

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

4 (418)

ШІЛДЕ – ТАМЫЗ 2016 ж.

ИЮЛЬ – АВГУСТ 2016 г.

JULY – AUGUST 2016

1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі
М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансұров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і:

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Манташян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Бешов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии». ISSN 2224-5286

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2016

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

S.M. Adekenov, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkhitbayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

V.Ye. Agabekov, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2224-5286

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2016

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,
e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 418 (2016), 42 – 47

**THE KINETICS AND MECHANISM OF PHOSPHINE OXIDATION BY OXYGEN
IN SOLUTIONS OF COPPER (I, II) COMPLEXES. Message 2.**

**G.S. Polimbetova, A.K. Borangaziyeva, R.R. Abdreimova,
*D.N. Akbayeva, Zh.U. Ibraimova, G.O. Bugubayeva**

D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, JSC, Almaty, Kazakhstan;

* Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: ak-bor@inbox.ru

Key words: oxygen, phosphine, oxidation, catalysis, mechanism

Abstract. Phosphine unlike the accompanying sour impurities of oven gas is characterized by inertness in the acidic-basic reactions, is not absorbed by solutions of alkalis, and neutralized only by oxidation. The use of ecologically safe oxygen for oxidation of PH_3 is extremely perspective direction. Phosphine is quite strong reductive agent, however for lack of catalysts the oxidation of PH_3 goes very slowly. The use of catalysts will allow to carry out the phosphine neutralization by oxygen in soft conditions at a temperature 25-50 °C, without excessive pressure.

The objective of this research is development of effective metal complex catalysts on the basis of copper salts (I, II) for low-temperature process of phosphine oxidation by oxygen in water solutions, definition of kinetics and main stages of the mechanism.

It has been revealed that in water solutions of copper halogenides CuX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) the phosphine is oxidized by oxygen at 25-70 °C quickly enough with formation of phosphorus acids. Methods of kinetics, redox-potentiometry, gas chromatography, complex of physical and chemical methods have determined the kinetics of process. The conversion curves of PH_3 absorption are characterized by existence of two sites: extreme and stationary. Dependences of velocity and potential on the first site are similar to the dependences received in anaerobic conditions. On the basis of the obtained experimental data the key stages of reaction of PH_3 oxidation by oxygen are offered: phosphine oxidation by copper salts to phosphoric acid and oxidation of reduced form of copper catalyst by oxygen. The coordination mechanism of formation of phosphorus-containing compounds in solutions of copper halogenides was offered.

УДК 541.128.12:547.241

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ФОСФИНА КИСЛОРОДОМ
В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (I, II). Сообщение 2.**

**Г.С. Полимбетова, А.К. Борангазиева, Р.Р. Абдреимова,
* Д.Н. Акбаева, Ж.У. Ибраимова, Г.О. Бугубаева**

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан;

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: кислород, фосфин, окисление, катализ, механизм.

Аннотация. Фосфин в отличие от сопутствующих кислых примесей печного газа характеризуется инертностью в кислотно-основных реакциях, не поглощается растворами щелочей, а обезвреживается только путем окисления. Применение экологически безопасного кислорода для окисления PH_3 является чрезвычайно перспективным направлением. Фосфин является довольно сильным восстановительным агентом, однако в отсутствие катализаторов окисление PH_3 идет очень медленно. Использование катализаторов позволит проводить обезвреживание фосфина кислородом в мягких условиях при температуре 25-50°C, без избыточного давления.

Целью данного исследования является разработка эффективных металлокомплексных катализаторов на основе солей меди (I,II) для низкотемпературного процесса окисления фосфина кислородом в водных растворах, определение кинетики, основных стадий механизма. Обнаружено, что в водных растворах галогенидов меди CuX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) фосфин окисляется кислородом при 25-70°C достаточно быстро с образованием кислот фосфора. Методами кинетики, редокс-потенциометрии, газовой хроматографии, комплексом физико-химических методов установлены кинетические закономерности процесса. Конверсионные кривые поглощения PH_3 характеризуются наличием двух участков: экстремального и стационарного. Зависимости скорости и потенциала на первом участке аналогичны зависимостям, полученным в анаэробных условиях. Установлены ключевые стадии реакции окисления PH_3 кислородом: окисление фосфина солями меди до фосфорной кислоты и окисление восстановленной формы медного катализатора кислородом. Предложен координационный механизм формирования фосфорсодержащих соединений в растворах галогенидов меди.

Введение. Химические методы очистки отходящих газов от фосфина основаны на системах, содержащих различные кислородные соединения хлора (HClO , NaClO , NaClO_3), перекись марганца, фосфорную кислоту с растворенным озоном и т.д. Для практического использования эти растворы не применены, так как они не регенерируются и подлежат после отработки замене [1,2]. Использование экологически безопасного кислорода для окисления PH_3 является чрезвычайно перспективным направлением для получения на его основе ценных фосфорсодержащих соединений [3-5].

Фосфин является довольно сильным восстановительным агентом, однако в отсутствие катализаторов окисление PH_3 идет очень медленно. Для разрыва P-H связей фосфина, как и C-H связей алканов [6,7] требуется перенос пары электронов. Двухэлектронное восстановление O_2 до H_2O_2 и четырехэлектронное до H_2O термодинамически очень выгодно. Однако, несмотря на высокие редокс-потенциалы этих переходов, реакции окисления PH_3 кислородом в обычных условиях идут очень медленно, поскольку перенос пары электронов на молекулу кислорода невозможен вследствие спинового запрета [8]. Использование катализаторов позволит проводить обезвреживание фосфина кислородом в мягких условиях при температуре 25-50°C, без избыточного давления.

Комплексы меди (I, II) часто используются в катализе. Они катализируют реакции с участием ненасыщенных соединений: окисления и гидрирования, карбонилирования и димеризации, внедрение молекул HX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}, \text{CN}, \text{OR}, \text{OCOR}, \text{NO}_3$) и др. Причем купри-ионы и купро-ионы ускоряют совершенно разные по природе реакции. Если комплексы Cu(I) активны в реакциях присоединения, то комплексы Cu(II) в реакциях окисления. Часто купри- и купро-ионы применяют совместно в качестве бифункционального катализатора для активации различных компонентов и стадий процесса с участием кислорода, кислородсодержащих окислителей и других реагентов. В результате окислительных превращений образуются кислород-, галоген-, нитроорганические соединения, продукты окислительной димеризации и дегидрирования [9,10].

В данной работе ацидокомплексы меди применены в качестве катализаторов реакции окисления фосфина PH_3 кислородом в водно-спиртовых растворах до фосфорной кислоты.

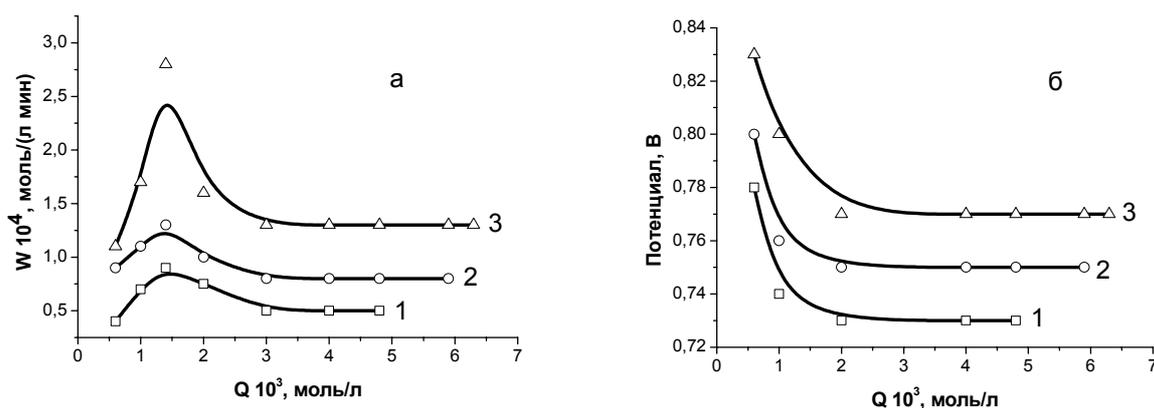


Целью исследования является разработка эффективных металлокомплексных катализаторов на основе солей меди (I,II) для низкотемпературного процесса окисления фосфина кислородом в водных растворах, определение кинетики, основных стадий механизма.

Методы исследования. Окисление фосфина кислородом в водно-спиртовых растворах солей меди изучали на проточной установке с изотермическим интенсивно встряхиваемым реактором с устройством для измерения редокс-потенциала, подачи и отбора газообразных, твердых и жидких реагентов, газометром со смесью содержащей O_2 (0,16-20 об.%) и PH_3 (0,012-1,2 об.%), реометром для измерения скорости поглощения PH_3 . Методика эксперимента приведена в сообщении 1. Медногалогенидные катализаторы разработаны на основе галогенидов меди (I, II) и галогеноводородных кислот. Приготовление катализаторов сводится к обычному растворению компонентов в водно-спиртовых средах до необходимой концентрации. Состав комплексов меди (I,II) установлен с использованием ЭПР-, УФ-спектроскопии на приборах Thermo Spectronic Helios и YES-Me-3X. Спектры ЭПР растворов CuCl_2 в ROH и CH_3CN представляют собой симметричную

линию с $g = 2,19$ и соответствуют мономерам меди(II). Интегральная интенсивность сигнала ЭПР при увеличении концентрации CuCl_2 снижается мало, что указывает на малую долю биядерных комплексов Cu_2Cl_4 . Магнитный момент на атом меди(II) в водных растворах CuCl_2 составляет 2,1 м.б. – величину, близкую к одноядерным хлоридам Cu(II) .

Результаты исследования. С целью установления кинетики и механизма реакции окисления фосфина кислородом в водно-спиртовых растворах галогенидов меди изучено влияние температуры, концентрации реагентов на скорость процесса. Типичные конверсионные и потенциометрические кривые окисления фосфина кислородом приведены на рисунках 1 а, б. В атмосфере кислорода кривые поглощения фосфина в растворах Cu(II) характеризуются наличием максимума с переходом в стационарный режим, как по скорости, так и по потенциалу реакционного раствора.



Условия реакции: PH_3 0,024 об.%; O_2 16 об.%; состав раствора, моль/л:
 LiCl 6,3; HCl 4,2; KJ $3,4 \cdot 10^{-4}$; $\text{CuCl}_2 \cdot 10^2$: 1 – 1,2; 2 – 2,4; 3 – 6,1.

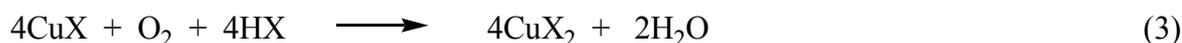
Рисунок 1 – Конверсионные (а) и потенциометрические (б) кривые окисления фосфина кислородом

В нестационарной области скорость реакции проходит через максимум, потенциометрические кривые характеризуются резким падением потенциала Cu(II)/Cu(I) в катодную область, что свидетельствует о восстановлении Cu(II) фосфином с образованием ионов Cu(I) . Зависимость скорости реакции от компонентов реакционного раствора аналогична данным, полученным в анаэробной атмосфере (сообщение 1). В стационарной области наблюдается постоянное значение скорости поглощения фосфина и потенциала реакционного раствора. Повышение концентрации хлорида меди, температуры способствуют возрастанию потенциала реакционного раствора и скорости поглощения фосфина как в нестационарной так и в стационарной области. С ростом парциального давления PH_3 возрастает скорость реакции в нестационарном режиме, а в стационарном – скорость процесса и потенциал не меняются. С увеличением концентрации O_2 значения максимума уменьшается, значение стационарной скорости увеличивается. При варьировании концентрации неводного компонента от 0 до 90 вес.% в нестационарном режиме скорость процесса и потенциал возрастали, а в стационарном - уменьшались. В сухих спиртовых растворах окисление PH_3 кислородом происходит в отсутствие HCl с образованием эфиров кислот фосфора [11-13].

Обсуждение результатов. Полученные экспериментальные данные позволили предложить раздельный окислительно-восстановительный механизм реакции (1) в растворах галогенидов меди (I, II), согласно которому фосфорсодержащие продукты образуются в результате окисления PH_3 галогенидами меди (2).

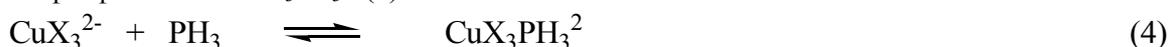


Роль кислорода сводится к окислению восстановленной формы металлокомплексного катализатора:

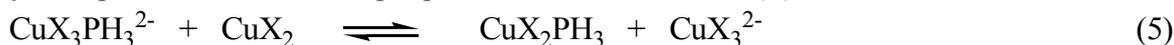


На основании кинетических, потенциометрических данных, рассчитанных значений E^\ddagger , ΔS^\ddagger в сообщении 1, физико-химических исследований комплексов меди, литературных данных [9,10, 14-19] нами предложена схема координационного механизма реакции (2). Вид конверсионных кривых поглощения PH_3 растворами Cu(II) свидетельствует о каталитическом влиянии ионов меди(I). Без ионов Cu(I) комплексы Cu(II) реагируют с PH_3 на несколько порядков медленнее. В анаэробных условиях по мере увеличения концентрации Cu(I) , скорость реакции повышается и достигает максимума при концентрации $\text{Cu(I)} \cong \text{Cu(II)}$, а затем падает до нуля, как показано в первом сообщении. В атмосфере кислорода скорость поглощения фосфина достигает максимума с переходом на стационарный режим. В стационарной области наблюдается постоянное значение скорости поглощения фосфина и потенциала реакционного раствора в течение длительного времени, что свидетельствует об установлении равновесия между скоростью восстановления Cu(II) фосфином (2) и скоростью регенерации меди кислородом (3).

Каталитический эффект низковалентной меди, как d^{10} иона, связан с формированием в сухих спиртовых растворах галогенфосфидного комплекса $\text{CuX}_2\text{PH}_2^{2-}$ [19], в водных - галогенфосфинового $\text{CuX}_3\text{PH}_3^{2-}$ (4).



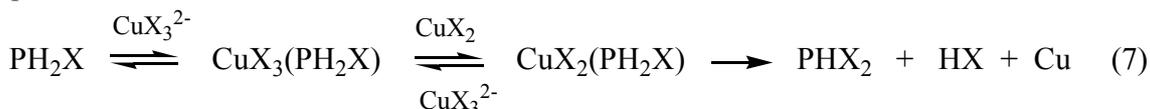
В результате образования фосфиновых комплексов молекула PH_3 активируется, переходит из трехкоординационного в четырехкоординационное состояние, P-атом приобретает положительный заряд, возрастает кислотность и подвижность P-, H-атомов. Четвертичный полярный фосфобетан характеризуется повышенной реакционной способностью в реакциях нуклеофильного присоединения и электрофильного замещения H- и Cu-атомов. Промежуточный галогенфосфиновый комплекс $\text{CuX}_3\text{PH}_3^{2-}$ реагирует с галогенидом меди(II) с образованием продуктоопределяющего галогенфосфинового комплекса меди(II) CuX_2PH_3 .



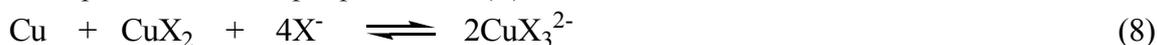
Реакцию переметаллирования (5) ускоряют галогенид-ионы, которые способствуют растворению галогенфосфинов меди (I), ослаблению связи P-Cu(I) и формированию галогенфосфинов Cu(II) . Реакция (5) смещена вправо, так как образующиеся CuX_2PH_3 крайне неустойчивы и быстро подвергаются восстановительному элиминированию с образованием галогенфосфина PH_2X , HX и меди:



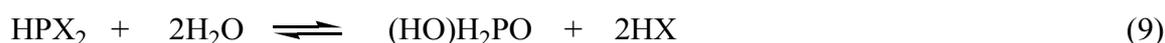
Галогенфосфин формируется в результате внедрения PH_3 по связи $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-X}$. Под действием галогенидов меди(I, II) PHX_2 далее аналогично галогенируется до дигалогенфосфина PHX_2 , но быстрее, чем PH_3 , так как является более сильным лигандом.



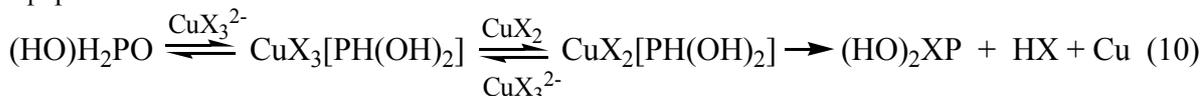
Регенерация Cu до CuX_3^{2-} (8) помогает снизить термодинамические ограничения деметаллирования галогенфосфинов меди(II)

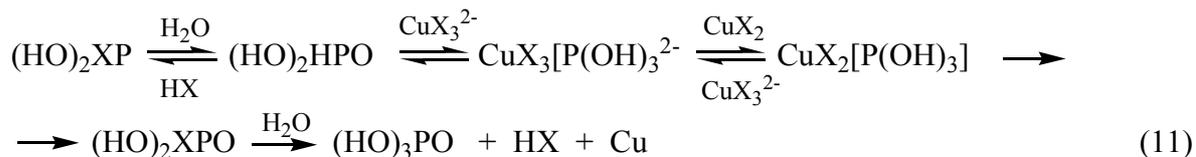


Дигалогенфосфин в присутствии воды неустойчив и быстро гидролизует до гипофосфористой кислоты $(\text{HO})\text{H}_2\text{PO}$:



Гипофосфористая кислота окисляется под действием галогенидов меди(I, II) до фосфористой и фосфорной кислот по аналогичной схеме.





Вследствие высокой устойчивости фосфорильной группы P=O гидрофосфорильные соединения существуют в оксидной форме. Однако при координации с низковалентными d-металлами изомеризуются в гидроксидную форму PH(OH)₂, PH(OH)₃ и координируются Р-атомом [15, 16]. Для Р-атома характерно образование пентавалентных продуктов с электроотрицательными заместителями – фосфоранов посредством двух σ-связей, либо σ- и π-связей [5]. Поскольку устойчивость фосфорана растет с уменьшением числа связей Р-Н, то стадии (10, 11) идут быстрее, чем (6, 7). Каталитический эффект ионов меди(II) обусловлен тем, что в отличие от Cu(II), они формируют устойчивые связи Р-Cu(I) с производными Р(III) за счет дативного d_π-d_π связывания. Поэтому окисление PH₃ галогенидами меди(II) до (HO)₃PO в присутствии ионов Cu(I) протекает легко.

Присутствие кислорода в PH₃-Ar газовой смеси способствует регенерации Cu(II), позволяет проводить процесс непрерывно и вести накопление целевого продукта. Реакцию (1) можно проводить также периодически, подавая в реактор сначала смесь PH₃-Ar, а затем кислород.

Выводы. Таким образом, предложены отдельный окислительно-восстановительный механизм окисления фосфина кислородом и координационный механизм формирования фосфорсодержащих продуктов в растворах комплексов меди(I,II). Ионы Cu(I) катализируют 8-электронное окислительное гидроксидирование PH₃ галогенидами Cu(II) до (HO)₃PO, протекающее через четыре 2-электронные редокс-стадии с образованием промежуточных PH₂X, PHX₂, (HO)₂PX, (HO)₂XPO галоген-, галогенгидрокси- комплексов фосфора (III).

Источник финансирования исследований. Работа выполнена в рамках проекта 0222/ГФ4 «Комплексная переработка печного газа фосфорного производства в товарную углерод-, кислород- и фосфорсодержащую продукцию» Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Комплексные соединения в катализе. Труды ИОКЭ. – Алматы: Наука КазССР. – 1980. – Т.22. – 144 с.
- [2] Дорфман Я.А., Юхт И.М., Левина Л.В., Полимбетова Г.С., Петрова Т.В., Емельянова В.С. Окисление фосфина и арсина комплексами металлов, свободным и связанным кислородом // Усп. хим. – 1991. – Т. 60, № 6. – С.1190-1228.
- [3] Corbridge D.E.C. Phosphorus 2000. Chemistry, biochemistry and technology. – Amsterdam-Lausanna-New York-Oxford-Shannon-Singapore: Elsevier, 2000. – 1258 p.
- [4] Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. – М.: Химия, 1972. – 740 с.
- [5] Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. – М.: Мир, 1967. – 357 с.
- [6] Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Лещева А.А. Гомогенные родий-медь-галогенидные каталитические системы для окисления и окислительного карбонилирования метана // Кинетика и катализ. – 2002. – Т. 43, № 4. – С. 550-557.
- [7] Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Менчикова Г.Н., Моисеева Г.Н., Гехман А.Е. Гомогенное каталитическое окисление легких алканов. Разрыв связей С-С в мягких условиях // Кинетика и катализ. – 2010. – Т. 51, № 5. – С. 691-696.
- [8] Дорфман Я.А. Жидкофазный катализ. – Алматы: Наука КазССР, 1981. – 364 с.
- [9] Темкин О.Н. Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты. – М.: ИКЦ «Академкнига». – 2008. – 918 с.
- [10] Темкин О.Н., Брук Д.С., Захарова Л.С., Одинцов К.Ю., Кацман Е.А., Петров И.В., Истомина О.Ю. Кинетические особенности реакции окисления циклогексена п-хинонами в водно-органических растворах катионных комплексов палладия (II) // Кинетика и катализ. – 2010. – Т. 51, № 5. – С. 715-727.
- [11] Полимбетова Г.С., Борангазиева А.К., Ибраимова Ж.У., Ергожин Е. Е., Мухитдинова Б.А. Окислительное гидроксидирование фосфина в водно-спиртовых растворах п-бензохинона // Ж. физ. хим. – 2014. – Т. 88, № 5. – С. 777-780.
- [12] Полимбетова Г.С., Борангазиева А.К., Ибраимова Ж.У., Бугубаева Г.О. Окислительное алкоксилирование фосфина в присутствии хлоридов меди(II, I). Сообщение 1. // Известия НАН РК, Серия химии и технологии. – 2012. – № 5. – С. 44-49.
- [13] Полимбетова Г.С., Абдраимова Р.Р., Борангазиева А.К., Ибраимова Ж.У. Механизм окислительного алкоксилирования фосфина в присутствии хлоридов меди (II,I). Сообщение 2. // Известия НАН РК, Серия химии и технологии. – 2012. – № 5 – С. 50-53.
- [14] Khan M.A., Vierling F. Detailed spectrophotometric study of copper (II) halides in anhydrous methanol // Inorg. Chem. – 1989. – V. 28, № 17. – P. 3306-3309.
- [15] Нифантьев Э. Е. Химия гидрофосфорильных соединений – М.: Наука – 1983 – 263 с.
- [16] Ерастов О.А., Никонов Г.Н. Функционально-замещенные фосфина и их производные – М.: Наука, 1986. 310 с.
- [17] Gusarova N.K., Verkhotourova S.L., Kazantseva T.L., Mikhailenko V.L., Arbuzova S.N., Trofimov B.A. Free-radical addition of phosphine to vinyl ethers: atom-economic synthesis of tris[2-(organyloxy)ethyl]phosphines and their derivatives // Mendeleev Commun. – 2011. – V. 21, № 1. – P. 17-18.

[18] Чернышева Н.А., Михайленко В.Л., Гусарова Н.К., Федоров С.В., Трофимов Б.А. Синтез трис(органилтиоэтил)фосфинов и их производных на основе реакции фосфина с винилсульфидами // Ж. общ. хим. – 2011. – Т. 81, вып. 3. – С. 373-376.

[19] Dorfman Ya.A., Aleshkova M.M., Polimbetova G.S., Levina L.V., Petrova T.V., Abdreimova R.P., Doroshkevich D.M. Новые реакции окислительного O-, N-, C-фосфорилирования органических соединений фосфором и фосфидами в присутствии комплексов металлов // Усп. хим. – 1993. – Т. 62, № 9. – С. 928-948.

REFERENCES

- [1] Complex compounds in a catalysis. Works of IOCE. *Almaty: Science of KazSSR*, **1980**, 22. 144 p. (In Russ.).
- [2] Dorfman Ya.A., Yukht I.M., Levina L.V., Polimbetova G.S., Petrova T.V., Yemelyanova V.S. *Uspekhi khimii*, **1991**, 60(6), 1190-1228. (In Russ.).
- [3] Corbridge D.E.C. Phosphorus 2000. Chemistry, biochemistry and technology. *Amsterdam-Lausanna-New York-Oxford-Shannon-Singapore: Elsevier*, **2000**, 1258 p. (In Eng.).
- [4] Purdela D., Vylchanu R. Chemistry of organophosphorus compounds. *M.: Chimiya*, **1972**, 740 p. (In Russ.).
- [5] Hudson R. Structure and mechanism of reactions organophosphorus compounds. *M.: Mir*, **1967**, 357 p. (In Russ.).
- [6] Chepaykin E.G., Bezruchenko A.P., Leshcheva A.A. *Kinetics and catalysis*, **2002**, 43(4), 550-557. (In Russ.).
- [7] Chepaykin E.G., Bezruchenko A.P., Menchikova G.N., Moiseyeva G.N., Gekhman A.E. *Kinetics and catalysis*, **2010**, 51(5), 691-696. (In Russ.).
- [8] Dorfman Ya.A. Liquid-phase catalysis. *Almaty: Science of KazSSR*, 1981, 364 p. (In Russ.).
- [9] Temkin O.N. Homogeneous metal complex catalysis. Kinetic aspects. *M.: Akademkniga*, **2008**, 918 p. (In Russ.).
- [10] Temkin O.N., Brook D.S., Zakharova L.S., Odincov K.Yu., Kacman E.A., Petrov I.V., Istomina O.Yu. *Kinetics and catalysis*, **2010**, 51(5), 715-727. (In Russ.).
- [11] Polimbetova G.S., Borangaziyeva A.K., Ibraimova Zh.U., Ergozhin E.E., Mukhitdinova B.A. *Journal of physical chemistry*, **2014**, 88(5), 777-780. (In Russ.).
- [12] Polimbetova G.S., Borangaziyeva A.K., Ibraimova Zh.U., Bugubayeva G.O. *News of NAN RK. Ser. Khim. Chim. Technol.*, **2012**, 5, 44-49. (In Russ.).
- [13] Polimbetova G.S., Abdreimova R.R., Borangaziyeva A.K., Ibraimova Zh.U. *News of NAN RK. Ser. Khim. Chim. Technol.*, **2012**, 5, 50-53. (In Russ.).
- [14] Khan M.A., Vierling F. *Inorg. Chem.*, **1989**, 28(17), 3306-3309 (In Eng.).
- [15] Nifant'ev E.E. Chemistry of the hydrophosphoric compounds. *M.: Nauka*, **1983**, 263 p. (In Russ.).
- [16] Erastov O.A., Nikonov G.N. Functionally substituent of phosphine and their derivatives. *M.: Nauka*, **1986**, 310 p. (In Russ.).
- [17] Gusarova N.K., Verkhoturova S.L., Kazantseva T.L., Mikhailenko V.L., Arbuzova S.N., Trofimov B.A. *Mendeleeev Commun.*, **2011**, 21(1), 17-18 (In Eng.).
- [18] Chernysheva N.A., Mikhaylenko V.L., Gusarova N.K., Fedorov S.V., Trofimov B.A. *Journal of general chemical*, **2011**, 81(3), 373-376. (In Russ.).
- [19] Dorfman Ya.A., Aleshkova M. M., Polimbetova G.S., Levina L.V., Petrova T.V., Abdreimova R.R., Doroshkevich D.M. *Uspekhi khimii*, **1993**, 62(9), 928-948. (In Russ.).

МЫС (I, II) КОМПЛЕКСТЕРІНІҢ ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕ ФОСФИННІҢ ОТТЕГІМЕН ТОТЫҒУЫНЫҢ КИНЕТИКАСЫ ЖӘНЕ МЕХАНИЗМІ. Хабарлама 2.

А.К. Борангазиева, Р.Р. Абдреимова, Ж.У. Ибраимова,
* Д.Н. Акбаева, Г.О. Бугубаева, Г.С. Полимбетова

«Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан;
* әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: оттегі, фосфин, тотығу, катализ, механизм.

Аннотация. Фосфиннің өзімен қосалқы жүретін пеш газының қышқыл қоспаларынан айырмашылығы қышқыл-негізді реакцияларда инерттілігімен сипатталады, сілті ерітінділерімен жұтылмайды, тотығу жолымен ғана залалсыздандырылады. Фосфиннің тотығуы үшін экологиялық қауіпсіз оттегін қолдану өте перспективті бағыт болып табылады. Фосфин едәуір күшті тотықсыздандырығыш агент болып есептеледі, бірақ катализатор қатыспағанда PH_3 -тің тотығуы өте жай жүреді. Катализаторды қолдану фосфиннің оттегімен залалсыздандыруын жұмсақ жағдайда 25-50 $^{\circ}\text{C}$ температурада, артық мөлшерсіз қысымда жүргізуге мүмкіндік береді.

Жұмыстың мақсаты ретінде фосфиннің оттегімен сулы ерітінділерде төменгі температуралық тотығу процесі үшін мыс (I, II) тұздарының негізінде тиімді металлокомплекті катализаторлар жасау, реакцияның кинетикасын, жүру механизмінің негізгі сатыларын анықтау болып табылады. Мыс галогенидтерінің CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) сулы ерітінділерінде 25-70 $^{\circ}\text{C}$ температура аралығында фосфиннің оттегімен фосфор қышқылдарын түзе едәуір тез тотығатыны табылды. Кинетика, редокс-потенциометрия, газды хроматография әдістерімен, физико-химиялық әдістер кешенімен процестің кинетикалық заңдылықтары анықталды. Фосфиннің жұтылуының конверсиялық қисықтары экстремалды және стационарлы екі бөлікпен сипатталады. Бірінші бөліктегі жылдамдық пен потенциалдың тәуелділігі анаэробты жағдайда алынған тәуелділіктерге ұқсас. Фосфиннің оттегімен тотығу реакциясының түйінді сатылары анықталды: PH_3 -тің мыс тұздарымен фосфор қышқылына дейін тотығуы және мыс катализаторының тотықсызданған формасының оттегімен тотығуы. Мыс галогенидтері ерітінділерінде фосфорқұрамды қосылыстар түзілуінің координациялық механизмі ұсынылды.

Поступила 02.07.2016 г.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Ильин А.И., Исламов Р.А., Ланкина М.В., Буркитбаев М.М., Сабитов А.Н., Жумабаев М.Р.</i> Изучение противомикробных свойств модифицированной твином-80 наносеры.....	5
<i>Жармагамбетова А.К., Ауезханова А.С., Талгатов Э.Т., Бектуров Е.А., Ахметова С.Н., Яскевич В.И.</i>	
Каталитические свойства железо(II)-содержащих геллан-неорганических композитов.....	12
<i>Туктин Б.Т., Нурғалиев Н.Н., Тенизбаева А.С., Бағашарова Б.М.</i> Превращение пропан-пропиленовой фракции на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах в ароматические углеводороды.....	20
<i>Конурбаев А.Е., Баешов А.Б., Ибраимова Г.Н.</i> Синтезирование коагулянтов при поляризации переменным током последовательно соединенных электролизеров, содержащих железный и алюминиевый электроды	28
<i>Борангазиева А.К., Абдреймова Р.Р., Ибраимова Ж.У., Акбаева Д.Н., Бугубаева Г.О., Полимбетова Г.С.</i>	
Поглощение фосфористого водорода растворами солей меди (I, II). Сообщение 1.	36
<i>Борангазиева А.К., Абдреймова Р.Р., Акбаева Д.Н., Ибраимова Ж.У., Бугубаева Г.О., Полимбетова Г.С.</i> Кинетика и механизм окисления фосфина кислородом в растворах комплексов меди (I, II). Сообщение 2.....	42
<i>Бакирова Б.С., Акбаева Д.Н., Сейлханова Г.А., Борангазиева А.К.</i> Особенности процессов комплексообразования иона палладия (II) с поливинилпирролидоном.....	48
<i>Туктин Б.Т., Шаповалова Л.Б., Кубашева А.Ж., Егизбаева Р.И.</i> Неокислительная конверсия C ₁ - C ₄ - углеводородов на биметаллическом Mo-Zn / Al ₂ O ₃ +ZSM – катализаторе.....	56
<i>Конурбаев А.Е., Баешов А.Б., Мырышова А.С., Кадирбаева А.С.</i> Растворение алюминиевого электрода в растворе HCl+Na ₂ SO ₄ при поляризации переменным током.....	62
<i>Баешов А.Б., Кадирбаева А.С., Баешова А.Қ.</i> Электрохимическое поведение никеля при поляризации анодным импульсным током в растворе сульфата натрия.....	68
<i>Гылымхан Н.Т., Жумағалиева Ш.Н., Абилов Ж.А.</i> Получение полимерных лекарственных форм экстракта из растения Тамарикс.....	74
<i>Мырзабек А.Б., Токтабаева А.К., Тумабаева А.М.</i> Исследование физико-химических свойств полимерных комплексов на основе плуроника.....	81
<i>Рамазанов К. Р.</i> Кумольная технология производства поликонденсационных мономеров (фенол и ацетон): проблемы, пути их решения и перспективы для Казахстана.....	87
<i>Сартова Ж.Е., Сағандықова Г.Н., Алимжанова М.Б.</i> Определение консервантов в составе безалкогольных напитков методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.....	96
<i>Сейлханова Г.А., Усипбекова Е.Ж., Березовский А.В., Утешева А.А.</i> Влияние полиэтиленгликоля на степень чистоты катодного таллия.....	105