

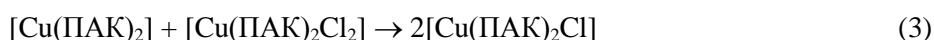
полученных комплексов меди на скорость окисления P_4 кислородом в водных растворах. Жёлтый фосфор эффективно окисляется кислородом в водно-толуольных растворах комплексов $Cu(II)$ -ПАК с образованием фосфористой и фосфорной кислот. Методами кинетики, потенциометрии, кондуктометрии, волюмометрии, редокс-потенциометрии, фотоколориметрии исследованы состав, структура $CuCl_2$ -ПАК системы, а также кинетика, промежуточные и конечные продукты, определены оптимальные условия реакции. Установлено, что окислительный гидролиз жёлтого фосфора протекает по окислительно-восстановительному механизму и состоит из двух ключевых стадий: восстановления $Cu(II)$ желтым фосфором и окисления восстановленных форм меди. Высокая конверсия P_4 наблюдается при 50 °С, P_{O_2} 1 атм и мольном соотношении $[Cu(II)Cl_2]:[P_4] = (1:8,8)$. Результаты исследования могут служить основой для разработки эффективных каталитических систем для «бесхлорных» экологически безопасных каталитических способов получения ценных неорганических фосфорсодержащих соединений.

Катализ на полимерметаллических комплексах получил интенсивное развитие благодаря успехам химии координационных и высокомолекулярных соединений, биохимии, появлению новых подходов к приготовлению катализаторов, разработке современных методов исследования катализаторов [1]. Полимеры, содержащие функциональные группы, являются подходящими носителями [2-6]. Разработка низкотемпературной переработки желтого фосфора с применением новых полимерных катализаторов является принципиально новым направлением в области получения ценных фосфорсодержащих соединений. Ранее авторами [7-10] было установлено, что медно-полимерные наноконпозиты проводят окислительный гидролиз фосфидов переходных металлов и желтого фосфора (P_4) в мягких условиях в спиртово-пиридиновых растворах тетрахлорметана в инертной атмосфере с образованием эфиров фосфористой или фосфорной кислот.

Нами разработаны эффективные гомогенные каталитические системы на основе хлорида меди(II) и полиакриловой кислоты (ПАК) для реакции жидкофазного окисления P_4 в водно-толуольных растворах кислородом в мягких условиях (50-70 °С, $P_{O_2} = 1$ атм) с образованием фосфорной кислоты (1).



Процессы окисления P_4 кислородом в водно-толуольных растворах каталитической системы $Cu(II)$ -ПАК протекают через ключевые реакции восстановления $[Cu(II)Cl_2]$ желтым фосфором с образованием фосфорной кислоты (2) и окисления восстановленных форм меди ($[Cu(I)Cl_2]$) хлоридом меди(II) $[Cu(II)Cl_2]$ (3).



Образующиеся комплексы $Cu(I)$ -ПАК быстро окисляются кислородом до комплексов $Cu(II)$ -ПАК (4).



В результате протекания стадии (4) компонент $[Cu(II)Cl_2]$ возвращается в каталитический цикл. Из стадий (2-4) следует, что молекула жёлтого фосфора непосредственно с кислородом не взаимодействует. Роль окислителя жёлтого фосфора в процессе выполняют комплексы $[Cu(II)Cl_2]$.

Экспериментальная часть

Процессы комплексообразования ионов меди(II) с полиакриловой кислотой исследованы потенциометрическим и кондуктометрическим методами при нескольких значениях ионной силы и температуры [11]. Потенциометрические исследования проводили в термостатированных условиях на иономере И-500 с использованием хлорсеребряного и стеклянного электродов. Точность измерения рН 0,02 единицы рН. Кондуктометрические исследования проводили на приборе ConductivityMeter 13701/93 (фирма «PHYSWE») в термостатированных условиях. Полимерные комплексы были получены методом смешения водных растворов хлорида меди (II) с полимерными объектами при определенном их соотношении, рН среды, температуре. Константы устойчивости медь-полимерных комплексов рассчитывали на основании модифицированного метода Бьеррума [12].