- значительно повышают активность комплексов при $n=300$, а ионы I^- уже при соотношении $[\text{I}^-]/[\text{Pd}(\text{II})] = 100$

образуют смешанные иодогидроксикомплексы, которые более чем на 1,5 порядка активнее исходных. Отношение скоростей в точках максимума к скорости восстановления исходного K_2PdCl_4 в 1 M KOH равно $W_{J^-} : W_{Br^-} : W_{Cl^-} = 60 : 15 : 1$.

Кажущиеся энергии активации (E), рассчитанные в интервале 15–60°С в 1 мол·л⁻¹ KOH, равны для тетрахло- и тетрабромопалладоата 12,1 и 5,5 ккал·мол⁻¹ соответственно, а для K_2PdBr_4 в присутствии 1,0 мол·л⁻¹ KI – 3,0 ккал·мол⁻¹. Таким образом, E уменьшается в ряду лигандов антибатно их прочности и трансактивности, т. е. изменение состава внутренней сферы комплекса влияет на высоту энергетического барьера реакции в ряду $J^- < Br^- < Cl^-$.

Результаты восстановления Pd(II) окисью углерода свидетельствуют о том, что в щелочной среде абсолютное значение рК не является единственным фактором, определяющим активность комплекса. Так, даже такие прочные комплексы, как $K_2Pd(OH)_4$ (рК 26) могут быть активированы путем введения во внутреннюю сферу лигандов иной природы, в результате изменяется окислительно-восстановительный потенциал и кинетические характеристики системы. Смешанные галоидогидроксикомплексы Pd(II), судя по экспериментальным данным, находятся в области, соответствующей отрезку на восходящей кривой $W=f(pK)$.

Институт органического катализа и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
26 II 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Голодов, Г. Г. Кутюков и др., ЖНХ, т. 9, 2319 (1964). ² Г. Г. Кутюков, А. Б. Фасман и др., ЖНХ, т. 13, 1542 (1968). ³ В. И. Спицын, П. В. Знаменский, И. В. Федосеев, ДАН, т. 181, 617 (1968). ⁴ Б. И. Набаванец, Л. В. Калабина, ЖНХ, т. 15, 1595 (1970). ⁵ Синтез комплексных соединений, металлов платиновой группы, «Наука», 1964. ⁶ А. Б. Фасман, В. Д. Марков, Д. В. Сокольский, ЖПХ, т. 38, 791 (1965). ⁷ А. Б. Фасман, В. А. Голодов и др., В сборн. Гомогенный катализ, Фрунзе, 1970, стр. 160. ⁸ И. И. Моисеев, Комплексы в жидкофазном окислении олефинов, «Наука», 1970.