

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. Akbayeva<sup>1</sup>, G. A. Seilkhanova<sup>1</sup>, A. N. Bektigulova<sup>1</sup>,  
Zh. Zh. Kenzhalina<sup>1</sup>, A. N. Imangaliева<sup>1</sup>, A. M. Kopshev<sup>1</sup>, G. S. Polimbetova<sup>2</sup>,  
Zh. U. Ibraimova<sup>2</sup>, A. K. Borangaziyeva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,

<sup>2</sup>D. 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 ( $P_4$ ) liquid-phase oxidation to yield phosphoric acid by oxygen in soft conditions in a water-toluene solutions ( $50\text{--}70^\circ\text{C}$ ,  $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$ ). Catalytic activity of the obtained copper complexes on the oxidation rate of  $P_4$  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, volumometry, redox-potentiometry, photocalorimetry the composition, structure  $\text{CuCl}_2\text{-PAA}$  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  $P_4$  conversion was observed at  $50^\circ\text{C}$ ,  $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$  and a molar ratio  $[[\text{Cu}(\text{PAA})_2\text{Cl}_2]] : [\text{P}_4] = (1:8.8)$ . 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. Акбаева<sup>1</sup>, Г. А. Сейлханова<sup>1</sup>, А. Н. Бектигулова<sup>1</sup>,  
Ж. Ж. Кенжалина<sup>1</sup>, А. Н. Имангалиева<sup>1</sup>, А. М. Копышев<sup>1</sup>, Г. С. Полимбетова<sup>2</sup>,  
Ж. У. Ибраимова<sup>2</sup>, А. К. Борангазиева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

<sup>2</sup>Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан

**Ключевые слова:** катализ, фосфор, медь, полиэлектролит, вода.

**Аннотация.** Проведён синтез комплексов на основе хлорида меди(II) и поликарболовой кислоты (ПАК), установлены их состав и прочность. Тестирующие полученных комплексов в качестве катализаторов осуществляли в реакции жидкофазного окисления жёлтого фосфора ( $P_4$ ) до фосфорной кислоты кислородом в мягких условиях в водно-толуольных средах ( $50\text{--}70^\circ\text{C}$ ,  $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$ ). Обнаружена каталитическая активность

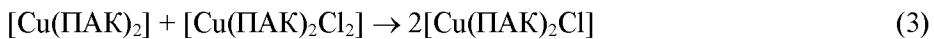
полученных комплексов меди на скорость окисления  $P_4$  кислородом в водных растворах. Жёлтый фосфор эффективно окисляется кислородом в водно-толуольных растворах комплексов Cu(II)-ПАК с образованием фосфористой и фосфорной кислот. Методами кинетики, потенциометрии, кондуктометрии, волюметрии, редокс-потенциометрии, 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  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{O_2} = 1$  атм и мольном соотношении  $[Cu(\text{ПАК})_2Cl_2]:[P_4] = (1:8,8)$ . Результаты исследования могут служить основой для разработки эффективных катализитических систем для «бесхлорных» экологически безопасных катализитических 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 нанокомпозиты проводят окислительный алкоголиз 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 катализитические системы на основе хлорида меди(II) и полиакриловой кислоты (ПАК) для реакции жидкофазного окисления  $P_4$  в водно-толуольных растворах кислородом в мягких условиях ( $50\text{-}70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{O_2} = 1$  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  $[Cu(\text{ПАК})_2Cl_2]$  желтым фосфором с образованием фосфорной кислоты (2) и окисления восстановленных форм меди ( $[Cu(\text{ПАК})_2]$ ) хлоридом меди(II)  $[Cu(\text{ПАК})_2Cl_2]$  (3).



Образующиеся комплексы Cu(I)-ПАК быстро окисляются кислородом до комплексов Cu(II)-ПАК (4).



В результате протекания стадии (4) компонент  $[Cu(\text{ПАК})_2Cl_2]$  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  $[Cu(\text{ПАК})_2Cl_2]$ .

### 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 «PHYWE») 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 меди-полимерных комплексов рассчитывали на основании модифицированного метода Бьеरрума [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 катализитического 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<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>), количество поглощенного кислорода  $Q$  (моль·л<sup>-1</sup>) и редокс-потенциал каталитического раствора  $\varphi$  (В) в момент времени  $t$  (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). На основе анализа результатов потенциометрического, кондуктометрического исследования установлен состав полимерметаллического комплекса  $[Cu(\text{ПАК})_2Cl_2]$ . Процесс комплексообразования сопровождается выделением протонов (понижением pH среды), что обуславливает повышение электропроводности системы. Из концентрационных констант устойчивости комплекса  $[Cu(\text{ПАК})_2Cl_2]$ , полученных модифицированным методом Бъерумма, рассчитаны константы образования комплекса при разных температурах (таблица 1).

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

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

Комплекс  $[Cu(\text{ПАК})_2Cl_2]$  был синтезирован и протестиран в реакции окислительного гидроксилирования желтого фосфора ( $P_4$ ). Установлено, что  $P_4$ , растворённый в толуоле, быстро окисляется  $O_2$  при 50-70 °C в водных растворах комплекса  $[Cu(\text{ПАК})_2Cl_2]$ . В проведенных кинетических экспериментах было использовано соотношение  $[Cu(\text{ПАК})_2Cl_2]:[P_4] = 1:(4,4-17,7)$ . 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  $[Cu(\text{ПАК})_2Cl_2]-H_2O-P_4-C_7H_8-O_2$ , 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  $[Cu(\text{ПАК})_2Cl_2]$  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  $[Cu(\text{ПАК})_2Cl_2]:[P_4] = (1:8,8)$  (рисунок 2).

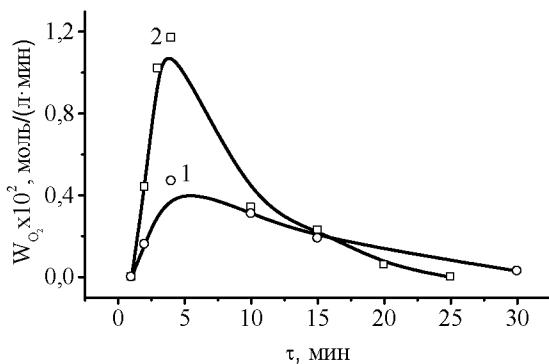


Рисунок 1 – Кинетические кривые окисления  $P_4$  кислородом в водно-толуольном растворе  $[Cu(ПАК)_2Cl_2]$ .

Условия реакции, моль/л:  $[Cu(ПАК)_2Cl_2]$  0,12;  $[P_4]$  1,06;  $[H_2O]$  50;  $[C_7H_8]$  0,94;  $[O_2]$   $(1,66\text{--}1,93)\cdot10^{-1}$ ;  $T, ^\circ C$ : 1 – 40; 2 – 50.

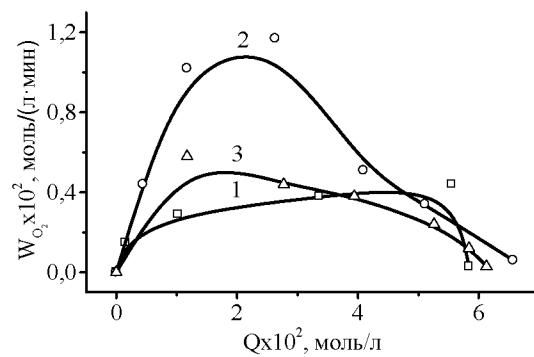


Рисунок 2 – Конверсионные кривые окисления  $P_4$  кислородом водно-толуольным растворе  $[Cu(ПАК)_2Cl_2]$ .

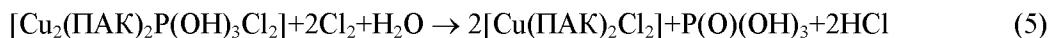
Условия реакции, моль/л:  $[P_4]$  1,06;  $[H_2O]$  50;  $[C_7H_8]$  0,94;  $[O_2]$   $1,66\cdot10^{-1}$ ;  $50^\circ C$ ;  $[Cu(ПАК)_2Cl_2]$ : 1 – 0,06; 2 – 0,12; 3 – 0,24

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

№ опыта	Состав раствора, моль/л				T, °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  $[Cu(ПАК)_2Cl_2]$ ,  $[O_2]$   $(1,18\text{--}1,66)\cdot10^{-1}$  моль/л.

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



Средняя продолжительность опытов составляла 30-40 минут. В зависимости от условий процесса число катализитических 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  $k_b$ ,  $k_{ok}$  – константы скорости ключевых стадий (2, 4), Кт –  $[Cu(ПАК)_2Cl_2]$ ):

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

Для системы  $[Cu(ПАК)_2Cl_2] \cdot H_2O \cdot P_4 \cdot C_7H_8 \cdot O_2$  при  $50^{\circ}C$  рассчитаны  $k_b$ ,  $k_{ok}$  и определены значения энергии активации ( $E^\ddagger$ ) и энтропии ( $\Delta S^\ddagger$ ):  $k_b = 2 \cdot 10 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{мин}$ ,  $k_{ok} = 9,5 \cdot 10^{-1}$ , л/моль·мин,  $E^\ddagger = 45,6 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -82,0 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ . 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-O, Р=O (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 поликарболовой кислоты (ПАК). Приготовленные комплексы протестираны в качестве катализаторов реакции жидкофазного окисления  $P_4$  кислородом в водно-толуольных средах в мягких условиях. Установлены кинетические закономерности, ключевые стадии, найдены оптимальные условия катализитического процесса. Обнаружено промотирующее влияние поликарболовой кислоты, катализатора на скорость реакции и выход фосфорсодержащих продуктов. Высокая конверсия  $P_4$  наблюдается при  $50^{\circ}C$ ,  $P_{O_2} 1 \text{ атм}$  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. Каталит 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 фосфата 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 фосфата 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 алcoxилирование 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 алcoxилирование 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 алcoxилирования 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 ( $P_4$ ) // 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  $FeCl_3/CuCl_2$  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 hemical 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., Akbaeva 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. Ақбаева<sup>1</sup>, Г. А. Сейілханова<sup>1</sup>, А. Н. Бектігұлова<sup>1</sup>, Ж. Ж. Кенжалина<sup>1</sup>, А. Н. Иманғалиева<sup>1</sup>,  
А. М. Копышев<sup>1</sup>, Г. С. Полимбетова<sup>2</sup>, Ж. У. Үбрайымова<sup>2</sup>, А. К. Боранғазиева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Әль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,

<sup>2</sup> Д. 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 °C,  $P_{O_2} = 1$  атм) сары фосфордың ( $P_4$ ) фосфор қышқылына дейін оттегімен сұйық фазалық тотығу реакциясында жоғарыда алынған комплекстер катализаторлар ретінде сынақтан өткізілді. Сулы ерітінділердегі  $P_4$ -тің оттегімен тотығу жылдамдығына алынған мыс комплекстерінің катализикалық белсенділік есепі табылды.  $Cu(II)$ -ПАҚ комплекстерінің сулы-толуолды ерітінділерінде сары фосфор оттегімен фосфорлы және фосфор қышқылдарын түзе тиімді тотығады. Кинетика, потенциометрия, кондуктометрия, волюметрия, редокс-потенциометрия, фотоколориметрия әдістерімен  $CuCl_2$ -ПАҚ жүйелерінің құрамы мен құрылымы, сондай-ақ реакцияның аралық және актық өнімдері зерттелді, колайлы 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 тотықсызданданған формаларының тотығуы. Сары фосфордың жоғары конверсиясы 50 °C,  $P_{O_2}$  1 атм және  $[[Cu(PAK)_2Cl_2]] : [P_4] = (1:8,8)$  молярлық қатынасы кезінде байқалады. Зерттеу нәтижелері бағалы бейорганикалық фосфорқұрамды қосылыстарды алудың «хлорсызы» экологиялық қауіпсіз катализикалық тәсілдері үшін тиімді катализаторлар жасау негіздері бола алады.

Поступила 29.07.2015г.