

Процесс окисления P_4 кислородом в водно-толуольных средах проводили в замкнутой изотермической системе с интенсивно встряхиваемым реактором, снабженного потенциометрическим устройством и соединенного с газометрическими бюретками с кислородом. Потенциал каталитического раствора измеряли при помощи устройства, состоящего из платинового и каломельного электродов со шлифом в качестве электролитического ключа. Кислород перед употреблением осушали хлористым кальцием $CaCl_2$. Концентрацию P_4 в полученном толуольном растворе определяли иодометрическим титрованием по методике [13]. Количественный анализ фосфорной кислоты фотоколориметрическим методом по методике, описанной в работе [14].

В ходе опыта измеряли скорость поглощения O_2 реакционным раствором W_{O_2} (моль·л⁻¹·мин⁻¹), количество поглощенного кислорода Q (моль·л⁻¹) и редокс-потенциал каталитического раствора φ (В) в момент времени τ (мин).

Результаты и их обсуждение

Полимерметаллические комплексы, образующиеся в результате реакции между функциональными группами макромолекул и ионами металлов, можно охарактеризовать в качестве новых полимерных веществ, обладающих рядом полезных физико-химических свойств, в частности, проявляющих каталитическую активность [2-4]. Так, полиакриловая кислота (ПАК), благодаря наличию в ее цепи атома кислорода – донора электронов, способна образовывать комплексы с ионами переходных металлов, имеющими вакантные орбитали, в частности с ионами $Cu(II)$. Нами на основе анализа результатов потенциометрического, кондуктометрического исследования установлен состав полимерметаллического комплекса $[Cu(ПАК)_2Cl_2]$. Процесс комплексообразования сопровождается выделением протонов (понижением рН среды), что обуславливает повышение электропроводности системы. Из концентрационных констант устойчивости комплекса $[Cu(ПАК)_2Cl_2]$, полученных модифицированным методом Бьерумма, рассчитаны константы образования комплекса при разных температурах (таблица 1).

Таблица 1 – Значения термодинамических констант устойчивости комплекса $[Cu(ПАК)_2Cl_2]$

Система	T, °C	$lg\beta^0$
ПАК – Cu^{2+}	25	6,40±0,10
	35	6,68±0,07
	45	6,90±0,08

Комплекс $[Cu(ПАК)_2Cl_2]$ был синтезирован и протестирован в реакции окислительного гидроксирования желтого фосфора (P_4). Установлено, что P_4 , растворенный в толуоле, быстро окисляется O_2 при 50-70 °C в водных растворах комплекса $[Cu(ПАК)_2Cl_2]$. В проведенных кинетических экспериментах было использовано соотношение $[Cu(ПАК)_2Cl_2]:[P_4] = 1:(4,4-17,7)$. Изучено влияние температуры, концентрации катализатора, тетрафосфора на скорость реакции окисления P_4 кислородом и выход фосфорсодержащих неорганических продуктов.

Кинетические и конверсионные кривые процесса (1) в системе $[Cu(ПАК)_2Cl_2]-H_2O-P_4-C_7H_8-O_2$, представленные на рисунках 1, 2 проходят через максимум, количество поглощенного O_2 соответствует стехиометрии реакции. После внесения P_4/C_7H_8 в реакционный раствор редокс-потенциал резко смещается в катодную сторону от 0,66 до -0,15 В ($\Delta\varphi = 0,81$ В) и в течение 3-5 минут остается постоянным, затем возвращается в анодную область к исходному значению. Минимум на потенциометрических кривых совпадает по времени с максимумом кинетических кривых поглощения кислорода. Условия реакции и выходы продуктов жидкофазного окисления желтого фосфора кислородом в водно-толуольных растворах $[Cu(ПАК)_2Cl_2]$ представлены в таблице 2. Основными продуктами реакции являются фосфорная (37-47%) и фосфористая кислоты (53-63%). При повышении температуры скорость поглощения кислорода увеличивается почти в 3 раза, однако на выход фосфорсодержащих продуктов это не сказывается (таблица 2, рисунок 1). Оптимальные условия реакции достигаются при 50 °C и мольном соотношении реагентов $[Cu(ПАК)_2Cl_2]:[P_4] = (1:8,8)$ (рисунок 2).