

Рисунок 1 – Кинетические кривые окисления P_4 кислородом в водно-толуольном растворе $[Cu(PAC)_2Cl_2]$.

Условия реакции, моль/л: $[Cu(PAC)_2Cl_2]$ 0,12;
 $[P_4]$ 1,06; $[H_2O]$ 50; $[C_7H_8]$ 0,94; $[O_2]$ $(1,66-1,93) \cdot 10^{-1}$;
 $T, ^\circ C$: 1 – 40; 2 – 50.

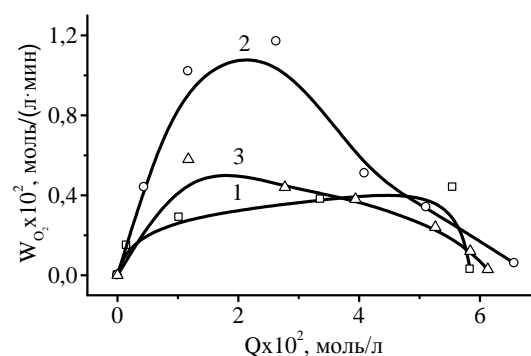


Рисунок 2 – Конверсионные кривые окисления P_4 кислородом водно-толуольном растворе $[Cu(PAC)_2Cl_2]$.

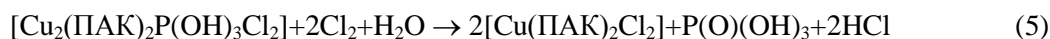
Условия реакции, моль/л:
 $[P_4]$ 1,06; $[H_2O]$ 50; $[C_7H_8]$ 0,94; $[O_2]$ $1,66 \cdot 10^{-1}$; $50^\circ C$;
 $[Cu(PAC)_2Cl_2]$: 1 – 0,06; 2 – 0,12; 3 – 0,24

Таблица 2 – Жидкофазное окисление P_4 кислородом в водно-толуольных растворах в присутствии катализатора $[Cu(PAC)_2Cl_2]$

№ опыта	Состав раствора, моль/л				T, $^\circ C$	Выход продуктов, %		TON, моль кислот/(моль Кт)	TOF, моль кислот/(моль Кт·ч)
	Кт	P_4	C_7H_8	H_2O		H_3PO_3	H_3PO_4		
1	0,12	1,06	0,94	50,0	40	37	21	80	300
2	0,12	1,06	0,94	50,0	50	62	38	154	467
3	0,12	1,06	0,94	50,0	60	62	38	154	308
4	0,12	1,06	0,94	50,0	70	54	46	154	308
5	0,06	1,06	0,94	50,0	50	63	37	310	737
6	0,24	1,06	0,94	50,0	50	53	47	77	184
7	0,12	0,53	0,47	2,8	50	58	42	77	455
8	0,12	2,12	1,88	44,4	50	63	37	310	265

Примечание: Кт $[Cu(PAC)_2Cl_2]$, $[O_2]$ $(1,18-1,66) \cdot 10^{-1}$ моль/л.

В реакционных растворах фосфористая кислота присутствует в виде мезеобразных комплексов меди (I) типа $[Cu(PAC)_2P(OH)_3Cl]$ и $[Cu_2(PAC)_2P(OH)_3Cl_2]$, которые легко подвергаются окислительному разложению хлором до $[Cu(PAC)_2Cl_2]$ и фосфорной кислоты (5).



Средняя продолжительность опытов составляла 30-40 минут. В зависимости от условий процесса число каталитических циклов TON (или продуктивность катализатора), осуществляемых одной молекулой катализатора, лежит в пределе 77-310, а число оборотов в единицу времени (1 час) TOF, осуществляемых одной молекулой катализатора, составило 184-737 (таблица 2).

Кинетические и потенциометрические данные, физико-химические исследования комплексов меди, промежуточных и конечных продуктов реакции, литературные данные [15-20] позволили нам установить, что окислительный гидролиз желтого фосфора (1) протекает по окислительно-восстановительному механизму и состоит из двух ключевых стадий: восстановления $Cu(II)$ жёлтым фосфором (2) и окисления восстановленных форм меди (3, 4).

Кинетические закономерности процесса хорошо описываются уравнением (6), полученным методом стационарных концентраций (где k_b , $k_{ок}$ – константы скорости ключевых стадий (2, 4), Кт – $[Cu(PAC)_2Cl_2]$):