

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 (412)

ШІЛДЕ – ТАМЫЗ 2015 ж.

ИЮЛЬ – АВГУСТ 2015 г.

JULY – AUGUST 2015

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. Баешов**; 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://наука-нанрк.kz / chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2015

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. Burkibayev**, 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, 2015

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 412 (2015), 12 – 17

**CATALYTIC SYSTEM ON THE BASIS OF POLYACRYLIC ACID
AND COPPER (II) CHLORIDE IN REACTION
OF YELLOW PHOSPHORUS OXIDATION**

**D. N. Akbayeva¹, G. A. Seilkhanova¹, A. N. Bektigulova¹,
Zh. Zh. Kenzhalina¹, A. N. Imangalieva¹, A. M. Kopyshv¹, G. S. Polimbetova²,
Zh. U. Ibraimova², A. K. Borangaziyeva²**

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,

²D. V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: dnakbayeva@inbox.ru

Key words: catalysis, phosphorus, copper, polyelectrolyte, water.

Abstract. The synthesis of complexes on the basis of copper (II) chloride and polyacrylic acid (PAA) was carried out. The structure and durability of these complexes was established. Testing of the obtained complexes as catalysts was carried out in reaction of yellow phosphorus (P₄) liquid-phase oxidation to yield phosphoric acid by oxygen in soft conditions in a water-toluene solutions (50-70 °C, P_{O₂} = 1 atm). Catalytic activity of the obtained copper complexes on the oxidation rate of P₄ by oxygen in water solutions has been established. Yellow phosphorus effectively was oxidized by oxygen in water-toluene solutions of the complexes Cu (II)-PAA with formation of phosphorous and phosphoric acids. Using the potentiometry, conductometry, volumetry, redox-potentiometry, photocolormetry the composition, structure CuCl₂-PAA system, and also the kinetics, the intermediate and final products were investigated. The optimum conditions of reaction were defined. It was established that oxidizing hydrolysis of yellow phosphorus proceeded on the oxidation-reduction mechanism and consisted of two key stages: Cu (II) reduction by yellow phosphorus and oxidation of reduced forms of copper. High P₄ conversion was observed at 50 °C, P_{O₂} = 1 atm and a molar ratio [[Cu(PAA)₂Cl₂]: [P₄] = (1:8,8). Results of research can be as a basis for development of effective catalytic systems for the «chlorine-free» ecologically safe catalytic ways of valuable inorganic phosphorus-containing compounds obtaining.

УДК 541.128.12:547.241

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ
ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ХЛОРИДА МЕДИ (II)
В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЖЕЛТОГО ФОСФОРА**

**Д. Н. Акбаева¹, Г. А. Сейлханова¹, А. Н. Бектигулова¹,
Ж. Ж. Кенжалина¹, А. Н. Имангалиева¹, А. М. Копышев¹, Г. С. Полимбетова²,
Ж. У. Ибраимова², А. К. Борангазиева²**

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

²Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: катализ, фосфор, медь, полиэлектrolит, вода.

Аннотация. Проведён синтез комплексов на основе хлорида меди(II) и полиакриловой кислоты (ПАК), установлены их состав и прочность. Тестирование полученных комплексов в качестве катализаторов осуществляли в реакции жидкофазного окисления жёлтого фосфора (P₄) до фосфорной кислоты кислородом в мягких условиях в водно-толуольных средах (50–70 °C, P_{O₂} = 1 атм). Обнаружена каталитическая активность

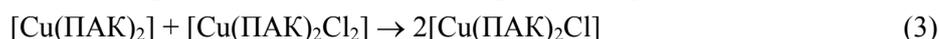
полученных комплексов меди на скорость окисления P_4 кислородом в водных растворах. Жёлтый фосфор эффективно окисляется кислородом в водно-толуольных растворах комплексов $Cu(II)$ -ПАК с образованием фосфористой и фосфорной кислот. Методами кинетики, потенциометрии, кондуктометрии, волюмометрии, редокс-потенциометрии, 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 pH 0,02 единицы pH. 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, pH среды, температуре. Константы устойчивости медь-полимерных комплексов рассчитывали на основании модифицированного метода Бьеррума [12].

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).

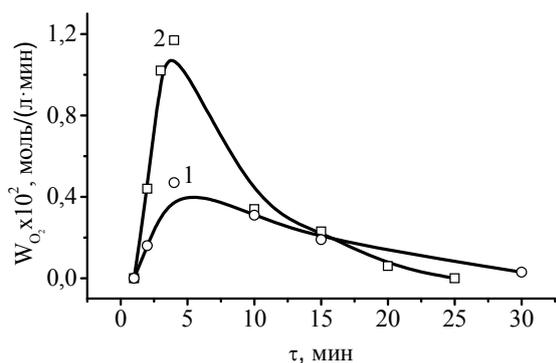


Рисунок 1 – Кинетические кривые окисления P₄ кислородом в водно-толуольном растворе [Cu(ПАК)₂Cl₂].

Условия реакции, моль/л: [Cu(ПАК)₂Cl₂] 0,12;
[P₄] 1,06; [H₂O] 50; [C₇H₈] 0,94; [O₂] (1,66-1,93)·10⁻¹;
T, °C: 1 – 40; 2 – 50.

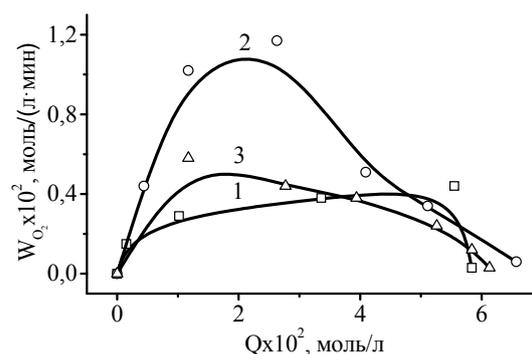


Рисунок 2 – Конверсионные кривые окисления P₄ кислородом водно-толуольном растворе [Cu(ПАК)₂Cl₂].

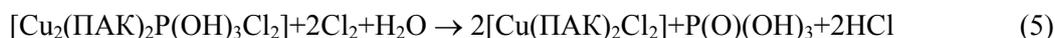
Условия реакции, моль/л:
[P₄] 1,06; [H₂O] 50; [C₇H₈] 0,94; [O₂] 1,66·10⁻¹; 50 °C;
[Cu(ПАК)₂Cl₂]: 1 – 0,06; 2 – 0,12; 3 – 0,24

Таблица 2 – Жидкофазное окисление P₄ кислородом в водно-толуольных растворах в присутствии катализатора [Cu(ПАК)₂Cl₂]

№ опыта	Состав раствора, моль/л				T, °C	Выход продуктов, %		TON, моль кислот/(моль Кт)	TOF, моль кислот/(моль Кт·ч)
	Кт	P ₄	C ₇ H ₈	H ₂ O		H ₃ PO ₃	H ₃ PO 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(ПАК)₂Cl₂, [O₂] (1,18-1,66)·10⁻¹ моль/л.

В реакционных растворах фосфористая кислота присутствует в виде мезеобразных комплексов меди (I) типа [Cu(ПАК)₂P(OH)₃Cl] и [Cu₂(ПАК)₂P(OH)₃Cl₂], которые легко подвергаются окислительному разложению хлором до [Cu(ПАК)₂Cl₂] 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_в, k_{ок} – константы скорости ключевых стадий (2, 4), Кт – [Cu(ПАК)₂Cl₂]):

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

Для системы $[Cu(ПАК)_2Cl_2] \cdot H_2O \cdot P_4 \cdot C_7H_8 \cdot O_2$ при 50 °С рассчитаны k_b , $k_{ок}$ и определены значения энергии активации (E^\ddagger) и энтропии (ΔS^\ddagger): $k_b = 2 \cdot 10^4$ л²/моль²·мин, $k_{ок} = 9,5 \cdot 10^{-1}$, л/моль·мин, $E^\ddagger = 45,6$ кДж/моль, $\Delta S^\ddagger = -82,0$ Дж/моль·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] Абдреимова 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] Абдреимова 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] Абдреимова 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] Абдреимова 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., Абдреимова 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., Абдреимова 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., Абдреимова Р.Р. Окислительное алкоксилирование тетрафосфора // Ж. общ. химии. – 1993. – Т. 63, № 2. – С. 289-303.
- [18] Дорфман Я.А., Абдреимова 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.

[19] Abdreimova R.R., Akbayeva D.N., Polimbetova G.S., Caminade A.-M., Majoral J.-P. Chlorine free synthesis of organophosphorus compounds based on the functionalization of white phosphorous (P₄) // Phosph. Sulf. Silic. – 2000. – Vol. 156. – P. 239-254.

[20] Фаизова Ф.Х., Акбаева Д.Н., Алиев М.Б., Абдреимова Р.Р. Окисление белого фосфора кислородом в спиртовых растворах синергического FeCl₃/CuCl₂ катализатора // Изв. НАН РК. Сер. хим. – 2006. – Т. 355, № 1. – С. 27-32.

REFERENCES

- [1] Bekturov E.A. Polymeric electrolytes, hydrogels, complexes and catalysts. Almaty: *Print-S LLP*, 2007, 241 p. (in Russ.).
- [2] Bekturov E.A., Bimendina L.A., Kudaybergenov S.E. Polymeric complexes and catalysts. Almaty: *Nauka*, 1982, 192 p. (in Russ.).
- [3] Pomogaylo A.D. The polymer-immobilized metalcomplex catalysts. M.: *Nauka*, 1988, 303 p. (in Russ.).
- [4] Bekturov E.A., Kudaybergenov S.E. Catalysis by polymers. Alma-Ata: *Nauka*, 1988, 181 p. (in Russ.).
- [5] Bimendina L.A., Yashkarova M.G., Kudaybergenov S.E., Bekturov E.A. Polymeric complexes. Semipalatinsk: *SGU*, 2003, 285 p. (in Russ.).
- [6] Bekturov E.A., Bimendina L.A. Interpolimeric complexes. Alma-Ata: *Nauka*, 1977, 264 p. (in Russ.).
- [7] Abdreimova R.R., Faizova F.Kh., Ibraimova Zh.U., Borangaziyeva A.K., Karimova A.A., Komashko L.V., Polimbetova G.S. *Izvestiya NAN RK. Seriya himicheskaya*, 2008, 1, 11-17 (in Russ.).
- [8] Abdreimova R.R., Faizova F.Kh., Ibraimova Zh.U., Borangaziyeva A.K., Karimova A.A., Komashko L.V., Polimbetova G.S. *Izvestiya NAN RK. Seriya himicheskaya*, 2008, 1, 46-50 (in Russ.).
- [9] Abdreimova R.R., Faizova F.Kh., Karimova A.A., Suleymenova Zh.N., Komashko L.V., Polimbetova G.S. *Izvestiya NAN RK. Seriya himicheskaya*, 2009, 3, 46-51 (in Russ.).
- [10] Abdreimova R.R., Faizova F.Kh., Karimova A.A., Suleymenova Zh.N., Ibraimova Zh.U., Bugubayeva G.O., Borangaziyeva A.K., Komashko L.V., Polimbetova G.S. *Izvestiya NAN RK. Seriya himicheskaya*, 2009, 3, 52-57 (in Russ.).
- [11] Physical and chemical methods of the analysis. The manual for higher education institutions. L.: *Himiya*, 1988, 219 p. (in Russ.).
- [12] Ergozhin E.E., Utkelov B.B. Chelate polymeric reagents. Almaty: *Gylym*, 1998, 247 p. (in Russ.).
- [13] Thermal phosphoric acid, salts and fertilizers on its basis / Under the editorship of I.N. Postnikov. M.: *Himiya*, 1980, 330 p. (in Russ.).
- [14] Topalova O.V., Krayeva N.V. Methodical instructions to laboratory works for students of specialty OOS, BTP a full-time department – the 3rd course, the 6th semester. Tyumen: *TyumGASA*, 2005, 22 p. (in Russ.).
- [15] Dorfman Ya.A., Abdreimova R.R., Levina L.V., Petrova T.V. *Kinetika i katalyz*, 1989, 30(6), 1484-1486 (in Russ.).
- [16] Dorfman Ya.A., Abdreimova R.R., Levina L.V., Petrova T.V. *Zhurnal obschei himii*, 1989, 59(2), 481-482 (in Russ.).
- [17] Dorfman Ya.A., Abdreimova R.R. *Zhurnal obschei himii*, 1993, 63(2), 289-303 (in Russ.).
- [18] Dorfman Ya.A., Abdreimova R.R., Akbayeva D.N. *Kinetika i katalyz*, 1995, 36(1), 103-110 (in Russ.).
- [19] Abdreimova R.R., Akbayeva D.N., Polimbetova G.S., Caminade A.-M., Majoral J.-P. Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 2000, 156, 239-254 (in Eng.).
- [20] Faizova F.Kh., Akbayeva D.N., Aliev M.B., Abdreimova R.R. *Izvestiya NAN RK. Seriya himicheskaya*, 2006, 355(1), 27-32 (in Russ.).

ПОЛИАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫ ЖӘНЕ МЫС (II) ХЛОРИДІ НЕГІЗІНДЕ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ЖҮЙЕ САРЫ ФОСФОРДЫҢ ТОТЫҒУ РЕАКЦИЯСЫНДА

Д. Н. Ақбаева¹, Г. А. Сейілханова¹, А. Н. Бектігүлова¹, Ж. Ж. Кенжалина¹, А. Н. Иманғалиева¹,
А. М. Копышев¹, Г. С. Полимбетова², Ж. У. Ыбрайымова², А. К. Боранғазиева²

¹Эль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

²Д. В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: катализ, фосфор, мыс, полиэлектролит, су.

Аннотация. Мыс (II) хлориді және полиакрил қышқылы (ПАҚ) негізінде комплекстер синтезделді, олардың құрамы және беріктігі анықталды. Сулы-толуолды орталарда жұмсақ жағдайда (50–70 °С, P_{O2} = = 1 атм) сары фосфордың (P₄) фосфор қышқылына дейін оттегімен сұйық фазалық тотығу реакциясында жоғарыда алынған комплекстер катализаторлар ретінде сынақтан өткізілді. Сулы ерітінділердегі P₄-тің оттегімен тотығу жылдамдығына алынған мыс комплекстерінің каталитикалық белсенділік әсері табылды. Cu(II)-ПАҚ комплекстерінің сулы-толуолды ерітінділерінде сары фосфор оттегімен фосфорлы және фосфор қышқылдарын түзе тиімді тотығады. Кинетика, потенциометрия, кондуктометрия, волюмометрия, редокс-потенциометрия, фотоколориметрия әдістерімен CuCl₂-ПАҚ жүйелерінің құрамы мен құрылысы, сондай-ақ реакцияның аралық және ақтық өнімдері зерттелді, қолайлы жағдайлары анықталды. Сары фосфордың тотықтырғыш гидролиз реакциясы тотығу-тотықсыздану механизмі бойынша жүретіні және екі түйінді сатыдан тұратыны анықталды: Cu(II)-нің сары фосформен тотықсыздануы және мыстың тотықсызданған формаларының тотығуы. Сары фосфордың жоғары конверсиясы 50 °С, P_{O2} 1 атм және [[Cu(ПАҚ)₂Cl₂]:[P₄] = (1:8,8) молярлық қатынасы кезінде байқалады. Зерттеу нәтижелері бағалы бейорганикалық фосфорқұрамды қосылыстарды алудың «хлорсыз» экологиялық қауіпсіз каталитикалық тәсілдері үшін тиімді катализаторлар жасау негіздері бола алады.

Поступила 29.07.2015г.

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

[www:nauka-nanrk.kz](http://www.nauka-nanrk.kz)

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 03.08.2015.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
4,75 п.л. Тираж 300. Заказ 4.