

$$W_{\max} = \frac{k_b \cdot [P_4] \cdot [H_2O] \cdot [K_T]_{\Sigma} \cdot k_{ок} \cdot [O_2]}{k_{ок} \cdot [O_2] + k_b \cdot [P_4] \cdot [H_2O]} \quad (6)$$

Для системы $[Cu(ПАК)_2Cl_2]-H_2O-P_4-C_7H_8-O_2$ при 50 °С рассчитаны k_b , $k_{ок}$ и определены значения энергии активации (E^\ddagger) и энтропии (ΔS^\ddagger): $k_b = 2 \cdot 10^4 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{мин}$, $k_{ок} = 9,5 \cdot 10^{-1} \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{мин}$, $E^\ddagger = 45,6 \text{ кДж}/\text{моль}$, $\Delta S^\ddagger = -82,0 \text{ Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}$. Низкие значения энергии активации, отрицательные величины энтропии активации свидетельствует о координационном механизме окисления P_4 водно-толуольными растворами $[Cu(ПАК)_2Cl_2]$. Движущими силами внутрисферных реакций разрыва связи Р-Р, редокс-распада промежуточных комплексов являются более высокие энергии формирующихся связей Р-О, Р=О (335, 544 кДж/моль) по сравнению с энергией расщепляющихся связей Р-Р желтого фосфора (201 кДж/моль) и высокие значения редокс-потенциалов перехода $Cu(II)$ в $Cu(0)$ (0,337 В).

Таким образом, изучены состав и структура комплексов на основе хлорида меди (II) и полиакриловой кислоты (ПАК). Приготовленные комплексы протестированы в качестве катализаторов реакции жидкофазного окисления P_4 кислородом в водно-толуольных средах в мягких условиях. Установлены кинетические закономерности, ключевые стадии, найдены оптимальные условия каталитического процесса. Обнаружено промотирующее влияние полиакриловой кислоты, катализатора на скорость реакции и выход фосфорсодержащих продуктов. Высокая конверсия P_4 наблюдается при 50 °С, P_{O_2} 1 атм и мольном соотношении $[Cu(ПАК)_2Cl_2]:[P_4] = (1:8,8)$.

Работа выполнена по проекту МОН РК 3444/ГФ4 «Разработка научных основ получения фосфорсодержащих соединений на основе техногенного минерального сырья».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бектуров Е.А. Полимерные электролиты, гидрогели, комплексы и катализаторы. – Алматы: ТОО «Print-S», 2007. – 241 с.
- [2] Бектуров Е.А. Бимендина Л.А., Кудайбергенов С.Е. Полимерные комплексы и катализаторы. – Алматы: Наука, 1982. – 192 с.
- [3] Помогайло А.Д. Полимер-иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. – М.: Наука, 1988. – 303 с.
- [4] Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е. Катализ полимерами. – Алма-Ата: Наука, 1988. – 181 с.
- [5] Бимендина Л.А., Яшкарова М.Г., Кудайбергенов С.Е., Бектуров Е.А. Полимерные комплексы. – Семипалатинск: СГУ, 2003. – 285 с.
- [6] Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. – Алма-Ата: Наука, 1977. – 264 с.
- [7] Абдраимова Р.Р., Фаизова Ф.Х., Ибраимова Ж.У., Борангазиева А.К., Каримова А.А., Комашко Л.В., Полимбетова Г.С. Окислительный алкоголиз фосфида цинка в присутствии нанокатализаторов на основе элементной меди. Сообщение 1 // Изв. НАН РК. Сер. хим. – 2008. – № 1. – С. 11-17.
- [8] Абдраимова Р.Р., Фаизова Ф.Х., Ибраимова Ж.У., Борангазиева А.К., Каримова А.А., Комашко Л.В., Полимбетова Г.С. Окислительное Р-О сочетание фосфида цинка со спиртом в присутствии нанокатализаторов на основе галидов меди(II). Сообщение 3 // Изв. НАН РК. Сер. хим. – 2008. – № 1. – С. 46-50.
- [9] Абдраимова Р.Р., Фаизова Ф.Х., Каримова А.А., Сулейменова Ж.Н., Комашко Л.В., Полимбетова Г.С. Окислительный алкоголиз белого фосфора в присутствии нанокатализаторов на основе медного порошка и галидов меди (II). Сообщение 1 // Изв. НАН РК. Сер. хим. – 2009. – № 3. – С. 46-51.
- [10] Абдраимова Р.Р., Фаизова Ф.Х., Каримова А.А., Сулейменова Ж.Н., Ибраимова Ж.У., Бугубаева Г.О., Борангазиева А.К., Комашко Л.В., Полимбетова Г.С. Окислительное Р-О сочетание белого фосфора со спиртом в присутствии нанокатализаторов на основе соединений меди (II). Сообщение 2 // Изв. НАН РК. Сер. хим. – 2009. – № 3. – С. 52-57.
- [11] Физико-химические методы анализа: Учебное пособие для вузов. – Л.: Химия, 1988. – 219 с.
- [12] Ергожин Е.Е., Уткелов Б.Б. Хелатные полимерные реагенты. – Алматы: Гылым, 1998. – 247 с.
- [13] Термическая фосфорная кислота, соли и удобрения на ее основе / Под ред. И. Н. Постникова. – М.: Химия, 1980. – 330 с.
- [14] Топалова О.В., Краева Н.В. Методические указания к лабораторным работам для студентов специальности ООС, БТП дневное отделение – 3 курс, 6 семестр. – Тюмень: ТюмГАСА, 2005 год. – 22 с.
- [15] Дорфман Я.А., Абдраимова Р.Р., Левина Л.В., Петрова Т.В. Окислительное алкоксилирование тетрафосфора в присутствии пиридиновых комплексов меди (II) // Кинетика и катализ. – 1989. – Т. 30, № 6. – С. 1484-1486.
- [16] Дорфман Я.А., Абдраимова Р.Р., Левина Л.В., Петрова Т.В. Окисление тетрафосфора купри- и купрохлоридами в спиртовых растворах // Ж. общ. химии. – 1989. – Т. 59, № 2. – С. 481-482.
- [17] Дорфман Я.А., Абдраимова Р.Р. Окислительное алкоксилирование тетрафосфора // Ж. общ. химии. – 1993. – Т. 63, № 2. – С. 289-303.
- [18] Дорфман Я.А., Абдраимова Р.Р., Акбаева Д.Н. Кинетика и механизм окислительного алкоксилирования тетрафосфора в присутствии сульфатов и карбоксилатов $Cu(II)$ // Кинетика и катализ. – 1995. – Т. 36, № 1. – С. 103-110.