

УДК 547 + 546 + 541

© 1991 г.

**ОКИСЛЕНИЕ РН₃ И ASH₃ КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ,
СВОБОДНЫМ И СВЯЗАННЫМ КИСЛОРОДОМ**

**Дорфман Я. А., Юхт И. М., Левина Л. В., Полимбетова Г. С.,
Петрова Т. В., Емельянова В. С.**

Проанализированы данные об окислении РН₃ и ASH₃ комплексами металлов, кислородными соединениями металлов и неметаллов, о катализитическом и сопряженном окислении дикислородом, озоном и пероксидными соединениями. Рассмотрены способы активации окислителей, фосфина и арсина, обеспечивающие ускорение окислительных превращений в процессах очистки газов от чрезвычайно вредных примесей РН₃ и ASH₃.

Библиография — 176 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1190
II. Многоэлектронная лимитирующая стадия	1191
III. Реакции окисления РН ₃ , ASH ₃ и правила орбитальной симметрии	1197
IV. Окисление галогенами	1199
V. Окисление кислородными соединениями галогенов	1202
VI. Окисление кислородными соединениями азота	1204
VII. Окисление кислородными соединениями серы, селена и теллура	1205
VIII. Окисление кислородными соединениями 3d-металлов	1207
IX. Окисление комплексами металлов	1211
X. Окисление дикислородом, озоном и пероксидными соединениями	1214
XI. Заключение	1216

I. ВВЕДЕНИЕ

Реакции окисления комплексами металлов, свободным и связанным кислородом широко используются для очистки газов от весьма токсичных примесей ASH₃ и РН₃ [1—4]. Эти примеси содержатся в отходящих газах фосфорных, карбидных, металлургических, фосфидных, гипофосфитных и других производств, выделяются при переработке фосфорных шлаков [1—5]. Для очистки кислородсодержащих газов применяют реакции окисления РН₃ и ASH₃ дикислородом, а для обезвреживания бескислородных газов — окисление фосфина и арсина связанным кислородом [1—4]. Однако обзоров по окислительным превращениям РН₃ и ASH₃ в литературе нет. Некоторые реакции РН₃ и ASH₃ описаны в [6—12].

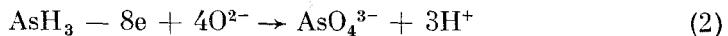
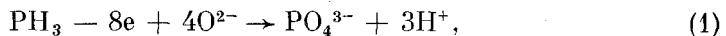
В настоящем обзоре обсуждены основные особенности кинетики и механизма большинства известных реакций окисления РН₃ и ASH₃ комплексами и кислородными соединениями металлов и неметаллов, каталитического и сопряженного окисления их дикислородом, озоном и пероксидными соединениями.

При анализе окислительных превращений РН₃ и ASH₃ было обнаружено, что общей чертой быстрых реакций является многоэлектронный характер лимитирующей стадии с участием в случае РН₃ четного, а в случае ASH₃ нечетного числа электронов. Напротив, процессы, у которых на лимитирующей стадии окисления РН₃ переносится нечетное, а при окислении ASH₃ — четное число электронов, идут медленно. Обнаружен-

ный эффект позволил разделить реакции окисления PH_3 и AsH_3 на две группы: комплементарных и некомплементарных реакций [13]. Число электронов, участвующих в окислительно-восстановительных превращениях, зависит от вида устойчивых валентных состояний окислителя и их редокс-потенциалов [14]. Скорость реакции возрастает с увеличением числа электронов, участвующих в лимитирующей стадии. Наиболее распространены четыре способа ускорения реакций окисления PH_3 и AsH_3 : 1) употребление растворителей или носителей, которые стимулируют формирование полиядерных комплексов, обеспечивающих перенос необходимого числа электронов; 2) использование катализаторов, которые способны восстанавливаться под действием PH_3 или AsH_3 в присутствии окислителя с участием нужного количества электронов и быстро регенерироваться окислителем в исходное состояние; 3) применение катализаторов, позволяющих разделить лимитирующий этап на две медленные стадии: восстановление катализатора PH_3 или AsH_3 при участии нужного количества электронов и реокисление катализатора окислителем; 4) введение добавок (акторов), обеспечивающих сопряженное оксеноидное окисление PH_3 и неоксеноидное AsH_3 . В ряде случаев для ускорения реакций восстановления комплексов металлов, свободного и связанного кислорода фосфином и арсином используют одновременно несколько методов [11, 12].

II. МНОГОЭЛЕКТРОННАЯ ЛИМИТИРУЮЩАЯ СТАДИЯ

Окисление PH_3 и AsH_3 соответственно до фосфата и арсената



идет с участием 8 электронов и в принципе может протекать как многостадийный процесс. Рассмотрим термодинамику такого последовательного окисления. Окисление PH_3 и AsH_3 приводит к уменьшению электронной плотности на атомах P и As и превращению их в акцепторы электронов. В результате в основных средах происходит стабилизация фосфата и арсената, а также промежуточных и конечных продуктов окисления PH_3 (фосфинита, фосфонита, фосфита и фосфата) и AsH_3 (арсенита, арсената) благодаря образованию связей с основаниями. Можно предположить, что константы скорости окисления PH_3 и AsH_3 связанным и свободным кислородом при прочих равных условиях в щелочных средах больше, чем в кислых, вследствие формирования донорно-акцепторной связи с основаниями в переходном состоянии. Таким образом, при одинаковой окислительной способности реагентов щелочные среды более благоприятны для окисления PH_3 и AsH_3 . Поскольку при высоких pH многие окислители плохо растворяются и имеют низкий редокс-потенциал, окислительно-восстановительные реакции PH_3 и AsH_3 более подробно изучены при низких pH [11, 12].

На рис. 1 показано распределение энергии при последовательном окислении PH_3 в двух-, четырех-, шести- и восьмиэлектронных процессах. Редокс-потенциалы двух-, четырех-, шести- и восьмиэлектронного окисления PH_3 в кислых и щелочных средах рассчитаны на основе справочных данных с использованием закона сохранения энергии [15]. Для окисления PH_3 в щелочной среде можно применять значительно более слабые окислители, чем в кислой (см. таблицу в конце статьи). Так как в большинстве случаев окислительные превращения PH_3 изучали в присутствии кислоты, обеспечивающей гомогенное протекание процесса, рассмотрим распределение энергии по этапам в кислой среде. Фосфор создает устойчивые

соединения при следующих степенях окисления: $P^{-3}(PH_3, R_3P)$; $P^{-1}(PH, R_3PO, H_3PO)$; $P^+[R_2(RO)PO, H_2(HO)PO, HPO, R_2P_2, R_4P_4]$; $P^{+3}[R(RO)_2PO, P_2O_3, (RO)_3P, PCl_3, H(HO)_2PO]$; $P^{+5}[(RO)_3PO, (RO)_5P, (HO)_3PO, P_2O_5, PCl_3O, PCl_5]$ [16].

Степень окисления в указанном ряду изменяется на четное число электронов [17]. Другие валентные состояния атома Р, отличающиеся от P^{-3} на нечетное число электронов (P^{-2}, P^0, P^{+2} и P^{+4}) неустойчивы [17]. Стабильность валентных состояний P^{-2}, P^0, P^{+2} и P^{+4} несколько возрастает при наличии Р—Р-связи [$H_4P_2, R_4P_2, R_6P_4, P_4, H_2(O)_2(OH)P_2$,

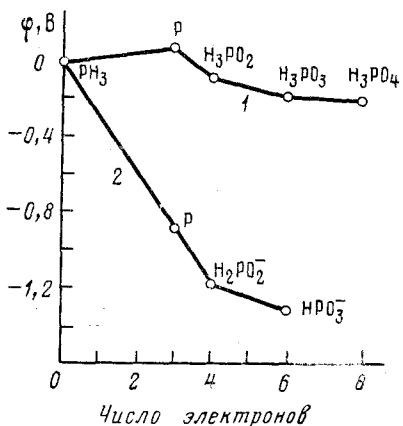


Рис. 1. Окислительно-восстановительные потенциалы трех-, четырех-, шести- и восьмизаделонного окисления фосфина соответственно до фосфора, фосфорноватистой, фосфористой и фосфорной кислот в кислой (1) и щелочной (2) средах

$(RO)_4P_2, Cl_4P_2, (HO)(O)_2P_2$] [18]. Однако дифосфорные соединения получают или из веществ, уже содержащих Р—Р-связь, или реакцией галогенангиридов P^{+3} с соединениями P^{-3} (вторичными фосфинами, алкилфосфидами, щелочными металлами) [18]. При окислении PH_3 образование дифосфорных продуктов затруднено необходимостью участия двух молекул PH_3 в лимитирующем этапе.

Одно-, трех-, пяти- и семиэлектронное окисление PH_3 , ведущее к генерации неустойчивых промежуточных соединений, термодинамически менее выгодно, чем двух-, четырех-, шести- и восьмизаделонное окисление, приводящее к созданию устойчивых промежуточных или конечных продуктов. Учитывая правило линейности свободных энергий [14], можно полагать, что некомплементарное окисление PH_3 должно идти значительно медленнее и требовать более высокой энергии активации, чем комплементарное [13]. Аналогичные закономерности характерны для комплементарных и некомплементарных переходов и в других окислительно-восстановительных реакциях [13, 14, 19, 20].

Термодинамические, активационные и кинетические параметры лимитирующей стадии окисления PH_3 зависят не только от комплементарности, но и от общего числа участвующих электронов. Из рис. 1 видно, что при последовательном комплементарном окислении PH_3 энергия по стадиям распределяется неравномерно. Если в реакции промежуточно образуются соединения P^{-1} (двуэлектронная лимитирующая стадия), то первый этап можно осуществить лишь при использовании окислителей с редокс-потенциалом выше 0,06 В. Если промежуточно генерируются соединения P^{+1} (четырехэлектронная лимитирующая стадия), то для старта-шага пригодны значительно более слабые окислители с редокс-потенциалом выше -0,08 В. Шести- и восьмизаделонные превращения могут реализоваться при использовании окислителей, имеющих редокс-потенциалы выше -0,14 и -0,15 В соответственно. Подобные закономер-

ности установлены и в реакциях восстановления многоэлектронных реагентов [21—24].

Суммарный энергетический эффект лимитирующей стадии возрастает по мере роста числа действующих электронов и достигает максимума, когда в процесс вовлекаются восемь электронов РН₃. Так как в многоэлектронной лимитирующей стадии обычно участвует значительное число молекул (фосфин, несколько молекул окислителя и оснований), то по мере роста количества действующих электронов возрастает роль энтропийного запрета [13]. Однако, если растворитель или носитель стимулируют формирование многоядерных комплексов, содержащих основания в координационной сфере, энтропийный барьер снижается [14]. Положительные изменения энтропии активации наблюдаются, когда многоядерный комплекс образует достаточно прочные соединения с РН₃. Особенno эффективны комплексы металлов, образующие при взаимодействии с РН₃ фосфиды, последние формируют ионы d^8-d^{10} -металлов из CuCl, AgNO₃, HgCl₂, AuCl, PdCl₂, PtCl₂ [16]. Координированный фосфид-анион обладает более высокими восстановительными свойствами, чем РН₃. Обычно молекулы, депротонированные под действием комплексообразователя, окисляются значительно быстрее исходных [25]. Многоядерные комплексы можно обнаружить физическими [26] и физико-химическими [27] методами.

Образование полиядерных комплексов металлов способствуют растворители с низкой диэлектрической проницаемостью, моно- и полидентатные лигандаe, имеющие не менее двух неподеленных электронных пар с близкой энергией (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, O²⁻, HO⁻, S²⁻, HS⁻, Se²⁻, Te²⁻). Содержание полиядерных комплексов в растворе в общем случае возрастает при увеличении суммарной концентрации металла [26]. Как правило, зависимость количества многоядерных комплексов ($C_{Ox_j Y_i}$) от общей концентрации окислителя (C_{Ox_Σ}) и лигандов (C_Y) описывается формулой [26]

$$C_{Ox_j Y_i} = \frac{C_{Ox_\Sigma} \gamma C_{Ox}^{j-1} C_Y^i}{1 + \gamma C_{Ox}^{j-1} C_Y^i}.$$

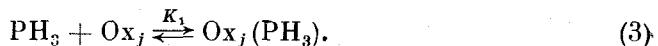
$$\text{При } \gamma C_{Ox}^{j-1} C_Y^i > 1, \quad C_{Ox_j Y_i} = C_{Ox_\Sigma}; \quad \gamma = \frac{C_{Ox_j Y_i}}{C_{Ox}^j C_Y^i}.$$

Многоядерные комплексы металлов восстанавливаются фосфином следующим образом: один из ионов металла полимерного комплекса связывается с РН₃ и происходит перенос электронов от фосфина на другие ионы интермедиата. Такой механизм реализуется в процессе восстановления многоэлектронного окислителя [21—24].

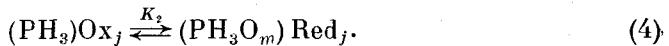
Устойчивость полиядерных кислородсодержащих соединений зависит от кислотности среды и обычно возрастает по мере приближения полу суммы электроотрицательности центрального атома и кислорода к 2,5 [28]. Так как фосфин и арсин не образуют комплексов с высоковалентными формами металла, то кислородные соединения реагируют с РН₃ и AsH₃ по внешнесферному механизму. Фосфин присоединяется к атому О полиядерного кислородного соединения. Ближайший центральный атом металла осуществляет перенос электронов от РН₃ на остальные ионы интермедиата и передает немостиковые атомы О фосфину. Потеря атомов кислорода этим центром восполняется атомами кислорода от других кислородных соединений полиядерного ансамбля.

В качестве катализаторов, обеспечивающих окисление РН₃ и AsH₃ комплексами металлов и связанным кислородом по раздельному механизму, наиболее часто применяют ионы иода и брома. Для оценки их катализитических свойств при восстановлении разных окислителей предложено использовать корреляционное уравнение [29]. Реакция окисления обыч-

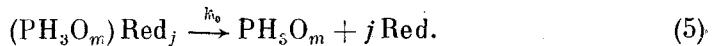
но начинается со стадии образования комплекса PH_3 с окислителем. Из данных о механизме окислительных превращений PH_3 следует, что комплексы металлов формируют интермедиаты со связью центральный атом — фосфор, а кислородные соединения металлов и неметаллов — продукты со связью $\text{O}-\text{P}$.



Далее происходит внутрисферное или внешнесферное редокс-превращение промежуточного продукта $\text{Ox}_j(\text{PH}_3)$. К фосфину присоединяются координированные основания (O^{2-} , OH^- , H_2O , ROH , RO^- , Cl^- , Br^- , I^- и др.).



Заканчивается процесс распадом комплекса, образованного восстановленной формой окислителя (Red_j) и окисленным фосфином (PH_3O_m):



Константу равновесия K_2 можно определить по разности между редокс-потенциалами φ_1 и φ_2

$$\lg K_2 = \frac{(\varphi_1 - \varphi_2) RT}{nF}, \quad (6)$$

где n — число электронов, которые в данной системе переходят от восстановителя к окислителю, F — число Фарадея (96 500 кулонов). Эффективная константа скорости k , согласно этому механизму, равна

$$k = k_0 K_1 K_2. \quad (7)$$

Из равенств (6) и (7) следует, что

$$\lg k = \lg k_0 + \lg K_1 + \frac{RT}{nF} (\varphi_1 - \varphi_2). \quad (8)$$

Величины φ_1 и φ_2 характеризуют окислительно-восстановительные потенциалы соответственно окислителя и фосфина, находящихся в промежуточном комплексе [30]. При комплексообразовании окислительно-восстановительные свойства партнеров меняются и часто на противоположные [30]. Поэтому при изменении K_1 эффективная константа скорости k проходит через максимум. Образование комплекса между Ox_j и PH_3 , с одной стороны, облегчает внутрисферный редокс-переход электронов, а, с другой стороны, снижает редокс-потенциал окислителя φ_1 . Окислитель в результате образования прочного комплекса с PH_3 превращается в восстановитель [30]. Фосфиды металлов $[(\text{HgCl})_3\text{P}$, Cu_3P , Ag_3P , Au_3P] проявляют лишь восстановительные свойства. Из уравнения (8) следует, что константа скорости восстановления окислителя фосфином возрастает с увеличением редокс-потенциала окислителя в полуреакции с участием четного числа электронов (n). В лимитирующей стадии могут участвовать одноядерные и полиядерные комплексы окислителя. Переходное состояние лимитирующей стадии стабилизируется, если в системе имеются частицы, способные формировать донорно-акцепторные и дативные связи с окисленным атомом Р и восстановленным окислителем. Так как возрастание положительного заряда на атоме Р усиливает «жесткие», а его понижение — «мягкие» свойства [14], оптимальным является сочетание в системе частиц обоих типов. Поскольку кислородсодержащие молекулы (H_2O , ROH) стабилизируют положительно заряженные состояния атома Р, а иодидионы — восстановленные формы комплексов металлов, то в качестве рас-

тврителя при осуществлении реакций окисления PH_3 чаще всего применяют водные и спиртовые растворы иодидов щелочных металлов [11, 12].

Согласованный перенос значительного числа электронов в лимитирующую стадию происходит ступенчато через формирование и последующее превращение нестабильных интермедиатов, имеющих определенное, хотя и короткое время жизни [31]. Такие интермедиаты, образующиеся в результате одно- или двухэлектронного переноса, находятся в неглубоких энергетических ямах [31]. Энергетический профиль многоэлектронной лимитирующей стадии включает несколько переходных состояний. Пилообразная форма энергетического барьера многоэлектронного лимитирующего этапа обусловлена тем, что одновременный перенос более чем одного

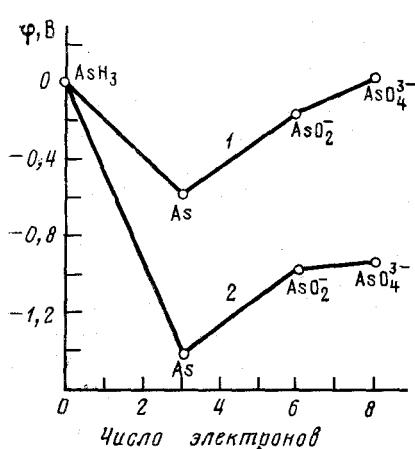


Рис. 2

Рис. 2. Окислительно-восстановительные потенциалы трех-, шести- и восьмизарядного окисления арсина соответственно до мышьяка, мышьяковистой и мышьяковой кислот в кислой (1) и щелочной (2) средах

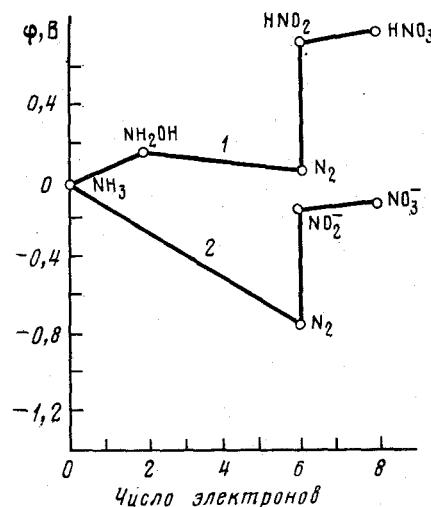


Рис. 3

Рис. 3. Окислительно-восстановительные потенциалы двух-, шести- и восьмизарядного окисления NH_3 соответственно до гидроксимоламина, азота, азотистой и азотной кислот в кислой (1) и щелочной (2) средах

электрона запрещен принципом Франка—Кондона [13]. Барьер Франка—Кондона резко возрастает при переносе двух электронов [13, 14]. В мелких энергетических ямах происходит перестройка промежуточного комплекса, делающая возможным преодоление барьера Франка—Кондона. Другими важными ограничениями многоэлектронного переноса электронов в лимитирующую стадию являются правила сохранения спина электрона [32] и симметрии взаимодействующих орбиталей [33, 34]. Энергетические ямы неглубоки, если последовательный переход большого числа электронов в лимитирующую стадию происходит без нарушения этих правил.

Основной движущей силой многоэлектронной лимитирующей стадии является разность энергий одноэлектронного и полизарядного этапов (8). Чем она больше, тем вероятнее многоэлектронный переход. Более предпочтительны экзотермические реакции, поскольку требуется определенная энергия для перестройки интермедиатов. Для всех ступеней многоэлектронной лимитирующей стадии характерны низкие энергии активации, что обусловлено высокой степенью использования энергии образования новых связей при разрыве старых [35].

Уравнение (8) можно использовать для прогнозирования реакций с участием других многоэлектронных доноров, так как известные корреляционные соотношения (см., например, [13, 14]) применяют лишь для оценки одноэлектронных превращений. В соответствии с уравнением (8) при окислении AsH_3 предпочтительным является трехэлектронный перенос в лимитирующей стадии. Из рис. 2 видно, что редокс-потенциал $\varphi_{\text{AsH}_3 \rightarrow \text{As}} = -0,65$ В, а редокс-потенциалы 6- и 8-электронных переносов достигают $-0,18$ и $0,05$ В соответственно. Поэтому окислители, обеспечивающие энергетически выгодное трехэлектронное окисление AsH_3 в лимитирующую стадию, быстро восстанавливаются арсином [6].

Окислители, способные осуществлять 6- или 8-электронный перенос (HIO_3 или H_5IO_6), переводят AsH_3 прямо в HAsO_2 или H_3AsO_4 без предварительного выделения As. Дело в том, что последовательное окисление AsH_3 до As, а затем As до HAsO_2 или H_3AsO_4 энергетически менее выгодно, чем прямое превращение $\text{AsH}_3 \rightarrow \text{HAsO}_2$ (или H_3AsO_4). Редокс-потенциалы $\text{AsH}_3 \rightarrow \text{HAsO}_2$, $\text{AsH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4$ равны всего $-0,18$ и $0,05$ В соответственно, а редокс-потенциалы $\text{As} \rightarrow \text{HAsO}_2$ и $\text{As} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4$ составляют соответственно $0,25$ и $0,58$ В. Поэтому скорости восстановления 6- и 8-электронных окислителей под действием AsH_3 и PH_3 близки. При взаимодействии с окислителями, способствующими переносу нечетного количества электронов, реакционная способность AsH_3 значительно выше, чем PH_3 .

Иные закономерности наблюдаются при окислении аммиака. Азот образует устойчивые соединения, когда он находится в следующих состояниях окисления: $\text{N}^{-3}(\text{NH}_3)$, $\text{N}^{-1}(\text{NH}_2\text{OH}, \text{NH}_2\text{Cl})$, $\text{N}^0(\text{N}_2)$, $\text{N}^{+1}(\text{NHCl}_2)$, $\text{N}^{+3}(\text{HNO}_2)$, $\text{N}^{+5}(\text{HNO}_3)$ [36]. Повышение положительного заряда на азоте, в отличие от повышения его у As и P, сопровождается увеличением редокс-потенциала (рис. 3). Из рис. 3 следует, что при окислении NH_3 в щелочной среде предпочтительно осуществляются двух-, четырех-, шести- и восьмиэлектронные переходы в лимитирующую стадию. Аналогичные переносы в кислой среде отличаются высокими редокс-потенциалами. Наиболее выгодный шестиэлектронный переход затруднен необходимостью участия в медленном этапе двух молекул NH_3 . Из сравнения рис. 1–3 следует, что в случае PH_3 предпочтительным является согласованное четырех-, шести- и восьмиэлектронное, в случае AsH_3 — трех- и шестиэлектронное, а в случае NH_3 — двух- и четырехэлектронное окисление. Отмеченные свойства PH_3 , AsH_3 и NH_3 существенно влияют на кинетику окислительных превращений гидридов. Различное поведение гидридов обусловлено резким падением энергии связи гетероатомов с водородом в ряду $\text{N}-\text{H}$ (380) $>$ $\text{P}-\text{H}$ (323) $>$ $\text{As}-\text{H}$ (281) $>$ $\text{Sb}-\text{H}$ (256 кДж/моль) и теплоты образования гидридов в ряду NH_3 ($-46,2$) $>$ PH_3 ($9,6$) $>$ $>$ AsH_3 ($67,0$) $>$ SbH_3 (144,6 кДж/моль) [36]. Поэтому в той же последовательности возрастает вероятность согласованного трехэлектронного окисления с отрывом всех атомов водорода и снижается склонность к синхронному двухэлектронному окислению, которое сопровождается потерей лишь двух атомов водорода.

Многоэлектронное одностадийное окисление PH_3 облегчается тем, что промежуточные соединения фосфора ($+1, -1, +3$) характеризуются значительно более высокой способностью к комплексообразованию, чем фосфин. Усиление лигандных свойств атома P по мере его окисления приводит к снижению энтропийного барьера в многоступенчатой лимитирующей стадии. Напротив, лигандные свойства атома N по мере окисления аммиака быстро ослабевают. Это приводит к росту энтропийного барьера в многоступенчатой лимитирующей стадии и ограничению числа одновременно переносимых электронов.

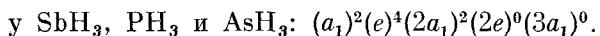
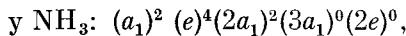
Таким образом, для PH_3 и AsH_3 энергетически выгодны механизмы

окисления с многоэлектронными лимитирующими стадиями. Энтропийные затруднения не так велики, если промежуточный комплекс формируется до лимитирующего этапа. Барьеры, связанные с соблюдением правил сохранения спина электрона и принципа Франка—Кондона, снимаются благодаря многоступенчатости медленного этапа, когда на каждой ступени происходит перенос одного или двух электронов.

III. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ PH₃, ASH₃ И ПРАВИЛА ОРБИТАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ

При анализе и прогнозировании химических свойств PH₃ и ASH₃ учитываются преимущественный *s*-характер неподеленной пары электронов [37, 38], относительно низкий потенциал ионизации (соответственно 10,5 и 9,8 эВ), высокое сродство к электрону (соответственно 0,77 и 1,07 эВ), большая поляризуемость и значительные размеры 3*s*- и 3*p*-орбиталей [39], наличие валентных *d*-уровней [10], склонность диффузных σ*-связей к акцепторному σ, *n*- и σ, π-сопряжению этих молекул [40]. В настоящей работе для объяснения механизмов реакций PH₃ и ASH₃ применяются правила орбитальной симметрии, нашедшие широкое распространение в органической и неорганической химии и катализе [32—43].

В соответствии с постулатом Хэммонда [32] в экзотермических реакциях переходное состояние по энергии и структуре ближе к реагенту, а в эндотермических — к продукту. Поэтому для определения характера активации необходимы сведения об узловой структуре, энергии и заселенности граничных орбиталей (ВЭМО и НСМО) реагентов и продуктов [33, 34]. Большое значение имеют данные о строении PH₃, ASH₃ и продуктов их окисления, полученные методами квантовой химии [34, 41—52], фотоэлектронной [41, 44] и рентгеновской [53—62] спектроскопии. Молекулярные орбитали NH₃, PH₃, ASH₃ и SbH₃, согласно расчетам [34, 42, 43], имеют следующие конфигурации:



В отличие от NH₃ 2*e*-орбитали молекул PH₃, SbH₃ и ASH₃ занимают более низкий энергетический уровень, чем 3*a*₁, так как 2*e*-МО стибина, фосфина, арсина принадлежат в основном к 3*d*-типу [34—41]. В ряду гидридов NH₃, PH₃, ASH₃, SbH₃ не наблюдается обычного симметричного падения потенциала ионизации молекулы и атома [41]: потенциалы ионизации атомов падают при переходе от N к Sb, а потенциалы ионизации гидридов изменяются в обратном порядке: NH₃ < PH₃ < ASH₃ < SbH₃ [34, 41]. Такое обращение последовательности при переходе от атомов к молекулам гидридов вызвано возрастанием вклада *s*-орбитали гетероатома в заполненную *n*-орбиталь гидрида с увеличением размера гетероатома (Э) и уменьшением валентного угла H—Э—H [34, 41].

Из приведенных данных следует, что молекулы PH₃ и ASH₃ в отличие от NH₃ склонны к образованию донорно-акцепторной и дативной связей с комплексообразователями. У фосфина и арсина в отличие от молекулы аммиака ВЭМО и НСМО формируют соответственно σ- и σ*-связи P—H и As—H. Граничные орбитали имеют преимущественно σ- и в значительно меньшей степени *n*-характер, что, по нашему мнению, находит отражение в химических свойствах гидридов PH₃ и ASH₃. Так, по этой причине двусторонние обменные реакции PH₃ типа [σ + σ], [σ + π], [σ + ππ] запрещены по симметрии. Из-за различия в энергии 2*a*₁- и *e*-орбиталей для PH₃ затруднены реакции вида [σσ + σ], [σσ + π], [σσ + ππ]. Односторонние гомолитические процессы идут при повышенных температурах или в присутствии радикалов [7]. Гетеролитические односторонние реакции

вида $[n + n]$ требуют участия «мягких» электрофилов или нуклеофилов [8]. Поэтому для фосфинов со связью Р—Н типичны реакции нуклеофильного присоединения и электрофильного замещения Н-атомов [8].

Благодаря наличию валентных d -орбиталей фосфин проявляет склонность как к односторонним, так и двусторонним обменным реакциям с реагентами, в которых имеются заполненные d - или π -орбитали. Донорно-акцепторный переход электронов имеет место при образовании комплексов фосфина с «жесткими» протонными и апротонными кислотами (H_2SO_4 , $TiCl_4$, $AlCl_3$, BCl_3) [6]. Синхронный донорно-акцепторный и дативный переход электронов наблюдается при взаимодействии PH_3 с «мягкими» комплексами переходных металлов, имеющими высокий редокс-потенциал и низкий заряд (Ag^I , Au^I , Cu^I , Hg^{II} , Pd^{II} , Pt^{II}) [16], и полярными непредельными молекулами [8].

Донорно-акцепторное одностороннее взаимодействие PH_3 с катионом металла (M^+) приводит к появлению нестабилизированного, в отличие от иона аммония, фосфоний-иона. Дативный односторонний перенос электронов от катиона M^+ на PH_3 термодинамически невыгоден, так как приводит к формированию неустойчивого отрицательно заряженного фосфина. Более выгодно двустороннее обменное взаимодействие, в котором две близко лежащие d - и s -орбитали катиона согласованно взаимодействуют с граничными орбиталями PH_3 . Встречный перенос не сопровождается значительной локализацией электронов на одном из фрагментов. Наиболее подходящими для такого взаимодействия являются комплексы с близколежащими d - и s -уровнями, суммарно заселенными двумя электронами [33]. На это указывает особая склонность PH_3 к образованию комплексов с ионами d^{10} -металлов (Ag^I , Cu^I , Hg^{II} , Au^I) [63].

Ниже представлены орбитальные диаграммы реакций образования одинарной связи (схема 1), электрофильного замещения (схема 2) и формирования двойной связи (схема 3) с участием фосфина и иона d^{10} -металла:

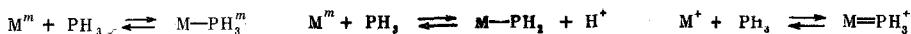


Схема 1.

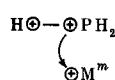


Схема 2.



Схема 3.

На схеме 1 показаны неподеленная орбиталь PH_3 и свободная орбиталь катиона p -металла, а на схеме 2 — узловые структуры σ -связи Р—Н и незанятой орбитали катиона. Из сопоставления орбиталей следует, что реакции нуклеофильного присоединения и электрофильного замещения для PH_3 разрешены по симметрии [33]. Направление реакции зависит от величины редокс-потенциала комплекса. Чем выше редокс-потенциал, тем вероятнее образование фосфидных комплексов металлов. Так, $AgNO_3$, $CuHSO_4$, $HgCl_2$, $PdCl_2$ при взаимодействии с PH_3 образуют фосфиды, а $AgCl$, $AuCl$, CuI , BCl_3 , $TiCl_4$, $AlCl_3$, SiF_4 — фосфиновые комплексы [6, 16].

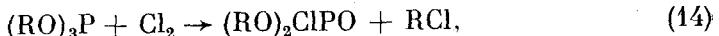
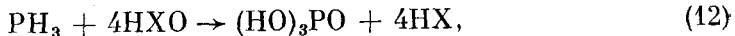
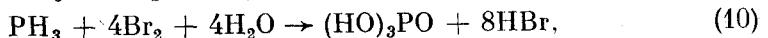
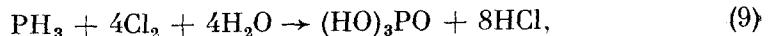
На схеме 3 показана орбитальная диаграмма возникновения двойной связи $H_3P=M^+$. Орбитали PH_3 представлены в виде пяти эквивалентных sp^3d -орбиталей. Три из них используются для связи с Н-атомами, а на двух других два оставшихся электрона размещены двумя способами в зависимости от того, спарены они или нет. В синглетном состоянии электроны спарены и занимают одну из двух доступных орбиталей. Эта форма участвует в реакциях комплексообразования с ионами металлов d^{10} , граничные орбитали которых построены аналогичным образом (схема 3) [32, 33]. В триплетном состоянии электроны находятся на разных орбиталях. Такая форма предпочтительна для реакций с радикалами [32, 33].

Из схемы 1 видно, что при взаимодействии с комплексами *s*- и *p*-элементов фосфин практически не активируется, так как не изменяется гибридизация атома Р. В то же время при координации с комплексами *d*-металлов активация фосфина происходит, поскольку гибридизация атома Р становится существенно иной (схема 3). Аналогичное изменение гибридизации атома Р имеет место и при образовании комплексов фосфидов *d*-металлов.

Чтобы оценить характер активации реагентов, необходимый для протекания реакции, нужно иметь сведения об электронной структуре продуктов [14, 32]. Дело в том, что энергия активации падает по мере сближения электронных конфигураций исходных и конечных веществ [14, 32]. Продукты окисления PH₃ — кислородные соединения фосфора — хорошо исследованы методами квантовой химии [41], УФ- и рентгеновской спектроскопии [41, 61]. Главным выводом является то, что с увеличением числа связей Р—О возрастает *d*-характер атома Р [61]. Поэтому для ускорения реакций окисления PH₃ необходимо путем активации усиливать *d*-характер атома Р. Это достигается координацией PH₃ с ионами металлов *d*¹⁰, имеющими близко расположенные *d*- и *s*-уровни (Cu^I, Au^I, Ag^I, Hg^{II}).

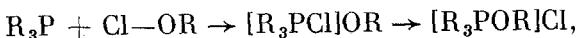
IV. ОКИСЛЕНИЕ ГАЛОГЕНАМИ

В газовой фазе PH₃, в отличие от NH₃ и AsH₃, не реагирует с галогенами [64]. Взаимодействие NH₃ с галогенами приводит к образованию галогенаминов [37]. Арсин энергично реагирует с хлором; уже при температуре жидкого азота происходит его воспламенение [6]. С бромом и иодом реакция идет быстро при комнатной температуре с образованием галогенидов мышьяка [6]. Аммиак, имеющий, как отмечалось, ярко выраженную неподеленную пару электронов, реагирует с галогенами (X₂) по механизму *S*_N2. Арсин, обладающий слабо выраженной неподеленной парой и характеризующийся слабой энергией связи As—H, взаимодействует с галогенами по гомолитическому механизму. Скорость реакции NH₃ с X₂ возрастает с увеличением редокс-потенциала галогенов и энергии связи N—X (т. е. при переходе от Br₂ к Cl₂) [37]. Реакционная способность арсина в этой реакции определяется в основном энергией связи As—X. В жидкой фазе все три гидрида легко окисляются галогенами [65]. Эти реакции широко применяют для жидкофазной очистки газов [2—4]. Фосфин [65, 66], производные фосфина [10], фосфиты и галогениды фосфора [67] легко реагируют с галогенами [16, 17], гипогалогенитами [68] и алкилгалогенидами [10, 68]

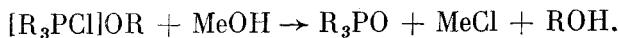


Производные P(III), обладающие, в отличие от PH₃, хорошо выраженной неподеленной парой, энергично реагируют с галогенами [68], образуя продукты нуклеофильного присоединения или замещения [68] — фосфоневые соли и фосфораны. Нуклеофильная атака третичного фосфина направлена на атом, обладающий наибольшим коэффициентом НСМО (по-

ложительным эффективным зарядом). Несмотря на то, что связь Р—О намного прочнее связи Р—Cl, третичные фосфины атакуют атом галогена алкилгипогалогенидов, на котором локализована НСМО. Галогенфосфониевые соли, образующиеся при взаимодействии R_3P с гипохлоритами

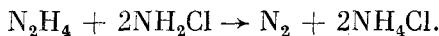
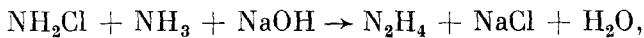
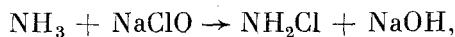


перегруппировываются в стабильные аллоксифосфониевые соли [68]. При проведении реакции в метаноле оптически активные фосфины превращаются в фосфиноксиды с обращенной конфигурацией



Аналогично ведут себя соединения со связями $RCO-Br$, CCl_3-Cl , $Br-CHArSO_2Ph$. Однако соединения со связями $Cl-CH_2R$, $Cl-COR$ атакуют третичные фосфины углеродным атомом [68].

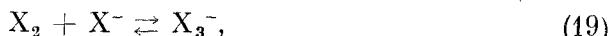
Подобно третичному фосфину ведет себя NH_3 . Окисление NH_3 до N_2H_4 и N_2 гипохлоритом натрия идет стадийно с промежуточным образованием хлорамина [36]:



При взаимодействии координированного аммиака с Cl_2 образуются продукты электрофильного замещения атомов Н атомами хлора. Окисление хлором аммиакатов Pt(II) приводит к получению дихлораминных комплексов Pt(IV) [37].

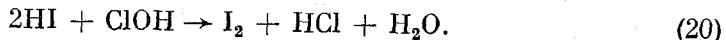
Так как PH_3 в отличие от R_3P и NH_3 обладает слабыми пуклеофильными свойствами, движущей силой атаки в значительной степени является энергия образующейся связи.

Кинетика и механизм окисления PH_3 галогенами (реакции (9)–(12)) в растворах исследована в работах [65, 66]. Скорость реакций (9)–(12) возрастает с увеличением концентраций X_2 , PH_3 и температуры и падает при повышении содержания X^- и с ростом pH. При варьировании pH и C_{X^-} изменяется соотношение между различными формами X^+ (X_2 , X_3^- , XOH , XO^-),



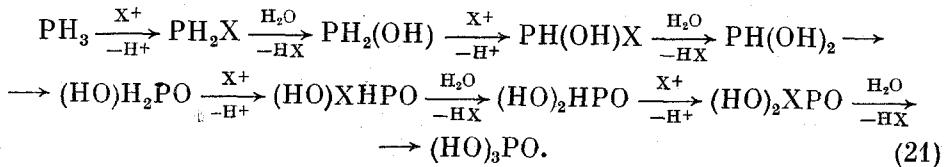
характеризующимися разной реакционной способностью по отношению к PH_3 [12]. Активность соединений галогенов резко падает в ряду $X_2 > XOH > X_3^- > XO^-$ (см. таблицу в конце статьи) [11]. Поскольку константы скорости гидролиза X_2 (реакция (17)) и XOH (реакция (18)) заметно снижаются по мере перехода от Cl_2 ($pK \sim 4$) к Br_2 ($pK \sim 9$) и I_2 ($pK \sim 12$) и от $ClOH$ ($pK \sim 8$) к $BrOH$ ($pK \sim 9$) и IOH ($pK \sim 13$) [36], то иод реагирует с PH_3 как в кислых, так и в слабощелочных растворах, а хлор только в нейтральных и кислых [12]. В нейтральных и слабощелочных растворах высокой активностью обладают смешанные системы $ClOH-Br_2-H_2O$, $ClOH-I_2-H_2O$, $BrOH-I_2-H_2O$ [12]. В таких системах галоген, характеризующийся низкими константами скорости гидролиза, выполняет функции катализатора, а галоген с более высокой склонностью к гидролизу является окислителем. Так, в системе $PH_3-ClOH-I_2-H_2O$ взаимодействие протекает по раздельному механизму следующим образом: фосфин окисляется по реакции (11), а ион I^- реокисляется обрат-

но до I_2 хлорноватистой кислотой



Катализитический эффект обусловлен тем, что в нейтральных и слабошелочных средах реакции (11) и (20) идут быстрее, чем (12) [11]. Константы равновесия реакции (19) существенно увеличиваются в направлении: $Cl_3^- (pK \approx 1) < Br_3^- (pK \approx -1) < I_3^- (pK \approx -4)$ [36]. Поэтому добавление ионов I^- отрицательно сказывается на реакции (11).

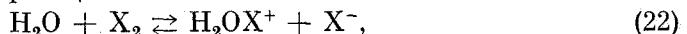
Перечисленные факты указывают, что реакции (9)–(12) идут через образование и гидролиз галогенидов фосфора по схеме



Так как энергия связи $P-X$ быстро падает в ряду $F > Cl > Br > I$, то PI_5 , в отличие от PF_5 , PCl_5 , PBr_5 , не существует [10]. Поэтому окисление PH_3 иодом в воде заканчивается на этапе образования $(HO)_2HP$, изомеризующегося в $(HO)_2HPO$ [11].

В лимитирующей стадии происходит электрофильное замещение водородных атомов PH_3 на X^+ по механизму S_N2 (см. схему 2). Гидролиз промежуточных галогенпропиеводных $P(III, V)$ происходит сразу после их образования, так что их не удается обнаружить [11]. Высокая скорость гидролиза обусловлена тем, что энергия связи $P-O$ (86) и $P=O$ (146 ккал/моль) выше энергии связи $P-X$ (44–79 ккал/моль) [10].

Наблюдается симбатная зависимость между реакционной способностью галогенов ($Cl_2 > Br_2 > I_2 > HClO > HBrO > HIO$) и потенциалами ионизации [$Cl(12,97) > Br (11,81) > I (10,45 \text{ В})$]; окислительно-восстановительными потенциалами [$Cl_2(1,36) > Br_2(1,07) > I_2 (0,54)$, $ClOH (0,94) > BrOH (0,76) > IOH (0,49 \text{ В})$] и сродством к электрону [$Cl(3,8) > Br (3,54) > I (3,29 \text{ эВ})$] [36]. Активная частица X^+ образуется в результате протекания реакций



Константа образования X^+ возрастает в рядах $Cl_2 (pK \sim 30) < Br_2 (pK \approx 20) < I_2 (pK \sim 10)$ и $HClO (pK \sim 58) < HBrO (pK \sim 53) < HIO (pK \sim 39)$ [69]. Поскольку электрофильность и равновесная концентрация X^+ в зависимости от природы X^+ изменяются симбатно, то его реакционная способность слабо зависит от природы X_2 и HXO [12].

Склонность к образованию X^+ резко возрастает в ряду $F^+ \ll Cl^+ < Br^+ < I^+$ [69], так как в этом направлении усиливаются металлические свойства галогенов [36]. Имеется мало доказательств существования Cl^+ или Br^+ , но ионы I^+ , I_3^+ , I_5^+ , а также I_2Cl^+ , I_2Br^+ и ICl^+ хорошо изучены [36]. Ион I^+ обладает высокой электрофильностью. Он существует в средах со слабыми пулкоофильными свойствами, например в кислых растворах [36]. Молекулы Cl_2 , Br_2 и I_2 , имеющие молекулярную структуру $(\sigma)^2(\sigma^*)^2(\pi)^4(\sigma)(\pi^*)^4$ [36], склонны к делокализации разрыхляющих π^* -электронов. Так, делокализация π^* -электронов на вакантные d -орбитали способствует упрочнению связи $X-X$. Поскольку PH_3 , как уже отмечалось, стремится к формированию дативных связей с комплексообразователем (Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Hg^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+}), становится понятной особая активность галогенов в реакции окисления PH_3 . Эта активность обусловлена двусторонним обменным взаимодействием галогенов с фосфином, ко-

торое облегчает образование промежуточного комплекса. В этом комплексе происходит активация достаточно инертной молекулы PH_3 в результате изменения гибридизации $sp^3 \rightarrow sp^3d$. Последняя структура лучше подготовлена к окислению, чем исходная sp^3 .

Другой особенностью галогенов является их склонность к полимеризации в присутствии X^- [36]. С этим важным свойством галогенов связано энергетически выгодное одностадийное многоэлектронное окисление фосфина. Поскольку доля полигалогенидов возрастает при увеличении концентрации галогенов, последние проявляют активность при повышенных концентрациях (10^{-3} — 10^{-1} моль/л) [11].

При окислении AsH_3 галогенами в водной среде [70]



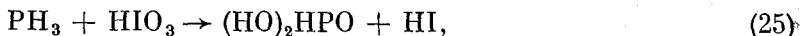
наблюдаются иные закономерности.

Константы скорости реакции AsH_3 с галогенами (см. таблицу) выше констант скорости аналогичных реакций PH_3 [70]. Арсин, в отличие от PH_3 , окисляется при низких концентрациях галогенов (для I_2 10^{-4} — 10^{-5} моль/л). Окисление AsH_3 в смешанных системах $\text{ClOH}-\text{KI}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{ClOH}-\text{NaBr}-\text{H}_2\text{O}$ легко идет при концентрациях KI , которые на порядок ниже, чем при окислении PH_3 [70]. Дело в том, что AsH_3 , в отличие от PH_3 , окисляется галогенами гомолитическим путем. Такое поведение AsH_3 обусловлено его склонностью к диссоциации на элементы [6].

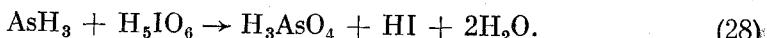
Таким образом, фосфин реагирует с галогенами по гетеролитическому механизму, а арсин — по гомолитическому.

V. ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ГАЛОГЕНОВ

Фосфин и арсин очень легко окисляются кислородными соединениями брома(V) [71—74], иода(V) [75—78] и иода(VII) [79—81]:



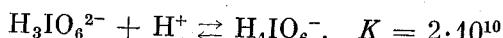
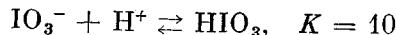
В реакциях (25), (26) происходит заместительное окислительное гидроксилирование PH_3 . Аналогичным образом иод(V) и иод(VII) реагируют с AsH_3



Так как ионы IO_3^- и H_4IO_6^- не реагируют с PH_3 и AsH_3 , то скорость реакций (25)—(28) резко возрастает при добавлении незначительного количества кислоты [75—81]. При pH 3—4 фосфин и арсин быстро окисляются под действием HIO_3 и H_5IO_6 [75—81].

Соединения $\text{Br}(\text{V})$ и особенно $\text{Cl}(\text{V})$ и (VII) характеризуются очень низкой реакционной способностью в реакциях типа (25)—(28) [71—74].

Значительная реакционная способность HIO_3 и H_5IO_6 в разбавленных растворах кислот обусловлена относительно большим сродством к протону

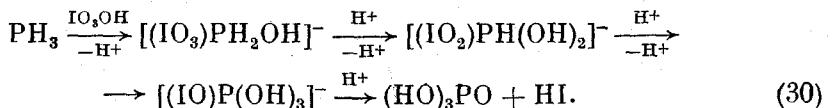
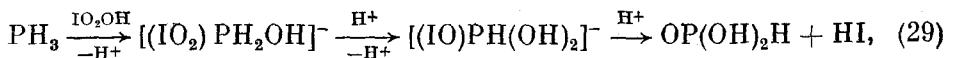


В отличие от HClO_3 и HBrO_3 и HClO_4 , молекулы HIO_3 и H_5IO_6 проявляют «мягкие» свойства, необходимые для формирования аддуктов с бифиль-

ным RH_3 . Реакции (25)–(28) характеризуются наличием индукционного периода, уменьшающегося при введении КІ или HClO_4 [75, 78]. Уже при небольших концентрациях КІ или HClO_4 (10^{-4} моль/л) индукционный период исчезает [80]. По своей эффективности добавки КІ и HClO_4 близки между собой [75–81]. Оптимальная концентрация кислоты равна исходной концентрации H_4IO_6^- или IO_3^- [78, 80]. Потенциометрическое исследование показало, что во время индукционного периода происходит постепенное возрастание редокс-потенциала реагирующей системы [78, 80]. Дело в том, что редокс-потенциалы ионов IO_3^- и H_4IO_6^- равны соответственно 0,26 и 0,70 В, а молекул HIO_3 и H_5IO_6 — 1,20 и 1,64 В. Система начинает активно поглощать RH_3 лишь после достижения редокс-потенциала, характерного для HIO_3 или H_5IO_6 . Отсюда можно заключить, что во время индукционного периода происходит накопление H_3PO_3 и формирование ответственных за реакцию молекул HIO_3 и H_5IO_6 .

Геометрия окси-анионов XO_4^- и XO_3^- обусловлена sp^3 -гибридизацией всех валентных электронов атома галогена [36]. Углы О—Х—О во всех случаях равны и близки к тетраэдрическим. Однако определенное участие принимают в образовании π -связей Х—О и d -орбитали [36]. Судя по редокс-потенциалу, под влиянием иодид-ионов происходит образование IX с потенциалом 1,1 В. В процессе реакций (25)–(28) не выделяются соединения, в которых иод находится в промежуточных валентных состояниях.

Реакцию заместительного гидроксилирования RH_3 соединениями иода (V, VII) можно представить следующим образом:



Шести- и восьмивалентные превращения (29) и (30), видимо, протекают в одну стадию, через три или четыре двухэлектронные ступени с неглубокими энергетическими ямами на пути реакции. Движущей силой многоэлектронной лимитирующей стадии является увеличение экзотермического эффекта по мере роста участвующих в реакции электронов (см. рис. 1). Энтропийный барьер многоэлектронного типа снижается благодаря склонности атома Р образовывать интермедиаты, которые содержат иод во всех возможных промежуточных валентных состояниях. Аналогичные соединения брома и хлора не обладают этим свойством и по энтропийным причинам не способны осуществить многоэлектронный процесс в одну стадию. Поэтому при варьировании природы X: HIO_3 (1,08) $<$ HBrO_3 (1,44) $<$ HClO_3 (1,47 В) [36] (см. таблицу в конце статьи) реакционная способность и редокс-потенциалы изменяются антибатно.

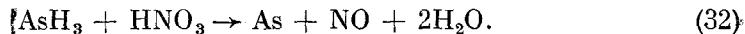
Арсин окисляется кислородными соединениями иода(V) подобно фосфину, скорости окисления тоже близки. Образование в качестве продукта мышьяковистой кислоты указывает на многоэлектронный характер лимитирующей стадии, в которой участвуют шесть электронов. Прямое окисление $\text{AsH}_3 \rightarrow \text{HAsO}_2$ энергетически более выгодно, чем постстадийное через образование As и последующее окисление его до HAsO_2 . Редокс-потенциал превращения $\text{AsH}_3 \rightarrow \text{HAsO}_2$ равен $-0,18$, а $\text{As} \rightarrow \text{HAsO}_2$ 0,25 В. Поэтому AsH_3 и RH_3 обладают близкой реакционной способностью по отношению к иоду(V) (см. таблицу).

Кислородные соединения галогенов активируются ионами металлов в высокой степени окисления за счет увеличения редокс-потенциала и полярности окислителя. Так, реакции окисления RH_3 галатами и пергалата-

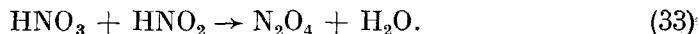
тами ускоряются комплексами молибдена(VI) [71, 76] и вольфрама(VI) [77, 81]. Ионы металлов в высших степенях окисления координируются с кислородными соединениями галогенов через атом О. Другим кислородным атомом галаты и пергалаты присоединяются к РН₃. Активированный таким путем окислитель легче отдает атом О фосфину. В присутствии иона Cl⁻ в реакциях (25), (26) участвует ICl, характеризующийся потенциалом 1,1 В.

VI. ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ АЗОТА

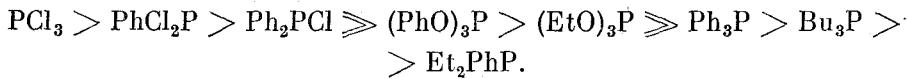
Кислородные соединения азота достаточно легко окисляют РН₃ и AsH₃ по реакциям [11–12, 82–86]



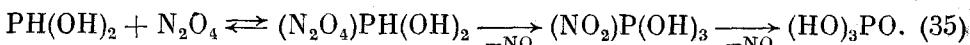
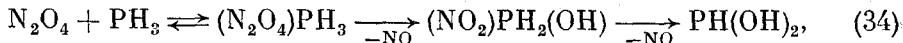
Эти соединения применяют для очистки газов от РН₃ и AsH₃ [2–4] (см. таблицу в конце статьи). При этом РН₃ эффективно взаимодействует лишь с концентрированными растворами HNO₃ (выше 25%) [2], а AsH₃ быстро реагирует и с разбавленной азотной кислотой [6]. Конверсионная кривая окисления РН₃ азотной кислотой (зависимость скорости реакции от количества поглощенного РН₃) проходит через максимум, что указывает на участие в реакции не HNO₃, а N₂O₄. Последний образуется по реакции



Остальные кислородные соединения азота NO, N₂O, HNO₂, HNO₃ малоактивны [11, 12]. Эти данные свидетельствуют, что РН₃ в отличие от AsH₃ окисляется лишь кислородными соединениями азота(IV), при наличии которых возможно осуществление многоэлектронной лимитирующей стадии с участием четного числа электронов. Соединения Р(III) проявляют склонность к взаимодействию с атомами О кислородных соединений азота [7, 87], обусловленную высокой энергией связи Р=О (611 кДж/моль) [10]. Лимитирующей стадией реакции окисления органофосфинов и фосфитов N-оксидами (R₃NO) является нуклеофильное присоединение атома О к Р(III). Скорость окисления производных Р(III) N-оксидопиридином снижается в ряду



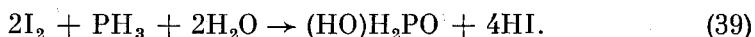
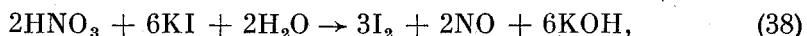
Напротив, при окислении фосфитов оксидом N₂O₄ в лимитирующей стадии происходит электрофильное присоединение атома О к атому Р(III). На это указывает ряд реакционной способности соединений Р(III) с N₂O₄: (RO)₃P > (PhO)₃P [10]. С учетом приведенных данных схему окисления РН₃ оксидом N₂O₄ можно представить следующим образом:



Реакция (31) включает два четырехэлектронных этапа. На каждом этапе в свою очередь, имеется две двухэлектронные ступени, которым соответствуют неглубокие энергетические ямы. Энтропийный барьер многоэлектронного перехода преодолевается благодаря образованию комплекса N₂O₄ с РН₃ или, в общем случае, N₂O₄ с Р(III). Благодаря комплексообразованию, в котором участвуют атомы О кислородных соединений азота и атомы Р(III), реакции окисления производных Р(III) оксидами азота идут очень быстро [7].

Окисление фосфина диоксидами азота ускоряют ионы Ag^+ . Незначительная добавка AgNO_3 (10^{-4} моль/л) обеспечивает высокую активность даже разбавленных ($< 10\%$) растворов азотной кислоты [2, 11]. Кинетическое уравнение реакции окисления PH_3 азотной кислотой при этом не изменяется [11]. Ионы Ag^+ , как и другие d^{10} -ионы (Cu^+ , Au^+ , Hg^{2+}), формируют фосфиды при взаимодействии с фосфином [6]. Депротонизация фосфина при образовании фосфида способствует снижению редокс-потенциала донора электронов. Кроме того, при формировании фосфидов d -металлов, как отмечалось выше, изменяется гибридизация атома P ($sp^3 \rightarrow sp^3d$). Активированный фосфин, в отличие от исходного, легче взаимодействует с атомом O в N_2O_4 благодаря усилению роли $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействия. Реакция (31) ускоряется и хлоридами Hg(II) , образующими фосфиды $(\text{HgCl})_3\text{P}$ [11] (см. таблицу.)

Эффективным катализатором окисления фосфина кислотами HNO_3 или HNO_2 является также иодид-ион [12]. В присутствии I^- окисление фосфина азотной кислотой протекает по раздельному механизму [82—86]:



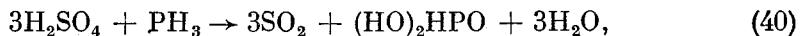
Реакции (38), (39) идут быстрее, чем окисление PH_3 непосредственно HNO_3 [11, 12] (см. таблицу).

Следовательно, реакция (31) ускоряется при усилении акцепторных свойств атома P в результате замены атомов H на металлы или при употреблении в качестве переносчика электронов сильного нуклеофила (иона I^-). Дело в том, что оксиды N_jO_i являются амбидентатными окислителями [32—34]. На атоме N локализована HCMO, а на атоме O — ВЗМО. Поэтому атом N предпочтительно реагирует с нуклеофилами, а атом O — с электрофилами. Так, амины, в которых имеется отчетливо выраженная неподеленная орбиталь, преимущественно вступают в реакции diazотирования или нитрозирования [36]. Фосфин, для которого характерно наличие слабо выраженного несвязывающего уровня, реагирует с атомом O оксидов азота. К тому же у PH_3 , в отличие от аминов, имеется валентная d -орбиталь, способная к $d_\pi - p_\pi$ -сопряжению с кислородным атомом N_jO_i .

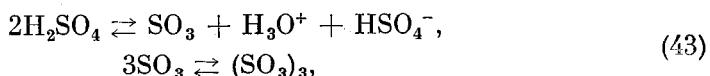
Таким образом, особенностью PH_3 является склонность к внешнесферному окислению кислородными соединениями, в которых атом O выступает в качестве мостика.

VII. ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ СЕРЫ, [СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА]

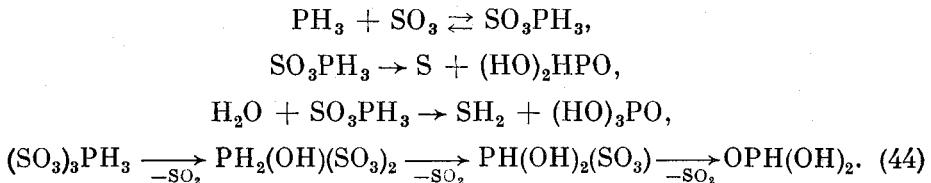
Реакция окисления PH_3 концентрированной H_2SO_4 широко распространена в промышленности [2—4] (см. таблицу в конце статьи):



Реакции (40)—(42) протекают с высокой скоростью лишь при концентрации H_2SO_4 выше 90 вес. % [2, 3]. При такой концентрации формируются ответственные за реакцию мономерные и тримерные молекулы SO_3 [36]



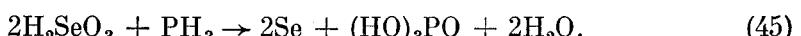
а также возрастает редокс-потенциал SO_3 . Триоксид серы окисляет PH_3 в соответствии со схемой



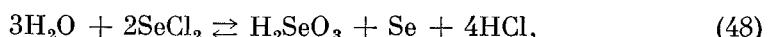
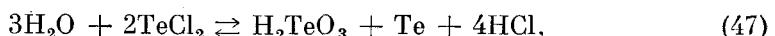
Реакции (40)–(42) заметно ускоряются при добавлении незначительного количества HgSO_4 [2], образующего фосфиды с PH_3 . При переходе в фосфидное состояние, как отмечалось, усиливается восстановительный потенциал, а атом Р приобретает sp^3d -гибридизацию, удобную для $d_\pi - p_\pi$ -взаимодействия с атомом О триоксида серы. На участие в процессе мономерных и тримерных триоксидов серы указывает высокий порядок реакций по концентрации H_2SO_4 . Протекание реакций (41), (42) является прямым доказательством реальности 8-электронного одностадийного окисления PH_3 , так как в промежуточных валентных состояниях (SO_2 и S) сера не окисляет PH_3 , но окисляет органофосфины [68]. Низкий редокс-потенциал H_2SO_4 (всего 0,2 В) и высокая скорость реакций (40)–(42) однозначно свидетельствуют о преимуществе многоэлектронных одностадийных процессов окисления PH_3 . Многоэлектронная лимитирующая стадия протекает ступенчато, на пути реакции имеются мелкие энергетические ямы. Энтропийный барьер процесса (44) снижается благодаря участию в нем ассоциатов $(\text{SO}_3)_3$ и образованию комплекса при участии атома Р и атома О триоксида серы. Глубина энергетических ям по мере замещения водородных атомов PH_3 на OH-группы падает, так как возрастает склонность атома Р к комплексообразованию и снижается редокс-потенциал полупродуктов (см. схему 1). Замещение Н на OH-группы активирует атом Р [10], при этом увеличивается валентный угол между заместителями и изменяется гибридизация [38]. Большинство производных Р(III) имеют валентный угол $\sim 100^\circ$ [38].

Такой угол, как правило образуют заместители, стремящиеся к $p_\pi - d_\pi$ -взаимодействию (OH , F, Cl, Br, I, C_6H_5) и $\sigma - d_\pi$ (Me). Акцепторное связывание осуществляется за счет вакантной d -орбитали атома Р и несвязывающей p_π -орбитали или σ -связи заместителя. В результате между атомом Р и заместителем возникает двойная связь, изменяющая гибридизацию фосфора и усиливающая его склонность образовывать комплекс с SO_3 . Заместители типа H, CN, H_3Si , неспособные к $p_\pi - d_\pi$ - и $\sigma - d_\pi$ -сопряжению, формируют валентный угол значительно меньше 100° и характеризуются слабыми лигандными свойствами [38].

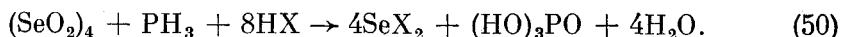
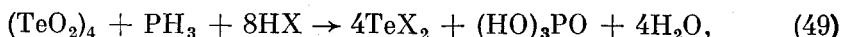
Аналоги H_2SO_4 , кислородные соединения селена и теллура, восстанавливаются фосфином до элементов [82–85, 88] (см. таблицу):



Высокая скорость реакций (45) и (46) достигается при концентрации кислоты выше 0,1 моль/л [82–85, 88]. Скорость этих реакций возрастает при введении HCl и особенно HBr и HI [82]. Так как галогенид-ионы стимулируют диспропорционирование соединений Se(II) и Te(II) [36]



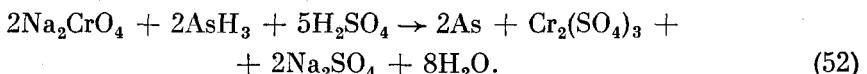
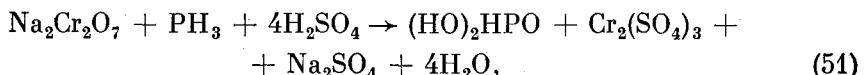
то реакции (45), (46) осуществляются путем восстановления Se(IV) и Te(IV) соответственно до Se(II) и Te(II). В лимитирующих стадиях реакций (45) и (46) участвуют полимерные соединения $(\text{TeO}_2)_j(\text{H}_2\text{O})_i$ и $(\text{SeO}_2)_j(\text{H}_2\text{O})_i$, доминирующие в кислых растворах [84].



Способные к формированию полимерных соединений кислородные соединения Se(IV), Te(IV) и S(VI) обеспечивают синхронное многоэлектронное окисление PH_3 , энергетически более выгодное, чем двухэлектронное (рис. 1). Поэтому, несмотря на низкий редокс-потенциал кислородных соединений, S(VI), Se(IV) и Te(IV) достаточно быстро восстанавливаются фосфином [82—85]. В интермедиатах реакций (45), (46) связь кислородных соединений Se(IV) и Te(IV) с PH_3 осуществляется через атом O. Окисительно-восстановительный распад интермедиата происходит в результате перехода атома O от кислородных соединений Se(IV) и Te(IV) к атому P в PH_3 .

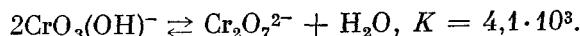
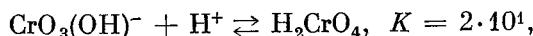
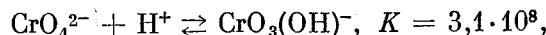
VIII. ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ 3d-МЕТАЛЛОВ

Сернокислые растворы хрома(VI) и марганца(VII) широко применяются в лабораторной и промышленной практике [2—4] для очистки газов от PH_3 и AsH_3 [11, 12, 89—91]. Окисление PH_3 и AsH_3 кислородными соединениями хрома(VI) протекает по уравнениям [89—91]



Реакция (51) хорошо идет лишь в очень концентрированных растворах серной кислоты (>12 моль/л) и при высоком содержании Cr(VI) ($>10^{-3}$ моль/л). Окисление AsH_3 активно протекает в относительно разбавленной H_2SO_4 (>1 — 2 М) при более низкой концентрации Cr(VI) ($<10^{-4}$ моль/л) [89—91]. Неодинаковое поведение PH_3 и AsH_3 в сернокислых растворах хрома(VI) обусловлено тем, что энергетически выгодным является окисление фосфина по шести-, а арсина — по трехэлектронному механизму соответственно до P(III) и As (см. таблицу в конце статьи).

Хром(VI) в растворах участвует как в равновесных процессах димеризации, так и в кислотно-основных превращениях [36, 92]

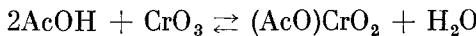
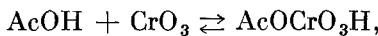


Приведенная схема обратимых реакций применима только к растворам, содержащим HNO_3 и HClO_4 [93]. В растворе HCl образуется хлорохромат-ион, а в H_2SO_4 — сульфатный комплекс [92]:



Из приведенных уравнений следует, что преобладание той или иной формы Cr(VI) в водных растворах зависит от его концентрации и pH среды.

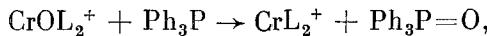
Мономерный кислый хромат-ион существует в разбавленных растворах. При увеличении концентрации преобладающей формой становится дихромат-ион. Степень протонирования этих ионных частиц зависит от pH среды. Для триоксида хрома характерны акцепторные свойства. При растворении CrO_3 в присутствии HCl и H_2SO_4 в гидроксилсодержащих органических растворителях образуются эфиры хромовой кислоты [69]:



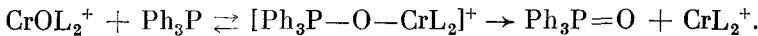
В пиридине CrO_3 присутствует в виде комплекса $\text{Py}\cdot\text{CrO}_3$ со связью Cr—N [69].

Взаимодействие мономерных комплексов хрома(VI) с RH_3 затруднено из-за комплементарного запрета. Окислительная емкость мономера Cr(VI) составляет 3, а восстановительная емкость RH_3 — 6 или 8 электронов.

Хром(V) в отличие от хрома(VI) легко окисляет трифенилфосфин [93]:



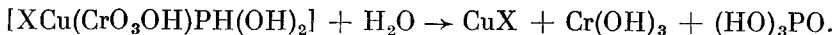
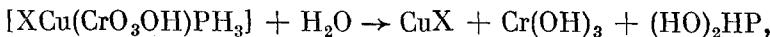
где HL — это 2-этил-2-гидроксибутановая кислота. Механизм реакции включает перенос атома кислорода по схеме



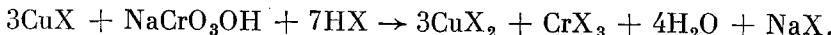
В лимитирующей стадии происходит окислительно-восстановительный распад промежуточного комплекса с мостиковым атомом О [93].

В то же время окислительная емкость димера, состоящая из 6 электронов, обеспечивает комплементарность реакции восстановления бихромата фосфином.

Другая ситуация складывается при окислении AsH_3 хроматом. В этом случае требование комплементарности лимитирующей стадии выполняется и в отсутствие бихромата. Восстановительная емкость AsH_3 и окислительная емкость хромата равны и составляют 3 электрона. В результате AsH_3 легко окисляется хроматом до As при относительно низких концентрациях кислоты (1–2 моль/л) и небольшом содержании Cr(VI) ($<10^{-4}$ моль/л) [89–91]. В присутствии добавок солей меди(II) и железа(III), склонных к одноэлектронному переносу электронов, реакции (51), (52) легко идут при значительно более низкой кислотности (10^{-1} моль/л). В слабо кислых средах при концентрации Cr(VI), равной 10^{-4} моль/л, доминируют монохромат-ионы, не способные к комплементарному окислению AsH_3 и RH_3 до кислот. Соли меди(II) и железа(III), участвуя совместно с монохромат-ионами в лимитирующей стадии, делают реакции комплементарными. Хром(VI), ионы меди(II) или железа(III) в указанных концентрациях, взятые сами по себе, не окисляют фосфин [11]. Совместно же с монохроматом ионы железа(III) или меди(II) обеспечивают протекание четырехэлектронного переноса на медленном этапе



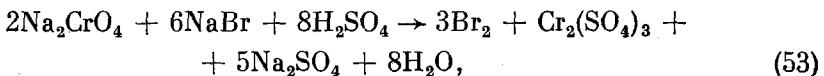
Ионы меди(II) регенерируют по реакции



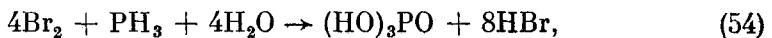
Ионы меди(II) и железа(III) способствуют процессу окисления фосфина кислородными соединениями хрома(VI) [11, 12] только при низкой кислотности среды [89–91], когда в системе доминируют хромат-ионы. При высокой кислотности, способствующей формированию бихроматов, ионы железа(III) и меди(II) не влияют на скорость окисления RH_3 хромом(VI).

Эффективность солей Cu(II) и Fe(III) возрастает с уменьшением и падает с повышением кислотности, проходя через максимум при увеличении концентрации X^- .

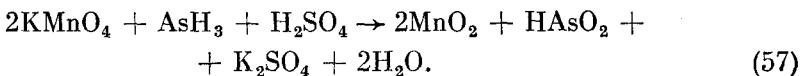
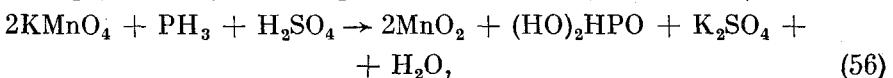
Наиболее существенное воздействие оказывают добавки бромид- и, особенно, иодид-ионов, обеспечивающих реализацию раздельного механизма реакции [11, 12, 89—91]. В присутствии галогенид-ионов фосфин и арсин непосредственно с хромом(VI) не взаимодействуют. Хром(VI) окисляет галогенид-ионы до галогенов:



а галогены, в свою очередь, восстанавливаются обратно до галогенид-ионов фосфином или арсином:



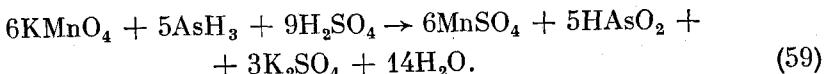
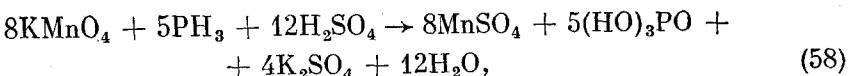
Арсин, как обычно, эффективно окисляется в более мягких условиях, чем фосфин [89—91]. Для окисления AsH_3 требуются концентрации Cr(VI), кислоты и NaX на порядок ниже, чем для окисления PH_3 . Это связано с тем, что переносчиком электронов от AsH_3 к хромату является атомарный галоген, стабилизированный в координационной сфере хрома, а перенос электронов от PH_3 к бихромат-иону осуществляется полигалогенид-ион. Для образования полигалогенид-ионов требуется более высокая концентрация галогенид-ионов, чем для генерации атомов галогенов [36]. Катализическая активность галогенид-ионов, как обычно, возрастает антибатно их редокс-потенциалам [11, 12, 89—91]. Окисление фосфина и арсина кислородными соединениями марганца(VII) протекает в кислой и щелочной средах следующим образом [82—85, 94] (см. таблицу):



Окисление PH_3 и AsH_3 в щелочной и особенно в нейтральной и кислой средах идет быстро (таблица) [94]. Марганец(VII), формирующий устойчивые ионы Mn(V, VI) [36], обеспечивает как одно-, так и двухэлектронное окисление AsH_3 и PH_3 . Кроме того, Mn(V) легко диспропорционирует на Mn(VI) и Mn(IV) [36].

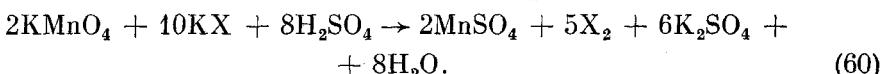
Реакционная способность Mn(VII) по отношению к PH_3 в нейтральной среде возрастает в присутствии AsH_3 . Сопряженное окисление PH_3 и AsH_3 марганцем(VII), которое протекает довольно быстро, находит применение на практике. Синергизм обусловлен тем, что AsH_3 восстанавливает Mn(VII) в Mn(VI), а PH_3 переводит Mn(VI) в Mn(IV).

Скорость окисления PH_3 и AsH_3 существенно возрастает при добавлении галогенид-ионов [82, 94]. Эффективность галогенид-ионов увеличивается антибатно редокс-потенциалам [82—85]. В присутствии галогенид-ионов Mn(VII) восстанавливается до Mn(II):



В присутствии галогенид-ионов механизмы реакций (58), (59) изменяются. В отсутствие X^- фосфин и арсин реагируют с атомом О кислородных соединений марганца. Окисительно-восстановительный распад фосфинового комплекса Mn(VI) приводит к переходу атома О от марганца(VII) к PH_3 , этот распад вследствие комплементарности идет быстро. Марганец(VII) восстанавливается с переносом как четного [до Mn(V)], так и нечетного [до Mn(II, IV)] числа электронов.

Диоксид марганца активно окисляет PH_3 и AsH_3 только при температуре выше 300°C . Реакция осуществляется в газовой фазе и тормозится продуктами окисления PH_3 — фосфатами Mn(II), предотвращающими доступ PH_3 к MnO_2 . В жидкой фазе реакционная способность MnO_2 быстро возрастает при добавлении иодид-ионов [85]. Галогенид-ионы обеспечивают протекание реакций (58) и (59) по новому, более быстрому пути [85]. В этом случае PH_3 и AsH_3 непосредственно не реагируют с Mn(VII), последний окисляет галогенид-ионы до молекулярного галогена



Фосфин и арсин, в свою очередь, восстанавливают галоген до галогенида [82—85]. Галогениды являются универсальными эффективными катализаторами окисления PH_3 и AsH_3 большинством известных окислителей [11, 12].

Галогенид, как сильный нуклеофил, легче, чем PH_3 и AsH_3 , реагирует с центральным атомом кислородного соединения. Комплементарный окислитель переводит X^- в X^+ , а некомплементарный генерирует из X^- радикал $\text{X}^{\cdot 0}$, быстро димеризующийся в X_2 [11]. В результате как комплементарный, так и некомплементарный окислители формируют пригодный для окисления PH_3 и AsH_3 окислитель X_2 . К тому же молекулы X_2 склонны к формированию полигалогенидов X_n [36]. Поскольку вероятность образования X_n растет при уменьшении редокс-потенциала $2\text{X}^- \rightarrow \text{X}_2$ и увеличении концентрации X_2 , высокая скорость реакции достигается при довольно значительных концентрациях X^- [11, 12].

Наиболее часто применяют растворы, содержащие 10^{-3} — 10^{-2} моль/л иодид- или 10^{-2} — 10^{-1} моль/л бромид-ионов [82].

Для окисления AsH_3 самыми подходящими окислителями являются не молекулы, а атомы галогенов. Поэтому AsH_3 в отличие от PH_3 окисляется при более низкой концентрации X^- [94] (таблица).

Выше отмечалось, что реакционная способность галогенов по отношению к PH_3 и AsH_3 падает симбатно их редокс-потенциалам: $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > > \text{I}_2$ [11, 12]. Кatalитическая же активность галогенов наоборот растет антибатно редокс-потенциалам галогенид-ионов: $\text{I}^- \gg \text{Br}^- > \text{Cl}^-$. Дело в том, что реакционная способность X_2 описывается уравнением

$$\frac{W}{[\text{X}_2][\text{PH}_3]} = k_{\text{X}_2},$$

а каталитическая активность галогенид-ионов — формулой

$$\frac{W}{[\text{PH}_3][\text{Ox}][\text{X}^-]} = kK = k_{\text{X}^-},$$

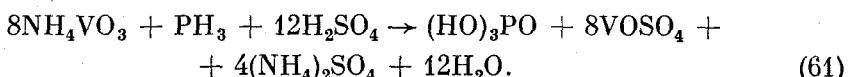
где k — константа скорости, а K — константа равновесия реакции



Так как K растет при уменьшении редокс-потенциала $2\text{X}^- \rightarrow \text{X}_2$, то k_{X^-} и k_{X^-} образуют антибатные ряды [11, 12].

Выше было рассмотрено поведение кислородных соединений хрома(VI)

и марганца(VII), широко применяемых для очистки газов от PH₃ и AsH₃ [82—85]. Кислородные соединения других 3d-металлов используют для окисления PH₃ в аналитической практике [11]. В сильноокислой среде (~10 моль/л) медленно протекает восстановление фосфином V(V) [95] (см. таблицу):

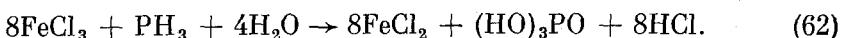


Высокая кислотность необходима для формирования многоядерных ванадатов, способных обеспечить комплементарное многоэлектронное одностадийное окисление PH₃. Для ускорения реакции (61) обычно вводят галогенид-ионы [95]. Наибольшей активностью обладают иодид-ионы [95]. Гетерополикислоты, действующим началом которых являются свободные ионы VO₂ [96], также медленно окисляют PH₃. Арсин, в отличие от PH₃, окисляется гетерополикислотами быстро [97]. Скорость окисления AsH₃ гетерополикислотой возрастает при введении иодид-ионов [97]. В системе HCl—HX фосфин и арсин окисляются соединениями ClBr, ClI.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что кислородные соединения 3d-металлов, хотя они и обладают высоким редокс-потенциалом, из-за неспособности обеспечить комплементарное многоэлектронное одностадийное окисление PH₃ восстанавливаются фосфином медленно. Однако они активно окисляют AsH₃, который в отличие от PH₃, восстанавливает кислородные соединения d-металлов по гомолитическому механизму. В присутствии X⁻-ионов фосфин быстро окисляется и одноэлектронными окислителями.

IX. ОКИСЛЕНИЕ КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ

Хлориды железа(III) и меди(II) широко применяют для очистки газов от фосфинов и арсина [2—4, 12], так как хлориды железа(II) [98, 99] и меди(I) [100, 101] легко регенерируются дикислородом [11]. Для очистки бескислородных газов используют установки периодического действия, на которых стадии окисления PH₃, AsH₃ и регенерации разделены во времени, а для обезвреживания кислородсодержащих газов — установки непрерывного действия [2—4]. Хлориды железа(III) окисляют PH₃ согласно схеме:



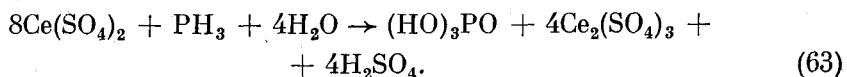
Реакция идет лишь при высокой концентрации фосфина. При низких концентрациях PH₃ реакция (62) протекает очень медленно [102—104]. Скорость реакции резко возрастает при использовании концентрированных (>3 моль/л) растворов FeCl₃ [105—107]. Такая концентрация достигается при нанесении FeCl₃ из водного раствора на носитель [105—107]. Высокий порядок реакции по FeCl₃ указывает на участие в процессе многоядерных комплексов Fe(III), генерирующихся лишь при больших концентрациях хлорида железа.

Активность многоядерных комплексов Fe(III) на носителях возрастает при введении незначительных количеств HgCl₂ (10⁻⁴ моль/л) [2, 3]. При низком содержании FeCl₃ (<10⁻¹ моль/л) активность не зависит от добавки HgCl₂. Сульфаты Fe(III) в кислой среде не проявляют заметной активности по отношению к PH₃ [102]. В слабокислых средах, когда возникают многоядерные комплексы Fe(III), в присутствии сульфата серебра(I) происходит быстрое окисление фосфина. Без ионов Ag(I) реакция не идет. В уксуснокислых средах, обеспечивающих формирование трехъядерных комплексов Fe₃(OH)₂(AcO)₆⁺ [27], фосфин также не окисляется [103].

Ионы Ag(I) и Hg(II) стимулируют процесс благодаря образованию фосфидов AgH₂P и (HgCl)₃P, обладающих, как уже отмечалось, более вы-

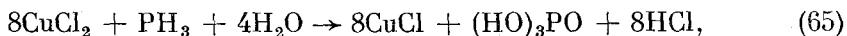
сокой реакционной способностью, чем исходный фосфин. В хлоридных растворах возникают лишь биядерные комплексы $\text{Fe}_2\text{Cl}_9^{3-}$ [36], которые обеспечивают двухэлектронное окисление фосфина. В гетерогенизированных системах образуются более активные полиядерные комплексы Fe(III), осуществляющие многоэлектронное энергетически выгодное одностадийное окисление PH_3 до $(\text{HO})_3\text{PO}$. Поэтому реакционная способность нанесенных и растворенных хлоридов Fe(III) существенно различается [105—107]. Растворенные хлориды Fe(III) обладают низкой [104], а нанесенные — высокой реакционной способностью [105]. Особенно эффективно ускоряют реакцию (62) иодид-ионы [102—104], причем наибольшую активность они проявляют при использовании растворенных (а не нанесенных) хлоридов Fe(III) [102—104, 106]. В присутствии иодид-ионов реакция (62) протекает через два этапа: хлорид Fe(III) окисляет иодид-ионы до полигалогенидов, а затем последние восстанавливаются фосфином обратно в иодид-ионы [102—104, 106].

Таким образом, иодид-ионы наиболее пригодны для ускорения реакции окисления фосфина некомплементарными, а $\text{Ag}(\text{I})$ и $\text{Hg}(\text{II})$ — комплементарными окислителями фосфина. Подобно Fe(III) ведет себя Ce(IV) [108, 109]. Сульфат церия(III), несмотря на очень высокий редокс-потенциал (1,5 В), без катализаторов практически не взаимодействует с PH_3 . В присутствии галогенид-ионов церий(IV) быстро восстанавливается фосфином по реакции



В присутствии галогенид-ионов реакция делится на два медленных этапа: на первом из них формируются Cl_2 , ClBr , ClI , которые на втором этапе восстанавливаются фосфином [108, 109]. Эти этапы при их раздельном протекании подчиняются таким же закономерностям, как и в каталитическом процессе [110]. Как обычно, каталитическая активность галогенид-ионов в реакции (63) возрастает антибатно редокс-потенциалу: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ [108—110] (см. таблицу в конце статьи).

В отличие от солей Fe(III) и Ce(IV) реакционная способность хлоридов и сульфатов Cu(II) резко возрастает в присутствии Cu(I) [113—115]. В присутствии ионов меди(I) в концентрированных растворах солей меди(II) (> 1 ммоль/л) с хорошей скоростью идут реакции



Ионы меди(II), характеризующиеся высокими редокс-потенциалами переходов $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ (+0,153 В) и $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^0$ (+0,337 В), окисляют PH_3 и AsH_3 с высокими скоростями [111, 112] (таблица). В концентрированных растворах [113—115] и при использовании носителей [116, 117] доминирующую роль играют полиядерные насыщенные комплексы Cu(II) и Cu(I) [118, 119], обладающие повышенной реакционной способностью [111—115]. Реакции (64)—(66) ускоряются ионами CNS^- [120], Br^- [121—123] и I^- [124—126] (см. таблицу).

Квантовохимическими методами ППДП, МВГ и ВМО рассчитаны аквофосфиновые комплексы Cu(II) и Fe(III) с различным содержанием X^- -ионов [127—133]. Под влиянием иона металла ослабляются связи Р—Н_P и НО—Н_O и возрастают их ионность, на атоме Р появляется положительный, а на Н₂O — отрицательный заряд, и возникают прочные связи лигантов с атомами Р, Н_P и Н_O, особенно в случае кислородсодержащих анионов. При увеличении отрицательного заряда комплекса усиливаются

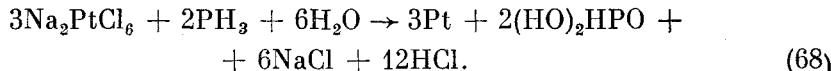
связи Р—ОН₂ и Су—Н_Р и разрыхляется связь Р—Су. Это стимулирует окислительно-восстановительный распад комплекса с окислением фосфина и восстановлением Су(II). При уменьшении отрицательного заряда комплекса усиливаются связи Р—Су и Н_Р—ОН, что вызывает кислотно-основное превращение, в результате окислительно-восстановительного распада Су(0) окисляется Су(II) до Су(I). Реакция (65) эффективно ускоряется хлоридами Pd(II) [134—136] или Hg(II) и Су(I) [134—138]. Синергический эффект при совместном действии Су(I) и Pd(II) или Hg(II) обусловлен тем, что хлориды Су(I) по-другому активируют PH₃, чем хлориды Pd(II) или Hg(II) [137, 138]. Хлориды Hg(II) [138, 139] и Pd(II) [140] активируют фосфин посредством замещения атомов Н на HgCl⁺ или PdCl⁺ с образованием фосфидов (HgCl)₃P или (PdCl)₃P [138]. Хлориды Су(I) способствуют разрыхлению электронной оболочки атома Р благодаря образованию комплекса с фосфидом Pd(II) или Hg(II) [138]. В смешанном комплексе атом Р приобретает удобную для окисления *sp*³*d*-конфигурацию. Как известно [32], энергия активации снижается по мере сближения электронных конфигураций исходных реагентов и продуктов. Так как атом Р в фосфатах, по данным [61], имеет выраженный *d*-характер, изменение гибридизации типа *sp*³ → *sp*³*d* благоприятствует окислительным превращениям PH₃.

По иному механизму восстанавливаются фосфином хлориды золота(III) [141], которые очень быстро реагируют с фосфином даже в разбавленных растворах (см. таблицу):



Реакция (67), как и (65), ускоряется хлоридами золота(I) [11]. Однако в отличие от Су(II) в реакции (65), золото(III) восстанавливается и в отсутствие хлоридов Au(I) [141]. Золото(I) в этой реакции выполняет двойную функцию. С одной стороны, оно, как и другие *d*¹⁰-ионы, активирует фосфин благодаря образованию фосфиновых комплексов, с другой стороны, ионы Au(I) совместно с Au(III) участвуют в окислении PH₃. Смешанный гетероядерный фосфиновый комплекс Au(III, I) подвергается внутрисферному распаду с переносом четырех электронов от PH₃ на Au(III) и Au(I). Реакция (67) особенно эффективно ускоряется добавками HBr, HI и HCl благодаря формированию ClBr и ClI. Золото(I) непрерывно регенерируется вследствие окисления золота(0) золотом(III).

Аналогично Au(III) восстанавливаются фосфином хлориды Pt(IV) [142]:



Реакция ускоряется хлоридами Pt(II), которые несут двойную нагрузку: активируют PH₃, образуя фосфиновый комплекс, и совместно с Pt(IV) окисляют фосфин по шестизарядному механизму. Платина(II) непрерывно регенерируется в результате окисления платины(0) платиной(IV). В растворе HCl—HX реакцию (68) ведут частицы ClBr и ClI. Фосфин очень быстро восстанавливает хлориды палладия(II) [138, 140] (таблица):



Реакция PH₃ с комплексами Pd(II) [PdCl₂(PhCN)₂, Pd(AcO)₂, (PPH₃)₂Pd·(OAc)₂] в безводных растворителях (хлороформ, диоксан) приводит к формированию нерастворимых соединений палладия [140]. Во всех выделенных соединениях степень окисления палладия, как показано методом РФЭС, близка к 2+ и имеются связи Pd—Р (показано методом EXAFS), а в растворах над осадком обнаруживается кислота (HCl, HOAc). Это указывает на кислотно-основной характер взаимодействия PH₃ с комплекса-

ми Pd(II) в неводной среде, которое сопровождается гетеролизом связи Р—Н и образованием координированной к палладию фосфидной частицы RH_2 (о чем свидетельствуют спектры ЯМР ^{31}P хлоридного комплекса):

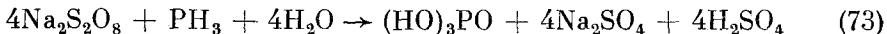
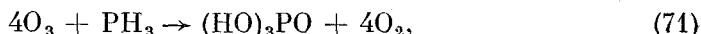
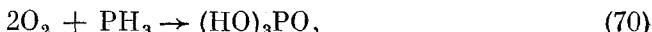


Глубина этого процесса регулируется подбором основности растворителя. После взаимодействия с RH_3 ацетатных комплексов палладия в растворе над осадком обнаруживаются значительные количества уксусного ангирида [140]. Этот факт (вместе с данными о спектрах ЯМР ^{31}P MAS осадка) свидетельствует о наличии в координационной сфере палладия окисленных форм фосфина. Все выделенные после взаимодействия с RH_3 в неводных средах соединения Pd легко гидролизуются в воде с образованием $(\text{HO})_3\text{PO}$ и Pd^0 . Таким образом, окисление координированного фосфина осуществляется путем образования связей между координированным Р и атомами О лигандов. В отличие от кислородных соединений металлов и неметаллов, формирующих внешнесферные комплексы с RH_3 через атом О, комплексы металлов окисляют RH_3 по внутрисферным механизмам.

Как отмечалось, фосфин активируется лишь ионами металлов, способными к двустороннему обменному взаимодействию. Такими свойствами обладают обычно низковалентные формы металлов. Поэтому, как правило, реакции восстановления высоковалентных комплексов металлов фосфином, активируются комплексами металлов в низких валентных состояниях. При двустороннем обменном взаимодействии атом Р фосфина приобретает электронную конфигурацию, подобную конфигурации атома Р в продуктах. Такая активация реагентов существенно снижает энергию активации реакций [143].

X. ОКИСЛЕНИЕ ДИКИСЛОРОДОМ, ОЗОНОМ И ПЕРОКСИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

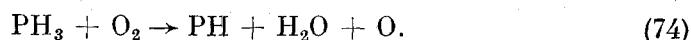
Использование O_2 , O_3 , H_2O_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ для окисления RH_3 является чрезвычайно перспективным направлением, так как продукты реакций безвредны [2—4]. Однако несмотря на высокие редокс-потенциалы перечисленных окислителей, реакции



идут очень медленно [11, 12, 144—146].

Двухэлектронное восстановление дикислорода до пероксида или четырехэлектронное до воды термодинамически очень выгодно, а одноэлектронное восстановление O_2 до O_2^- или HO_2^- идет с поглощением тепла [147]. Перенос же пары электронов на молекулу O_2 невозможен вследствие спинового запрета, так как основное состояние дикислорода — триплетное. Поэтому окисление органических и неорганических веществ дикислородом протекает через последовательные одноэлектронные стадии по радикальным цепным механизмам [147]. Скорость этих процессов лимитируется термодинамической невыгодностью перехода $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^-$. В результате одноэлектронного перехода генерируются радикалы O_2^- и HO_2^- с очень высоким редокс-потенциалом. Некомплементарность и отрицательный потенциал одноэлектронного перехода $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^-$ препятствуют окислению RH_3 при низких концентрациях последнего (10^{-2} — 10^{-1} об. %) и нормальной

температурае [7, 9, 10]. При повышенных температурах и высоких концентрациях RH_3 и O_2 создаются условия для двухэлектронного переноса электронов [9, 10]:



Жесткие условия необходимы для преодоления запрета по спину при редокс-переходах. При повышенных температурах, как отмечалось выше, облегчается $sp^3 \rightarrow sp^3d$ -переход в триплетное состояние, необходимый для снятия запрета по спину. Образующийся по реакции (74) атом О стимулирует взрывное окисление RH_3 [9].

Окисление фосфина в низких концентрациях дикислородом достаточно быстро идет в присутствии CuCl_2 и FeCl_3 [148–151]. Фосфин восстанавливает CuCl_2 и FeCl_3 до CuCl и FeCl_2 соответственно. Под действием O_2 происходит регенерация солей меди и железа в исходное состояние [11]. Добавка иодид- и бромид-ионов ускоряет этап восстановления Cu(II) и Fe(III) фосфином [124], но замедляет этап окисления Cu(I) и Fe(II) кислородом [98]. Хлориды палладия(II) [138] и ртути(II) [152] положительно влияют на первую и не влияют на вторую стадию [134, 135]. Слитные механизмы окисления RH_3 дикислородом в присутствии комплексов металлов не описаны [11]. Высокой активностью обладают системы I^-/C и PdO/C (см. таблицу).

Отмеченная выше относительная инертность H_2O_2 в реакции (73) связана с особыми свойствами граничных орбиталей [153, 154]. Пероксидная связь в H_2O_2 совсем не поляризована, так как большой дипольный момент, вызванный наличием неподеленных пар электронов на атомах кислорода пероксидной группы, компенсируется равномерным распределением заряда и не влияет на дипольный момент связи $\text{O}-\text{O}$ [153]. Дипольный момент молекулы H_2O_2 обусловлен дипольными моментами связи $\text{H}-\text{O}$ и равен 2,2Д [153]. В роли ВЗМО выступает разрыхляющая орбита π^* -типа, а в роли НСМО — антисвязывающая орбита σ^* -типа [153]. Двустороннее взаимодействие H_2O_2 с RH_3 типа $[\sigma + \sigma]$ запрещено по симметрии, а окислительное присоединение H_2O_2 к RH_3 из-за выраженного δ -характера неподеленной пары требует преодоления высокого барьера симметрии. Нуклеофильное замещение OH^- -группы в H_2O_2 фосфином затруднено вследствие малой полярности связи $\text{HO}-\text{OH}$ и фосфина. Реакция несколько ускоряется в сильнокислых средах благодаря протонированию H_2O_2 с образованием полярного H_3O_2^+ [154]. Добавки бромид- и иодид-ионов [144], а также FeCl_3 и CuCl_2 [145] ускоряют реакцию (72). В отличие от дикислорода пероксид водорода в присутствии комплексов металлов окисляет RH_3 по слитному механизму [145, 146].

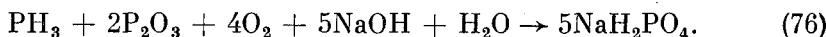
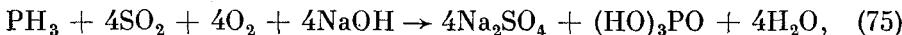
Ионы металлов благодаря комплексообразованию увеличивают полярность H_2O_2 и облегчают взаимодействие RH_3 с атомом О пероксидной связи. Поэтому галогениды Fe(III) и Cu(II) особенно эффективны при низкой кислотности среды, когда нет ионов H_3O_2^+ . Ионы металлов и водорода действуют подобным образом, но эффективность их существенно различается. Для достижения одинакового эффекта требуется более низкая концентрация иона металла, чем иона водорода [144, 145]. Окисление AsH_3 под действием H_2O_2 происходит при более низких концентрациях X^- , CuCl_2 , FeCl_3 , чем окисление RH_3 [146].

Озон является одним из самых энергичных окислителей [155], тем не менее реакция (71) идет очень медленно. Низкая реакционная способность O_3 по отношению к RH_3 [154] обусловлена особым электронным строением озона. Невозбужденному состоянию молекулы O_3 соответствует следующее заполнение молекулярных орбиталей: $(\sigma)^4(\pi)^2(2p)^4(\pi)^2(\sigma)^2$ [36]. Молекула O_3 имеет угловую форму и обладает небольшой полярностью (0,17Д) [36]. Поэтому двусторонние реакции $[\sigma + \sigma]$ запрещены

по симметрии, а односторонние затруднены вследствие очень слабой основности PH_3 ($pK = -14$).

Конфигурация ВЭМО и НСМО озона, как и H_2O_2 , благоприятна для реакций с OH^- , X^- . В щелочной среде O_3 реагирует с OH^- , выделяя радикал OH [155]. Однако несмотря на чрезвычайно высокий редокс-потенциал, радикал OH слабо окисляет PH_3 , так как является одноэлектронным окислителем. Наиболее активным катализатором реакции (71) при $\text{pH} 11-12$ является иодид-ион [146].

Фосфин в присутствии SO_2 или P_2O_3 в щелочной среде подвергается сопряженному окислению дикислородом:



Добавление спиртов несколько снижает скорость реакций (75) и (76), но не прекращает процесс полностью. Оксеноидная реакция (75) начинается с образования пероксомоносерной кислоты:



Затем анион HSO_5^- окисляет PH_3 :



Кислота Каро, в отличие от H_2O_2 и $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, передает фосфину свой кислотный атом. В лимитирующей стадии молекула фосфина сближается с пероксидным кислородом H_2SO_5 по линии связи $\text{O}-\text{O}$; благодаря высокой полярности окислителя [154] происходит перекрывание его заполненной несвязывающей s -орбитали со свободной p_{σ^*} -орбиталью пероксидной связи. Появление электронов на антисвязывающей орбитали приводит к ослаблению и последующему разрыву связи $\text{O}-\text{O}$ [154]. При этом образуется новая связь между атомом Р фосфина и атомом О пероксомонокислоты. Особые свойства H_2SO_5 связаны с наличием у пероксомонокислоты поляризованной пероксидной связи ($0,9\text{\AA}$) с относительно низкой энергией НСМО ($-9,3$ эВ). Протекание реакции (76) обеспечивается мононадфосфорной кислотой H_3PO_5 , которая по полярности пероксидной связи подобна H_2SO_5 [153].

Таким образом, фосфин может подвергаться сопряженному окислению дикислородом в присутствии добавок, вызывающих оксеноидное окисление.

XI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выше проанализированы основные особенности кинетики и механизма большинства описанных в литературе реакций окисления PH_3 и AsH_3 комплексами и кислородными соединениями металлов и неметаллов, катализического и сопряженного окисления дикислородом, озоном и пероксидными соединениями.

В таблице приведены константы скоростей большинства катализических и некатализических низкотемпературных реакций окисления PH_3 и AsH_3 различными окислителями в кислых, нейтральных и щелочных растворах и в газовой фазе. Быстрее всех реагируют с PH_3 и AsH_3 галогены (Cl_2 , Br_2 , I_2) и их производные (HClO , HBrO , HIO , HIO_3 , HIO_4 , HBrO_3), кислородные соединения азота (NO_2), серы, селена, теллура (H_2SO_4 , H_2SeO_3 , H_2TeO_3) и переходных металлов (KMnO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HVO_3), комплексы d -металлов (AuCl_3 , AuBr_3 , AuCl_2I , AuCl_2Br , CuCl_2 , CuBr_2 , CuClBr , CuClI , CuBrI , H_2PtCl_6 , H_2PtBr_6 , Na_2PdCl_4 , FeCl_2I , FeBr_2I , CeCl_3I). Наиболее эффективными катализаторами реакций окисления PH_3 и AsH_3

Кинетические параметры реакций окисления PH₃ и AsH₃ комплексами металлов, свободным и связанным кислородом при 298 К и 10⁻²–10² Па

Реакция	Катализатор	Константа скорости	Ссылки
$\text{PH}_3 + 3\text{Cu}(\text{OAc})_2 + 3\text{NaOH} \rightarrow 3\text{Cu} + (\text{NaO})_2\text{HPO} + \text{NaOAc} + 5\text{HOAc}$	$\text{CuOAc}-\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ $\text{En}-\text{CuOAc}-\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ $\text{NH}_4\text{OH}-\text{CuOAc}-\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ $\text{NaOH}-\text{CuOAc}-\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ $\text{CuCl}-\text{PhCN}$ $\text{CuCl}-\text{MeCN}$ $\text{CuCl}-\text{Py}$ $\text{CuCl}-\text{R}_2\text{HN}$ $\text{CuCl}-\text{R}_3\text{N}$ $\text{CuCl}-\text{NH}_3\text{OH}$ PtCl_2-ROH PtBr_2-ROH PtI_2-ROH	$k_3=2,5 \cdot 10^1$ $k_3=8,5 \cdot 10^2$ $k_3=2,1 \cdot 10^2$ $k_3=6,2 \cdot 10^4$ $k_3=4,2 \cdot 10^2$ $k_3=6,2 \cdot 10^2$ $k_3=2,8 \cdot 10^2$ $k_3=4,5 \cdot 10^2$ $k_3=3,2 \cdot 10^2$ $k_3=1,2 \cdot 10^{-1}$ $k_3=3,2 \cdot 10^2$ $k_3=8,2 \cdot 10^2$ $k_3=2,5 \cdot 10^3$	[166–169]
$\text{PH}_3 + 3\text{CuCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Cu} + (\text{HO})_2\text{HPO} + 6\text{HCl}$			[166–169]
$\text{PH}_3 + 1,5\text{Na}_2\text{PtCl}_6 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1,5\text{Pt} + (\text{HO})_2\text{HPO} + 3\text{NaCl} + 6\text{HCl}$			[170]
$\text{PH}_3 + 2\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_2 + (\text{OH})_2\text{HPO} + 2\text{KOH}$ $\text{AsH}_3 + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{As} + \text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{PH}_3 + 3\text{NaClO} \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + 3\text{NaCl}$ $\text{PH}_3 + 4\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{HO})_3\text{PO} + 8\text{HCl}$ $\text{PH}_3 + 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + 6\text{HBr}$ $\text{PH}_3 + 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{HO})_2\text{H}_2\text{PO} + 4\text{HI}$ $\text{PH}_3 + 4\text{HClO} \rightarrow (\text{HO})_3\text{PO} + 4\text{HCl}$ $\text{PH}_3 + 3\text{HBrO} \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + 3\text{HBr}$ $\text{PH}_3 + 2\text{HIO} \rightarrow (\text{HO})_2\text{H}_2\text{PO} + 2\text{HI}$ $\text{AsH}_3 + 3\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HAsO}_2 + 6\text{HCl}$ $\text{AsH}_3 + 3\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HAsO}_2 + 6\text{HBr}$ $\text{AsH}_3 + 1,5\text{I}_2 \rightarrow \text{As} + 3\text{HI}$ $\text{AsH}_3 + 3\text{HClO} \rightarrow \text{HAsO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{HCl}$ $\text{AsH}_3 + 3\text{HBrO} \rightarrow \text{HAsO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{HBr}$ $\text{AsH}_3 + 1,5\text{HIO} \rightarrow \text{As} + 1,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{HI}$ $\text{PH}_3 + 2\text{NaClO} \rightarrow (\text{HO})_2\text{H}_2\text{PO} + 2\text{NaCl}$ $\text{PH}_3 + 3\text{NaClO} \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + 3\text{NaCl}$ $\text{AsH}_3 + 1,5\text{NaClO} \rightarrow \text{As} + 1,5\text{NaCl} + 1,5\text{H}_2\text{O}$ $\text{AsH}_3 + 3\text{NaClO} \rightarrow \text{HAsO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{NaCl}$ $\text{PH}_3 + 2\text{NaIO} \rightarrow (\text{HO})_2\text{H}_2\text{PO} + 2\text{NaI}$ $\text{PH}_3 + 3\text{NaBrO} \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + 3\text{NaBr}$	$k_2=4,5 \cdot 10^4$ $k_2=6,5 \cdot 10^4$ $k_3=2,5 \cdot 10^7$ $k_2=1,3 \cdot 10^6$ $k_2=1,4 \cdot 10^5$ $k_2=9,8 \cdot 10^4$ $k_2=5,1 \cdot 10^4$ $k_2=3,1 \cdot 10^4$ $k_2=4,0 \cdot 10^3$ $k_2=9,8 \cdot 10^6$ $k_2=1,2 \cdot 10^6$ $k_2=4,8 \cdot 10^5$ $k_2=5,8 \cdot 10^5$ $k_2=2,8 \cdot 10^5$ $k_2=3,4 \cdot 10^4$ $k_4=5,5 \cdot 10^{18}$ $k_4=4,5 \cdot 10^{15}$ $k_4=4,5 \cdot 10^{14}$ $k_4=8,3 \cdot 10^{15}$ $k_3=4,0 \cdot 10^{13}$ $k_3=2,10 \cdot 10^{12}$	[82–85, 94] [160] [11, 12, 65, 66] [11, 12, 65, 66] [70] [70] [70] [70] [70] [70] [70] [11, 12, 65, 66] [11, 12, 65, 66] [11, 12, 65, 66] [11, 12, 65, 66]	

Продолжение

Реакция	Катализатор	Константа скорости	Ссылки
$\text{PH}_3 + 3\text{NaClO} \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + 3\text{NaCl}$	HClO_4 ($< 10^{-6}$ моль/л)	$k_3 = 2,5 \cdot 10^{11}$	[11, 12, 65, 66]
$\text{PH}_3 + \text{NaIO}_3 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + \text{NaI}$	$\text{KBr}-\text{HClO}_4$ ($< 10^{-6}$ моль/л)	$k_4 = 7,5 \cdot 10^{15}$	[11, 12, 71–81]
$\text{PH}_3 + \text{NaIO}_4 \rightarrow (\text{HO})_3\text{PO} + \text{NaI}$	HClO_4-KBr	$k_4 = 7,2 \cdot 10^7$	[11, 12, 71–81]
$\text{PH}_3 + \text{NaBrO}_3 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + \text{NaBr}$	HClO_4	$k_3 = 6,7 \cdot 10^4$	[71–81]
$\text{PH}_3 + \text{NaClO}_3 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + \text{NaCl}$	HClO_4	$k_3 = 1,2 \cdot 10^4$	[71–81]
$\text{PH}_3 + \text{NaIO}_4 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + \text{NaI}$	HClO_4	$k_3 = 2,7 \cdot 10^3$	[71–81]
$\text{PH}_3 + \text{NaIO}_3 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + \text{NaCl}$	HClO_4-KBr	$k_4 = 9,2 \cdot 10^7$	
$\text{PH}_3 + \text{NaIO}_3 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + \text{NaCl}$	$\text{HClO}_4-\text{KBr}-\text{K}_2\text{MoO}_4$	$k_5 = 3,5 \cdot 10^{13}$	
$\text{PH}_3 + \text{NaIO}_3 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + \text{NaCl}$	HClO_4	$k_3 = 1,2 \cdot 10^2$	[71–81]
$\text{PH}_3 + \text{NaIO}_4 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + \text{NaI}$	$\text{HClO}_4-\text{LiCl}$	$k_4 = 2,1 \cdot 10^4$	[71–81]
$\text{PH}_3 + \text{NaIO}_4 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + \text{NaI}$	HClO_4-KI	$k_4 = 2,2 \cdot 10^8$	[71–81]
$\text{PH}_3 + \text{NaIO}_3 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + \text{NaI}$	$\text{HClO}_4-\text{KI}-\text{K}_2\text{MoO}_4$ ($< 10^{-5}$ моль/л)	$k_5 = 2,5 \cdot 10^{17}$	
$\text{PH}_3 + \text{NaIO}_3 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + \text{NaI}$	$\text{HClO}_4-\text{KI}-\text{LiWO}_4$ ($< 10^{-5}$ моль/л)	$k_5 = 3,6 \cdot 10^{17}$	
$\text{PH}_3 + \text{NaIO}_3 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + \text{NaI}$	HClO_4-KI	$k_4 = 4,5 \cdot 10^9$	[71–81]
$\text{PH}_3 + \text{NaIO}_3 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + \text{NaI}$	$\text{HClO}_4-\text{KI}-\text{LiWO}_4$ ($< 10^{-5}$ моль/л)	$k_5 = 4,2 \cdot 10^{17}$	
$\text{PH}_3 + 8\text{HNO}_3 \rightarrow (\text{HO})_3\text{PO} + 8\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4	$k_3 = 2,0 \cdot 10^{-2}$	[11, 12, 82–86]
$\text{PH}_3 + \frac{8}{3}\text{HNO}_3 \rightarrow (\text{HO})_3\text{PO} + \frac{8}{3}\text{NO} + \frac{4}{3}\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HNO}_2$	$k_4 = 2,1 \cdot 10^3$	[11, 12, 82–86]
$\text{PH}_3 + 1,5\text{HNO}_3 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + 0,75\text{N}_2\text{O} + 0,75\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HNO}_2-\text{AgNO}_3$	$k_5 = 6,3 \cdot 10^8$	[11, 12, 82–86]
$\text{PH}_3 + 6\text{NO} \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + 3\text{N}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HNO}_2-\text{HgCl}_2$	$k_5 = 2,3 \cdot 10^5$	
$\text{PH}_3 + 6\text{HNO}_2 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + 6\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HNO}_2-\text{KI}$	$k_5 = 3,2 \cdot 10^7$	
$\text{PH}_3 + 6\text{HNO}_2 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + 6\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HNO}_2-\text{LiBr}$	$k_5 = 8,5 \cdot 10^5$	
$\text{PH}_3 + 6\text{HNO}_2 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + 6\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HNO}_2-\text{LiCl}$	$k_5 = 6,7 \cdot 10^3$	
$\text{PH}_3 + 6\text{HNO}_2 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + 6\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4	$k_3 = 2,2 \cdot 10$	[11, 12, 82–86]
$\text{PH}_3 + 6\text{HNO}_2 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + 6\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4-\text{LiCl}$	$k_4 = 2,1 \cdot 10^2$	
$\text{PH}_3 + 6\text{HNO}_2 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + 6\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4-\text{LiBr}$	$k_4 = 1,1 \cdot 10^4$	
$\text{PH}_3 + 6\text{HNO}_2 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + 6\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4-\text{KI}$	$k_4 = 3,4 \cdot 10^6$	
$\text{PH}_3 + 6\text{HNO}_2 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + 6\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4	$k_3 = 8,5 \cdot 10^2$	[11, 12, 82–86]
$\text{PH}_3 + 6\text{HNO}_2 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + 6\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4-\text{LiCl}$	$k_4 = 6,7 \cdot 10^3$	
$\text{PH}_3 + 6\text{HNO}_2 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + 6\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4-\text{LiBr}$	$k_4 = 8,5 \cdot 10^5$	
$\text{PH}_3 + 6\text{HNO}_2 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + 6\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4-\text{KI}$	$k_4 = 2,3 \cdot 10^7$	

Реакция	Катализатор	Константа скорости	Ссылки
$\text{H}_3\text{NO}_2 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + 1,5\text{N}_2\text{O} + 4,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{As} + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	$k_4 = 4,8 \cdot 10^6$ $k_4 = 6,5 \cdot 10^5$	[11, 12, 82–86] [11, 12, 82–86]
$\text{H}_3\text{NO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{As} + \text{HNO}_2 + \text{HNO}_2 + \text{AgNO}_3$		$k_3 = 8,5 \cdot 10^6$ $k_3 = 6,5 \cdot 10^2$	[2, 3]
$\text{H}_3\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{SO}_2 + (\text{HO})_2\text{HPO} + 3\text{H}_2\text{O}$		$k_4 = 6,5 \cdot 10^5$	[82–85, 88]
$\text{H}_3\text{SeO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Se} + (\text{HO})_3\text{PO} + 2\text{H}_2\text{O}$		$k_3 = 2,5 \cdot 10^5$ $k_4 = 8,2 \cdot 10^5$	
$\text{H}_3 + 2\text{H}_2\text{TeO}_3 \rightarrow 2\text{Te} + (\text{HO})_3\text{PO} + 2\text{H}_2\text{O}$		$k_4 = 3,2 \cdot 10^6$ $k_4 = 9,4 \cdot 10^4$	[82–85, 88]
$\text{PH}_3 + \frac{4}{3}\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \frac{16}{3}\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{HO})_3\text{PO} + \frac{4}{3}\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \frac{4}{3}\text{Na}_2\text{SO}_4 + \frac{16}{3}\text{H}_2\text{O}$		$k_4 = 2,2 \cdot 10^5$ $k_4 = 1,4 \cdot 10^5$	[82–85, 88]
$\text{PH}_3 + \frac{4}{6}\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$		$k_4 = 1,8 \cdot 10^7$	
$\text{PH}_3 + \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{As} + \text{Cr}(\text{HSO}_4)_3 + 2\text{NaHSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$		$k_3 = 1,3 \cdot 10^4$ $k_5 = 2,4 \cdot 10^6$ $k_5 = 5,6 \cdot 10^7$ $k_5 = 6,8 \cdot 10^7$	[14, 12] [89–91]
$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CuCl}_2 - \text{LiCl}$	$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4 - \text{LiBr}$	$k_4 = 3,3 \cdot 10^6$	
$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{LiBr}$	$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{LiBr}$	$k_4 = 4,6 \cdot 10^8$	[89–91]
$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{LiCl}$	$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CuCl}_2 - \text{LiCl}$	$k_4 = 4,5 \cdot 10^6$ $k_5 = 3,5 \cdot 10^7$ $k_5 = 4,5 \cdot 10^8$	[89–91]
$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4 - \text{LiBr}$	$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{LiBr}$	$k_5 = 8,9 \cdot 10^8$	[89–91]
$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{LiBr}$	$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{KI}$	$k_4 = 9,4 \cdot 10^8$ $k_4 = 8,2 \cdot 10^8$	
$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{KI}$	H_2SO_4	$k_3 = 6,5 \cdot 10^4$	
$\text{PH}_3 + \frac{8}{3}\text{KMnO}_4 + \frac{4}{3}\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \frac{8}{3}\text{MnO}_2 + (\text{HO})_3\text{PO} + \frac{4}{3}\text{K}_2\text{SO}_4 + \frac{4}{3}\text{H}_2\text{O}$		$k_3 = 1,2 \cdot 10^{12}$	[82–85]
$\text{PH}_3 + \frac{6}{5}\text{KMnO}_4 + \frac{6}{5}\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnO}_2 + \text{HAsO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$		$k_3 = 5,4 \cdot 10^{12}$	[94]
$\text{PH}_3 + \frac{4}{5}\text{KMnO}_4 + \frac{4}{5}\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \frac{4}{5}\text{MnSO}_4 + (\text{HO})_2\text{HPO} + \frac{3}{5}\text{K}_2\text{SO}_4 + \frac{9}{5}\text{H}_2\text{O}$		$k_4 = 3,2 \cdot 10^{13}$	[94]
$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{KI}$		$k_4 = 2,1 \cdot 10^{14}$	[94]

Продолжение

Реакция	Катализатор	Константа скорости	Ссылки
$\text{AsH}_3 + \frac{3}{5} \text{KMnO}_4 + \frac{4,5}{5} \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \frac{1,5}{5} \text{K}_2\text{SO}_4 + \frac{3}{5} \text{MnSO}_4 + \frac{5}{12} \text{H}_2\text{O} + \text{As}$	$\text{H}_2\text{SO}_4-\text{LiBr}$	$k_4=8,4 \cdot 10^{13}$	[94]
$\text{PH}_3 + 8\text{NH}_4\text{VO}_3 + 12\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{HO})_3\text{PO} + 8\text{VOSO}_4 + 4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4-\text{KI}$	$k_4=7,9 \cdot 10^{14}$	
$\text{PH}_3 + 8\text{FeCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{FeCl}_2 + (\text{HO})_3\text{PO} + 8\text{HCl}$	H_2SO_4	$k_3=5,0 \cdot 10^5$	[95]
$\text{PH}_3 + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{FeSO}_4 + (\text{HO})_2\text{HPO} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4-\text{LiBr}$	$k_4=8,2 \cdot 10^6$	
$\text{PH}_3 + 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{FeSO}_4 + (\text{HO})_2\text{HPO} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4-\text{KI}$	$k_4=3,0 \cdot 10^9$	
$\text{PH}_3 + 6\text{FeX}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{FeX}_2 + (\text{HO})_2\text{HPO} + 6\text{HX}$	HCl	$k_3=1,2 \cdot 10$	[102-104]
$\text{AsH}_3 + 3\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{As} + 3\text{FeCl}_2 + 3\text{HCl}$	Ag_2SO_4	$k_3=3,2 \cdot 10^7$	[105-107]
$\text{PH}_3 + 8\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{HO})_3\text{PO} + 4\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4-\text{KI}$	$k_4=1,2 \cdot 10^8$	[105-107]
$\text{PH}_3 + 3\text{CuSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{HO})_2\text{HPO}$	$\text{HCl}-\text{KI}$	$k_4=2,3 \cdot 10^5$	[105-107]
$\text{PH}_3 + 8\text{CuCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{CuCl} + 8\text{HCl} + (\text{HO})_3\text{PO}$	$\text{HBr}-\text{KI}$	$k_4=4,2 \cdot 10^6$	
$\text{PH}_3 + 6\text{CuCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{CuCl} + 6\text{HCl} + (\text{HO})_2\text{HPO}$	HCl	$k_3=2,6 \cdot 10^3$	[105-107]
$\text{PH}_3 + 4\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CuCl} + 4\text{HCl} + (\text{HO})_2\text{HPO}$	$\text{HCl}-\text{KI}$	$k_4=4,6 \cdot 10^5$	
$\text{AsH}_3 + 3\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{As} + 3\text{CuCl} + 3\text{HCl}$	$\text{HCl}-\text{LiCl}$	$k_4=2,4 \cdot 10^3$	[108, 109]
$\text{PH}_3 + \frac{8}{3} \text{AuCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{8}{3} \text{Au} + 8\text{HCl} + (\text{HO})_3\text{PO}$	$\text{HCl}-\text{LiBr}$	$k_4=4,2 \cdot 10^5$	
$\text{H}_3 + 1,5 \text{Na}_2\text{PtCl}_6 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1,5\text{Pt} + (\text{HO})_2\text{HPO} + 3\text{NaCl} + 6\text{HCl}$	$\text{HCl}-\text{KI}$	$k_4=3,4 \cdot 10^7$	
$\text{H}_3 + 4\text{PdCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pd} + (\text{HO})_3\text{PO} + 8\text{HCl}$	Cu_2SO_4	$k_3=1,2 \cdot 10^{-1}$	[113-115]
$\text{H}_3 + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow (\text{HO})_3\text{PO} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{HCl}-\text{CuCl}-\text{LiCl}$	$k_5=2,5 \cdot 10^2$	[134-138]
	$\text{HCl}-\text{CuCl}-\text{PdCl}_2$	$k_5=3,4 \cdot 10^9$	
	$\text{HCl}-\text{CuCl}-\text{HgCl}_2$	$k_5=8,6 \cdot 10^9$	
	$\text{HCl}-\text{CuCl}-\text{LiBr}$	$k_5=3,3 \cdot 10^5$	[157-159]
	$\text{HCl}-\text{CuCl}-\text{KI}$	$k_5=5,8 \cdot 10^9$	[120-126]
	$\text{HCl}-\text{CuCl}-\text{LiCl}$	$k_5=3,2 \cdot 10^4$	[111, 112,
	$\text{HCl}-\text{CuCl}-\text{LiBr}$	$k_5=5,4 \cdot 10^8$	120-126, 161]
	$\text{HCl}-\text{CuCl}-\text{KI}$	$k_5=6,2 \cdot 10^{12}$	
	$\text{HCl}-\text{AuCl}-\text{LiCl}$	$k_5=8,2 \cdot 10^9$	[141]
	$\text{HCl}-\text{AuCl}-\text{LiBr}$	$k_5=7,8 \cdot 10^{11}$	
	$\text{HCl}-\text{AuCl}-\text{KI}$	$k_5=6,8 \cdot 10^{12}$	
	$\text{HCl}-\text{PtCl}_2-\text{KI}$	$k_5=5,6 \cdot 10^{11}$	[142]
	$\text{HCl}-\text{PtCl}_2-\text{LiBr}$	$k_5=6,4 \cdot 10^9$	
	$\text{HCl}-\text{PtCl}_2-\text{LiCl}$	$k_5=4,2 \cdot 10^7$	
	$\text{HCl}-\text{PtCl}_2-\text{LiCl}$	$k_5=4,5 \cdot 10^8$	[138-140]
	$\text{HCl}-\text{HBr}$	$k_4=2,6 \cdot 10^4$	[144-146]
	$\text{HCl}-\text{HI}$	$k_4=1,5 \cdot 10^6$	
	$\text{HCl}-\text{CuBr}_2$	$k_4=8,4 \cdot 10^5$	
	$\text{HCl}-\text{FeBr}_3$	$k_4=5,2 \cdot 10^5$	

Продолжение

Реакция	Катализатор	Константа скорости	Ссылки
$\text{AsH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HAsO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	HCl-LiCl HCl-LiBr HCl-FeBr ₃ HCl-FeCl ₃ HCl-KI H ₂ SO ₄ -KI HClO ₄ -KI HClO ₄ -LiBr KI-C PdO-C CuCl ₂ -PdCl ₂ -C CuCl ₂ -HgCl ₂ -C KI-C CuCl-LiCl CuCl-LiCl PtCl ₂ PtBr ₂ PtI ₂ CuCl CuOAc CuOAc CuOAc CuOAc Py CuOAc	$k_4 = 3,2 \cdot 10^5$ $k_4 = 4,8 \cdot 10^6$ $k_4 = 1,5 \cdot 10^8$ $k_4 = 2,2 \cdot 10^6$ $k_4 = 7,8 \cdot 10^8$ $k_4 = 3,2 \cdot 10^8$ $k_4 = 1,2 \cdot 10^8$ $k_4 = 6,2 \cdot 10^6$ $k_1 = 2,3$ $k_1 = 4,8$ $k_1 = 1,2 \cdot 10$ $k_1 = 2,6 \cdot 10$ $k_1 = 4,5$ $k_3 = 2,4 \cdot 10^3$ $k_3 = 1,2 \cdot 10^3$ $k_3 = 4,3 \cdot 10^2$ $k_3 = 4,2 \cdot 10^3$ $k_3 = 4,6 \cdot 10^3$ $k_3 = 9,2 \cdot 10^3$ $k_3 = 4,8 \cdot 10^2$ $k_3 = 5,6 \cdot 10^2$ $k_3 = 6,2 \cdot 10^2$ $k_3 = 8,2 \cdot 10^2$ $k_3 = 1,5 \cdot 10^3$ $k_3 = 6,8 \cdot 10^2$ $k_2 = 2,8 \cdot 10$	[146] [146] [146] [146] [146] [146] [146] [162-165] [163] [166-172] [173] [170] [166-171] [166-171] [166-171] [166-171] [166-171] [166-171] [166-171] [173] [170]
$\text{AsH}_3 + 1,5\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$			
$\text{AsH}_3 + 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HAsO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$			
$\text{PH}_3 + 4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{HO})_3\text{PO} + 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$			
$\text{PH}_3 + 1,5\text{O}_2 \rightarrow (\text{HO})_2\text{HPO}$			
$\text{AsH}_3 + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{HAsO}_2 + \text{H}_2\text{O}$			
$\text{Ph}_3 + 8\text{CuCl}_2 + 4\text{ROH} \rightarrow (\text{RO})_3\text{PO} + \text{RCl} + 8\text{CuCl} + 7\text{HCl}$			
$\text{Ph}_3 + 6\text{CuCl}_2 + 3\text{R}'\text{OH} \rightarrow (\text{R}'\text{O})_2\text{HPO} + 6\text{CuCl} + \text{R}'\text{Cl} + 5\text{HCl}$			
$\text{Ph}_3 + 3\text{Na}_2\text{PtCl}_6 + 3\text{ROH} \rightarrow 3\text{Na}_2\text{PtCl}_4 + (\text{RO})_3\text{P} + 6\text{HCl}$			
$\text{Ph}_3 + 6\text{CuCl}_2 + 3\text{R}_2\text{HN} \rightarrow 6\text{CuCl} + (\text{R}_2\text{N})_3\text{P} + 6\text{HCl}$			
$\text{Ph}_3 + 3\text{CH}_3\text{CN} + 6\text{Cu}(\text{OAc})_2 \rightarrow 6\text{CuOAc} + 6\text{HOAc} + (\text{CNCH}_2)_3\text{P}$			
$\text{Ph}_3 + 3(\text{EtCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N} + 18\text{Cu}(\text{OAc})_2 \rightarrow 18\text{CuOAc} + 18\text{HOAc} + [(\text{Et}-\text{CH}=\text{CH})_2(\text{PrCH})\text{N}]_3\text{P}$			
$\text{Ph}_3 + 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 6\text{Cu}(\text{OAc})_2 \rightarrow 6\text{CuOAc} + 6\text{HOAc} + (\text{o-C}_5\text{H}_4\text{N})_3\text{P}$			
$\text{Ph}_3 + 3\text{C}_6\text{H}_5\text{CN} + 6\text{Cu}(\text{OAc})_2 \rightarrow 6\text{CuOAc} + 6\text{HOAc} + (\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CN})_3\text{P}$			
$\text{Ph}_3 + 3\text{C}_6\text{H}_6 + 6\text{Cu}(\text{OAc})_2 \rightarrow 6\text{CuOAc} + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$			
$\text{Ph}_3 + 3\text{Cu}(\text{OAc})_2 + 3\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH} \rightarrow [\text{HO}(\text{CH}_2)_{n+1}]_3\text{P} + 3\text{Cu} + 6\text{AcOH}$			
$\text{Ph}_3 + 3\text{Na}_2\text{PtCl}_4 + 3\text{RCH}_2\text{OH} \rightarrow (\text{HOCHR})_3\text{P} + 3\text{Pt} + 6\text{NaCl} + 6\text{HCl}$			

разными окислителями являются иодиды щелочных металлов и галогениды меди(II).

Каталитическую активность катализаторов, панесенных на уголь (С), в реакциях окисления PH_3 и AsH_3 кислородом характеризуют константы скорости первого порядка (k_1 , мин^{-1}). Реакционную способность веществ, окисляющих PH_3 и AsH_3 без катализаторов, характеризуют константы скорости второго порядка

$$k_2 = W/[\text{Ox}] [\text{Red}], \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{мин}),$$

где W — скорость реакций, моль/(л·мин); $[\text{Ox}]$, $[\text{Red}]$ — концентрации окислителя и восстановителя в жидкой фазе, моль/л.

Каталитическую активность ионов водорода и комплексов металлов характеризуют константы скорости третьего порядка

$$k_3 = W/[\text{Ox}] [\text{Red}] [\text{H}^+], \text{ л}^2/(\text{моль}^2\cdot\text{мин}),$$

$$k_3 = W/[\text{Ox}] [\text{Red}] [\text{M}^{n+}], \text{ л}^2/(\text{моль}^2\cdot\text{мин})$$

где $[\text{H}^+]$, $[\text{M}^{n+}]$ — концентрации ионов водорода и металла, моль/л.

Каталитическая активность двухкомпонентных смешанных систем, содержащих ионы H^+ и X^- ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$), характеризуют константы скорости четвертого порядка

$$k_4 = W/[\text{Ox}] [\text{Red}] [\text{H}^+] [\text{X}^-], \text{ л}^3/(\text{моль}^3\cdot\text{мин})$$

где $[\text{X}^-]$ — концентрация ионов X^- , моль/л.

Каталитическую активность трехкомпонентных смешанных систем, включающих ионы H^+ , X^- и M^{n+} , характеризуют константы скорости пятого порядка

$$k_5 = W/[\text{Ox}] [\text{Red}] [\text{H}^+] [\text{X}^-] [\text{M}^{n+}], \text{ л}^4/(\text{моль}^4\cdot\text{мин})$$

Константы скорости измерены с относительной ошибкой, равной $\pm 10\%$. Катализаторы на основе ионов d -металлов в высших степенях окисления [W(VII) , Mo(VII)], подобно ионам водорода, ведут процесс по слитному (ассоциативному) механизму. Они активируют окислители посредством координации, повышающей их редокс-потенциал и полярность.

Ионы d -металлов в промежуточной степени окисления [Cu(II) , Pd(II) , Ag(I)] и галогениды щелочных металлов осуществляют реакцию по раздельному (окислительно-восстановительному) механизму. Арсин и фосфин восстанавливают галогены и ионы металлов до галогенид-ионов и металлов, а окислители регенерируют исходное состояние окисления ионов металлов и галогенов.

Комплексы d -металлов в низших степенях окисления [Hg(II) , Cu(I)] активируют фосфин и арсин посредством координации. Благодаря близко расположенным d - и s -орбиталям и склонности к двустороннему обменному взаимодействию они стимулируют sp^3 — sp^3d -гибридизацию Р-атома PH_3 .

Кислородные соединения высоковалентных ионов металлов и неметаллов окисляют фосфин по внешнесферному механизму, причем атом кислорода выступает в качестве мостика, а комплексы металлов в промежуточной валентности окисляют фосфин по внутрисферному механизму.

Галогенид-ионы в отличие от комплексов металлов плохо координируются с неполярными окислителями. Поэтому галогениды щелочных металлов проявляют высокую каталитическую активность лишь в присутствии протонных кислот или ионов металлов, усиливающих электрофильную способность окислителей.

Для снижения кислотности среды часто применяются смешанные системы, содержащие одновременно протонную и аprotонную кислоты. Так, отрицательно заряженные окислители, находящиеся в форме анионов,

окисляют PH_3 и AsH_3 при совместном действии ионов водорода, металлов и галогенов. В трехкомпонентной системе при помощи ионов H^+ и M^{n+} удается в слабокислой среде обеспечить положительный эффективный заряд на окислителе, необходимый для проявления каталитических свойств галогенид-ионов.

В нейтральных и щелочных растворах высокой реакционной способностью по отношению к PH_3 характеризуются комплексы *d*-металлов промежуточной валентности, растворимые в таких средах. Растворимость ионов металлов при высоких рН резко увеличивает аммиак, амины, многоатомные спирты, оксикислоты. В щелочном растворе повышенная скорость окисления PH_3 комплексами металлов достигается благодаря совместному действию гидроксид-ионов и ионов металлов, генерирующих фосфид-ион, являющийся более сильным восстановителем, чем PH_3 . В щелочных системах восстановленные комплексы металлов легко регенерируются кислородом. Поэтому комплексы металлов в щелочной среде являются высокоактивными катализаторами окисления PH_3 кислородом.

Фосфид-ион генерируется не только в щелочном растворе, но и в нейтральной среде под воздействием комплексов металлов, содержащих «жесткие» лиганды (AcO^- , SO_4^{2-} , Py , R_3N). Такие лиганды вызывают внутрисферное кислотно-основное разложение фосфиновых комплексов металлов с образованием фосфидов металлов. Кислотно-основное направление превалирует из-за укрепления связей между металлом и Р-атомом PH_3 и между атомами Н фосфина и «жесткими» лигандами. В этих комплексах PH_3 превращается в фосфид-ион и приобретает нуклеофильную реакционную способность. В присутствии «мягких» лигандов (Cl^- , Br^-) фосфин становится электрофилом благодаря появлению положительного эффективного заряда на атоме Р и активно реагирует с нуклеофилами координационной сферы. Поэтому путем варьирования природы лигандов можно вызвать либо нуклеофильную, либо электрофильную реакционную способность координированного фосфина.

В присутствии ионов Cl^- , Br^- , I^- в водных растворах PH_3 реагирует с координированными молекулами H_2O с образованием продуктов окислительного гидроксилирования фосфина ($\text{HO})_3\text{PO}$, $(\text{HO})_2\text{HPO}$, $(\text{HO})\text{H}_2\text{PO}$. В неводных растворах солей металлов идут селективно и быстро неизвестные ранее реакции О-, N-, C-фосфорилирования органических соединений. В спиртовых растворах галогенидов Cu(II), Pt(IV), Fe(III) фосфин взаимодействует с внутрисферными молекулами ROH ($\text{R} = \text{Me}$, Et , Pr , *изо*- Pr , Bu , *изо*- Bu , Am , *изо*- Am , Oct) с образованием продуктов окислительного алcoxилирования фосфина — триалкилфосфатов $[(\text{RO})_3\text{PO}]$ и диалкилфосфитов $[(\text{RO})_2\text{HPO}]$. В растворах CuCl_2 или $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ в первичных или вторичных аминах (RH_2N , R_2HN) формируются продукты окислительного аминирования фосфина — триамидофосфиты $[(\text{R}_2\text{N})_3\text{P}]$ и $[(\text{RHN})_3\text{P}]$. В спиртовых растворах PtX_2 и $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ получаются продукты окислительного оксиалкилирования фосфина — *tris*-(α -оксиалкил)-фосфин (HOCRH_3P) и *tris*-(α -оксиалкил)фосфин $[\text{HO}(\text{CH}_2)_n]_3\text{P}$. В растворах $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ в ацетонитриле (MeCN) и бензонитриле (PhCN) образуются продукты окислительного цианметилирования — трицианметилфосфин ($\text{CNC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ и цианарилирования — *tris*-(*o*-цианарил)фосфин (*o*- $\text{CNC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$. В пиридиновых растворах CuCl_2 или $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ синтезируется продукт окислительного С-фосфорилирования пиридина фосфином — *tris*-(*o*-пиридили)фосфин (*o*- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3\text{P}$.

В смешанных неводных растворах солей меди(II), в отличие отmono-компонентных растворов, получается смесь продуктов. Так, в растворе $\text{C}_6\text{H}_6-\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ в присутствии CuCl_2 или $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ выделяются продукты окислительного С-фосфорилирования бензола Ph_3P и пиридина (*o*- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3\text{P}$.

Процессы окислительного O-, N-, C-фосфорилирования органических соединений фосфином в растворах CuCl₂, Cu(OAc)₂, как и другие реакции PH₃, ускоряются ионами Cu(I). Выход продуктов окислительного O-, N- и C-фосфорилирования фосфином резко снижается при добавлении H₂O (>5%), так как растет выход неорганических фосфатов.

В процессах O-, N- и C-фосфорилирования фосфином ионы Cu(II) восстанавливаются до ионов Cu(I) или Cu(0). Последние легко регенерируются кислородом. Раствор, содержащий после регенерации CuCl₂ или Cu(OAc)₂, может быть использован вторично для поглощения PH₃. Соли меди отделяются от продуктов окислительного фосфорилирования фосфином вакуумной перегонкой и могут быть применены повторно.

Новые реакции окислительного O-, N- и C-фосфорилирования значительно проще известных ранее. В этих реакциях участвуют либо металлические органические соединения и галогениды фосфора, либо фосфиры щелочных металлов и галогенпроизводные органических соединений [175, 176].

Благодаря высокой скорости новых реакций окислительного O-, N-, C-фосфорилирования для них в качестве сырья могут быть использованы газы с низким содержанием PH₃ (<1,0%), например отходящие газы фосфорных и гипофосфитных заводов [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Тарат Э. Я., Воробьев О. Г., Балабеков О. С. Очистка газов в производстве фосфора и фосфорных удобрений. Л.: Химия, 1979. 208 с.
2. Стрижевский И. И. Техника безопасности при производстве ацетилена. М.: Химия, 1978. 248 с.
3. Миллер С. А. Ацетилен, его свойства, получение и применение. Л.: Химия, 1969. 678 с.
4. Коверя В. М., Монин В. Я., Беляков В. П. Способы очистки печного газа от фосфора и фосфина. М.: НИИТЭХИМ, 1986. 43 с.
5. Черногоренко В. Б. // Новое в получении и применении фосфидов и фосфорсодержащих сплавов. Алма-Ата: Наука, 1988. Т. 1. С. 5.
6. Жигач А. Ф., Стасиневич Д. С. Химия гидридов. Л.: Химия, 1969. 675 с.
7. Рахимов А. И. Синтез фосфорорганических соединений. Гомологические реакции. М.: Наука, 1985. 230 с.
8. Ерастов О. А., Никонов Г. Е. Функционально-замещенные фосфины и их производные. М.: Наука, 1986. 306 с.
9. Ван Веэр Дж. Р. Фосфор и его соединения. М.: Изд-во иностр. лит. 1962. 672 с.
10. Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. М.: Мир, 1967. 355 с.
11. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А. Катализ лигандами окислительно-восстановительных реакций в водных растворах. Алма-Ата: Наука, 1972. 337 с.
12. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А. Ракитская Т. Л. Протонно-апротонный катализ в растворах. Алма-Ата: Наука, 1976. 245 с.
13. Тoub M. Механизм неорганических реакций. М.: Мир, 1965. 270 с.
14. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1971. 590 с.
15. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987. 695 с.
16. Корбридэс Д. Фосфор. Основы химии, биохимии и технологии. М.: Мир, 1982. 680 с.
17. Пурделла Д., Вильчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1973. 840 с.
18. Луценко И. Ф., Проскурина М. В. // Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 1648.
19. Козлов Ю. Н., Пурмаль А. П. // Всесоюз. конф. по механизму катализитических реакций. М.: Наука, 1978. Т. 1. С. 82.
20. Качанова Ж. П., Азизов Ю. М., Пурмаль А. П. // Комплексообразование в катализе. М.: Наука, 1968. Т. 13. С. 121. (Проблемы кинетики и катализа).
21. Шилов А. Е. // Проблемы химической кинетики. М.: Наука, 1979. С. 180.
22. Шилов А. Е. // Проблемы фиксации азота. М.: Мир, 1982. С. 37.
23. Шилов А. Е. // Новое в химической фиксации азота. М.: Мир, 1983. С. 132.
24. Шилов А. Е. // Механизм катализа. Ч. 2. Методы исследования каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1984. С. 57.
25. Fedorova O. S., Lim D. V., Berdnikov V. M. // React. Kinet. Catal. Lett. 1978. V. 8. P. 371.

26. Бек М., Надьпаль И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 406 с.
27. Кравцов В. И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. Л.: Химия, 1985. 208 с.
28. Гончаренко А. С. // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11. С. 943.
29. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Емельянова В. С. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 201. С. 1125.
30. Фридман Я. Д. Окислительно-восстановительные свойства комплексных соединений металлов и их устойчивость в растворах. Фрунзе: Илим, 1966. 310 с.
31. Джилクリст Т., Стторр Р. Органические реакции и орбитальная симметрия. М.: Мир, 1976. 352 с.
32. Салем Л. Электроны в химических реакциях. М.: Мир, 1985. 280 с.
33. Клопман Г. // Реакционная способность и пути реакции. М.: Мир, 1979. С. 63.
34. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. М.: Мир, 1979. 592 с.
35. Боресков Г. К. Катализ. Вопросы теории и практики. Новосибирск: Наука, 1987. 535 с.
36. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979. 670 с.
37. Кукушкин Ю. Н. Реакционная способность координационных соединений. Л.: Химия, 1987. 288 с.
38. Цветков Е. Н., Кабачник М. И. // Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 177.
39. Бочкар Д. А., Гамбарян Н. П., Эпштейн Л. М. // Там же. 1976. Т. 45. С. 1316.
40. Цветков Е. Н., Коркин А. А. // Химия и применение фосфороганических соединений. М.: Наука, 1987. С. 211.
41. Зверев В. В., Китаев Ю. П. // Успехи химии. 1977. Т. 56. С. 1515.
42. Elbel S., Bergmann H., Eusslin W. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt II. 1974. P. 555.
43. Hillier J. H., Saunders V. R. // J. Chem. Soc. A. 1970. P. 2475.
44. Bock H. // Pure and Appl. Chem. 1975. V. 44. P. 343.
45. Keil F., Kutzelnigg W. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 3623.
47. Chu F. J., Oka T. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 4612.
48. Kijima K., Tanaka T. // J. Mol. Spectr. 1981. V. 89. P. 62.
49. Zumbulyadis N., Dailey B. P. // Mol. Phys. 1974. V. 27. P. 663.
50. Zehn J. M., Munsch B. // Ibid. 1972. V. 23. P. 91.
51. Marinyck D. C., Dixon D. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 914.
52. Petke J. D., Whitten J. L. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. P. 910.
53. Norman J. J. // Ibid. 1974. V. 61. P. 4630.
54. Perry W. B., Schaaf T. F., Jolley W. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 4899.
55. Fluck E., Weber D. Z. // Naturforschern. 1974. B 29b. S. 603.
56. Fluck E., Weber D. // Z. Anorg. Chem. 1977. B. 429. S. 247.
57. Hoste S. // J. Electron. Spectr. 1979. V. 17. P. 191.
58. Bakke A. A., Hsiang-Wen Chen, Jolley W. L. // J. Electron. Spectr. Relat. Phenom. 1980. V. 20. P. 333.
59. Доленко Г. Н., Круподер С. А., Мазалов Л. Н. // Журн. структур. химии. 1979. С. 332.
60. Гольцова Э. А., Мазалов Л. Н., Юматов В. Д. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1976. Вып. 4. № 9. С. 41.
61. Мазалов Л. Н., Юматов В. Д., Доленко Г. Н. // Химия и применение фосфороганических соединений. Л.: Химия, 1987. С. 105.
62. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
63. Иванов Б. Е., Желтухин В. Ф. // Успехи химии. 1970. Т. 39. С. 773.
64. Азатян В. В., Гагарин С. Г., Захарьян В. И. и др. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 222.
65. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Поле Г. П. // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 44. С. 2571.
66. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Поле Г. П. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 201. С. 875.
67. Кирби А., Уоррен С. // Органическая химия фосфора. М.: Мир, 1971. 400 с.
68. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса. М.: Химия, 1983. Т. 4. С. 595; Т. 5. С. 16.
69. Терни Т. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1968. 250 с.
70. Дорфман Я. А., Александрова М. М., Дорошкевич Д. М., Зильберберг И. Л. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. С. 1382.
71. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216. С. 353.
72. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. С. 1406.
73. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 14. С. 59.

74. Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л., Кайдарова Р. К. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. С. 1197.
75. Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л., Кайдарова Р. К. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. С. 1434.
76. Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л., Кайдарова Р. К. // Журн. общ. химии. 1976. Т. 46. С. 2643.
77. Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л., Кайдарова Р. К. // Журн. прикл. химии. 1975. Т. 48. С. 2742.
78. Сокольский Д. В., Ракитская Т. Л., Кайдарова Р. К. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. С. 1354.
79. Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л., Кайдарова Р. К. // Журн. общ. химии. 1976. Т. 46. С. 1668.
80. Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л., Кайдарова Р. К. // Электрохимия. 1976. Т. 12. С. 479.
81. Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л., Кайдарова Р. К. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. С. 1103.
82. Дорфман Я. А., Емельянова В. С., Аманжолова А. С. и др. // Комплексные соединения в катализе. Алма-Ата: Наука, 1980. С. 64.
83. Дорфман Я. А., Емельянова В. С., Полимбетова Г. С. и др. // Металлокомплексный катализ окислительно-восстановительных процессов. Алма-Ата: Наука, 1981. С. 3.
84. Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л., Петрова Т. В. и др. // Гомогенное окисление. Алма-Ата: Наука, 1978. С. 34.
85. Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л., Тюленева Л. В. и др. // Координационный катализ. Алма-Ата: Наука, 1977. С. 3.
86. Дорфман Я. А., Емельянова В. С., Кельман И. В. и др. // IV Международ. симпозиум по гомогенному катализу. Тез. докл. Л.: Наука, 1984. Т. 2. С. 195.
87. Kolbandkeri R. G., Padma D. K., Murthy A. R. // Indian. J. Chem. 1981. V. 20A. P. 83.
88. Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л., Аманжолова А. С. // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52. С. 2385.
89. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Утегенова Г. С. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. С. 507.
90. Дорфман Я. А., Полимбетова Г. С., Мансуров Б. А. Камалетдинова А. К. // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. С. 761.
91. Дорфман Я. А., Полимбетова Г. С., Кельман И. В. и др. // Координац. химия. 1989. Т. 15. С. 77.
92. Марк Г., Регниц Г. Кинетика в аналитической химии. М.: Мир, 1972. 362 с.
93. Rivalev A., Srinivasan Vangular S. / Indian J. Chem. 1986. V. 25A. P. 836.
94. Дорфман Я. А., Полимбетова Г. С., Мансуров Б. А. и др. // Координац. химия. 1988. Т. 14. С. 1219.
95. Дорфман Я. А., Емельянова В. С., Кисанова Т. Н. и др. // Координационный катализ. Алма-Ата: Наука, 1977. С. 41.
96. Кожевников И. В., Матвеев Р. И. // Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 1875.
97. Дорфман Я. А., Аleshкова М. М., Дорошкевич Д. М., Кельман И. В. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 2975.
98. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 201. С. 123.
99. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. С. 608.
100. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Эрнестова Л. С. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. С. 1855.
101. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Эрнестова Л. С. // Журн. прикл. химии. 1973. Т. 46. С. 2079.
102. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 199. С. 618.
103. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Протопопова Г. Д. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. С. 1982.
104. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. С. 507.
105. Ракитская Т. Л., Костюкова И. С., Редько Т. Д. // Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука, 1988. Ч. 3. С. 71.
106. Ракитская Т. Л. // Металлокомплексный катализ окислительно-восстановительных процессов. Алма-Ата: Наука, 1981. С. 94.
107. Ракитская Т. Л. // IV Международ. симпозиум по гомогенному катализу. Тез. докл. Л.: Наука, 1984. Т. 1. С. 163.
108. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Рогоза З. И. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. С. 2566.
109. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Рогоза З. И. // Там. же. 1974. Т. 48. С. 585.

110. Дорфман Я. А., Емельянова В. С., Кисанова Т. Н. и др. // Координационный катализ. Алма-Ата: Наука, 1977. С. 41.
111. Дорфман Я. А., Полимбетова Г. С., Емельянова В. С. и др. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 615.
112. Кельман И. В., Дорфман Я. А. // Развитие работ в области катализа в Казахстане. Алма-Ата: Наука, 1990. Ч. 1. С. 145.
113. Богуславский Э. А., Лапшина Н. М., Эрлер Л. Н. // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 60. С. 1783.
114. Богуславский Э. А., Лапшина Н. М., Эрлер Л. Н. // Там. же. 1978. Т. 60. С. 1750.
115. Антонов И. А., Кузнецова Л. М., Нешумова С. П. Получение ацетилена из карбоната кальция. М.: Химия, 1980. 110 с.
116. Дорфман Я. А. // Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1977. С. 199.
117. Ракитская Т. Л. // Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1980. С. 163.
118. Темкин О. Н. Введение в металлокомплексный катализ. М.: МИТХТ, 1980. 530 с.
119. Андреева С. Н., Сапожникова С. В. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 172. С. 837.
120. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Емельянова В. С. // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. С. 1918.
121. Ракитская Т. Л., Кошелева Н. Н., Школьникова О. Л. // Координац. химия. 1981. Т. 7. С. 365.
122. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Евтиков Н. И. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. С. 3118.
123. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Евтиков Н. И. // Журн. орган. химии. 1973. Т. 9. С. 735.
124. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Емельянова В. С. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 201. С. 1125.
125. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Эрнестова Л. С. // Журн. прикл. химии. 1972. Т. 45. С. 1344.
126. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Эрнестова Л. С. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. С. 865.
127. Дорфман Я. А., Кельман И. В. // Теорет. и эксперим. химия. 1980. Т. 16. С. 692.
128. Дорфман Я. А., Кельман И. В., Дорошевич Д. М. // Там же. 1982. Т. 18. С. 621.
129. Дорфман Я. А., Кельман И. В., Дорошевич Д. М. // Там же. 1983. Т. 19. С. 300.
130. Дорфман Я. А., Кельман И. В., Дорошевич Д. М. // Координац. химия. 1984. Т. 10. С. 320.
131. Дорфман Я. А., Кельман И. В. // Теорет. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. С. 485.
132. Дорфман Я. А., Кельман И. В. // Там. же. 1985. Т. 21. С. 718.
133. Дорфман Я. А., Кельман И. В., Дорошевич Д. М. // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. С. 132.
134. Дорфман Я. А., Полимбетова Г. С., Праздникова Г. А., Зильберт И. Г. // Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1980. С. 144.
135. Ракитская Т. Л., Паина В. Я., Кошелева Н. Н. и др. // Там. же С. 159.
136. Ракитская Т. Л., Кошелева Н. Н., Поклад Н. С. и др. // XIV Всесоюз. Чугаевское совещ. по химии комплексных соединений. Иваново, 1981. С. 410.
137. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Казанцева И. А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. С. 103.
138. Дорфман Я. А., Петрова Т. В., Левина Л. В. и др. // Металлокомплексный катализ окислительно-восстановительных реакций. Алма-Ата: Наука, 1981. С. 69.
139. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Казанцева И. А., Утегенова Г. С. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. С. 2262.
140. Макарова Г. А., Зудин В. Н., Пашик А. В. и др. // VII Всесоюз. конф. по каталитическим реакциям в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука, 1988. С. 90.
141. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Емельянова В. С. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. С. 1573.
142. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Емельянова В. С. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 198. С. 1110.
143. Чаркин О. П. Стабильность и структура газообразных неорганических молекул, радикалов и ионов. М.: Наука, 1980. 276 с.
144. Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л., Сапова Р. Г. // Каталитическое гидрирование и окисление. Алма-Ата: Наука, 1975. С. 3.
145. Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л., Сапова Р. Г. // Гомогенный катализ. Алма-Ата: Наука, 1974. С. 59.
146. Дорфман Я. А., Петрова Т. В., Тюленева Л. В. и др. // Комплексные соединения в катализе. Алма-Ата: Наука, 1980. С. 3.
147. Савицкий А. В., Нелюбин В. Й. // Успехи химии. 1975. Т. 44. С. 214.
148. Ракитская Т. Л., Костюкова И. С., Редько Т. Д. // Кинетика и катализ. 1987. Т728. С. 1501.

149. Ракитская Т. Л., Абрамова Н. Н., Поклад Н. С., Редько Т. Д. // Там же. 1987. Т. 28. С. 872.
150. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203. С. 155.
151. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Эрнестова Л. С. // Журн. прикл. химии. 1973. Т. 46. С. 1127.
152. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Казанцева И. А. // АН КазССР. Сер. хим. 1972. № 2. С. 36.
153. Мирошниченко А. Г., Луненок-Бурмакина В. А. // Неорганические перекисные соединения. М.: Наука, 1975. С. 72.
154. Луненок-Бурмакина В. А. // Неорганические соединения. М.: Наука, 1975. С. 27.
155. Горбенко-Германов Д. С. // Неорганические перекисные соединения. М.: Наука, 1975. С. 161.
156. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Соловьева Л. С. и др. // Журн. прикл. химии. 1971. Т. 44. С. 1239.
157. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Праздникова З. Ф. // Журн. орган. химии. 1971. Т. 7. С. 2048.
158. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Праздникова З. Ф., Родникова И. В. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 197. С. 365.
159. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Праздникова З. Ф., Родникова И. В. // Журн. орган. химии. 1973. Т. 9. С. 1569.
160. Дорфман Я. А., Полимбетова Г. С., Мансуров Б. А., Дорошевич Д. М. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. С. 2007.
161. Дорфман Я. А., Полимбетова Г. С., Емельянова В. С. и др. // IV Международ. симпозиум по гомогенному катализу: Тез. докл. Л.: Наука, 1984. Т. II. С. 197.
162. Дорфман Я. А., Полимбетова Г. С., Левина Л. В. и др. // IV Всесоюз. конф. по кинетике гетерогенно-катализитических реакций: Матер. конф. М.: Наука, 1988. С. 80.
163. Дорфман Я. А., Полимбетова Г. С., Юхт И. М. и др. // I Всесоюз. симпозиум по макроскопической кинетике и химической термодинамике: Тез. докл. Черноголовка, 1984. Т. II. Ч. 2. С. 90.
164. Богданов В. М., Мойсейчук О. В., Шумляцкий Ю. И. // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60. С. 1119.
165. Юнусов У. И., Карпенко В. А., Сулейменова С. Ж. Охрана воздушного бассейна от вредных выбросов фосфорных производств. М.: Химия, 1985. 47 с.
166. Дорфман Я. А., Левина Л. В., Петрова Т. В. и др. // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. С. 1275.
167. Дорфман Я. А., Левина Л. В., Петрова Т. В. и др. // Там же. 1990. Т. 60. С. 840.
168. Дорфман Я. А., Левина Л. В., Петрова Т. В. и др. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. С. 1487.
169. Дорфман Я. А., Левина Л. В., Петрова Т. В. и др. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. С. 1454.
170. Дорфман Я. А., Левина Л. В., Айбасов Е. Ж., Тунгаторов С. // Всесоюз. конф. по применению металлокомплексного катализа в органическом синтезе: Тез. докл. Уфа, 1989. С. 100.
171. Zakutbarova J. D. Fasman A. B., Popova N. M. et al. // Soviet-Japanese Seminar on Catalysis. Novosibirsk, 1990. Р. 240.
172. Дорфман Я. А., Левина Л. В., Айбасов Е. Ж. и др. // Журн. общ. химии. 1991. Т. 61. С. 626.
173. Дорфман Я. А., Левина Л. В., Полимбетова Г. С. и др. // Журн. координац. химии. 1991. Т. 17. С. 287.
174. Дорфман Я. А., Левина Л. В., Пахорукова О. М. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. С. 320.
175. Цветков Е. Н., Бондаренко Н. А., Малахова И. Г. // Химия и применение фосфорорганических соединений. Л.: Наука, 1987. С. 50.
176. Нибантьев Э. Е., Кухарева Т. С. Обзор монографий и обзоров по химии фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1989. 160 с.

Институт органического катализа
и электрохимии АН КазССР, Алма-Ата