

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЪ-ФАРАБИ

ХАБАРШЫ ВЕСТНИК

ХИМИЯ
СЕРИЯСЫ

СЕРИЯ
ХИМИЧЕСКАЯ

АЛМАТЫ

№1 (61)

2011



СОДЕРЖАНИЕ

З. А. Мансуров. Перспективные нанотехнологии и материалы института проблем горения.	18
А. С. Мукасян. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез реакционных растворов.	28
А.С. Рогачев. СВС механически активированных систем.	32
В. Е. Мессерле, А. Б. Устименко. Образование колоссальных (гигантских) углеродных нанотрубок в плазмохимическом реакторе.	38
А. Р. Бродский. Мессбауэровская спектроскопия гомогенных каталитических систем типа Циглера - Натта.	43
А. Р. Бродский. Мессбауэровская спектроскопия иммобилизованных каталитических систем типа Циглера - Натта.	50
А. Р. Бродский. Зависимость состава гомогенных каталитических систем типа Циглера – Натта от времени.	55
У. Карабалин, Ф. Сериков, О. Лызлов, Э. Якупова, Э. Макишев, Ж. Каирбеков, М. Исмагулов. Перспективы переработки твердых углеводородов Кендерлыкского угольно-сланцевого месторождения восточно-казахстанской области республики Казахстан.	61 ✓
У. Карабалин, Ф. Сериков, О. Лызлов, Н. Бачилова, Э. Якупова, А. Елеукулова. Влияние обработки известняка-ракушечника растворами полисульфида кальция на его долговечность.	66
Х. А. Суербасев, Г. Ж. Сейтенова, Ф. М. Кананиева. Противотуберкулезное лекарственное средство ПАСК (п-аминосалициловая кислота).	71
Х.А. Суербасев, Г.Ж. Жаксылыкова. Спазмолитическое лекарственное средство «Нововалидол».	76
Е. Тилеуберди, Е. К. Онгарбаев, Б. К. Тулеутаев, З. А. Мансуров. Получение битумов из органической части нефтебитуминозных пород республики Казахстан.	79
Ж. К. Каирбеков, К. К. Катаева, М. З. Есеналиева, Ж. К. Мылтыкбаева. Результаты укрупненных испытаний промышленных катализаторов МНХ, НХ, СКН-39Н в процессе гидрирования бутиндиола-1,4.	83 ✓
Ж. К. Каирбеков, Н. Т. Смагулова, Т. Ш. Досмаил, М. З. Есеналиева, Ж. Мунайтпасов. Применение водяного пара в процессах гидроочистки и гидродеалкилирования.	86 ✓
М. Б. Алимжанова, К. А. Мальцева, Б. Н. Кенесов, Д. Х. Камысбаев. Исследование фракционного состава нефти месторождения Косчагыл методом газовой хроматографии.	90
Р. К. Нурбаева, Д. К. Жамбакин, К. А. Кадирбеков, С. Р. Конуспаев. Состав продуктов термического крекинга технического парафина.	93
А. С. Афанасьева, А. Б. Ауезов, А. К. Коканбаев. Сравнительное гидрирование растительных масел на палладиевом и никелевом катализаторах.	98
И. А. Шлыгина, Л. А. Шокорова, Ж. Х. Ташмухамбетова, К. А. Жубанов. Исследование активации С-Н связи в алканах на иммобилизованных металлкомплексных катализаторах кинетическим и квантовохимическим методами.	102
С. А. Тунгатарова, М. Жумабек. Синтез олефинов и кислородсодержащих смесей из C ₃ -C ₄ алканов.	107
С. А. Тунгатарова, Т. С. Байжуманова. Pt-Ru катализаторы на сотовых блочных носителях для селективного каталитического окисления и парокислородной конверсии метана.	112
Р. Г. Каратабанов, Э. К. Ким. Разработка интеллектуальных систем управления насосными станциями транспортировки нефти.	118
Р. С. Спабекова, Б. Н. Кабылбекова, Р. С. Жанабекова. Мультимедийные демонстрационные модели опытов по квантовым эффектам и их использование в учебном процессе.	121

Р. Байжуманова., Е. Шалданбаева., Д. Омарова., С. Н.Калугин. Синтез аминометилирующих агентов.	328
Р. А. Музычкина, Д. Ю. Корулькин. Изучение химического состава дикорастущих казахстанских видов растений Polygonum.	332
Ж. С. Ахметкаримова, Д. Р. Жиенбаева, С. Д. Фазылов, О. А. Нуркенов. Синтез тиамидов на основе биогенных аминов, ароматических альдегидов и серы.	337
А. В. Болдашевский. 3+3-циклоприсоединение 4-хлор-5-формилтиазолин-2-она с тиомочевинной.	340
А. В. Болдашевский, А. Нухулы, С. Д. Фазылов, К. А. Аяпбергенов. Синтезы п-сульфанилбензальминов в условиях микроволнового облучения.	343
Р. К. Рахметуллаева, А. К. Токтабаева, Б. Хавилхайрат, Т. Анламас. Композиционные материалы на основе винилового эфира этиленгликоля.	347
Е. Е. Жатканбаев, Ж. К. Жатканбаева. Полиамфолитные гидрогели на основе винилового эфира моноэтаноламина и малеинового ангидрида в интерполимерных реакциях.	351
К. Досумов, З. Т. Жексенбаева, Е. Шайзадаулы. Термодесорбция адсорбированного кислорода с $MnCeLaBaSr/(\gamma+\theta)Al_2O_3$ катализаторов.	356
С. Турганбай, К. Б. Мусабеков, С. Б. Айдарова. Получение высокодисперсной гидрофильной (коллоидной) серы и стабилизация суспензий серы.	363
А. А. Тургумбаева, М. Токтарбек, Г. Ш. Бурашева, А. М. Онжигитов. Липофильный состав черного тмина.	367
Ж. К. Каирбеков, Е. А. Аубакиров, А. Е. Сагимбаева. Электровосстановление п-нитродизетиланилина на никелевых композитных-электродах.	371 ✓
Ж. К. Каирбеков, Е. А. Аубакиров, А. Е. Сагимбаева. Электрокаталитический синтез ароматических аминов на никелевых композитных электродах.	374 ✓
М. Ф. Файзуллаева, Ж. К. Каирбеков, Е. А. Аубакиров, С. Э. Нурманов. Аминирование изопропилэтинилкарбинола в присутствии алюмокобальтовых катализаторов.	377 ✓
В. В. Соколова, Л. А. Шокорова, И. С. Чанышева, Ж. Х. Ташмухамбетова, К. А. Жубанов. Исследование механизма процесса окисления углеводов кислородом в присутствии иммобилизованных комплексов меди (II) и кобальта (II).	381
Д. Н. Акбаева, Г. С. Полимбетова. Каталитическое окисление белого фосфора кислородом в спиртовых растворах.	386
Б. А. Жубанов, П. Е. Мессерле. «Ацилирование с дегидридоконденсацией» (реакция Жубанова-Мессерле) – способ синтеза ароматических дикетодиангидридов.	391
А. О. Адильбекова, К. И. Омарова, А. С. Уразгулова, К. Б. Мусабеков. Закономерности вытеснения нефти (70% раствор в керосине) из пористых систем водными растворами полиэлектролитных комплексов ионных ПАВ.	397
И. М. Городецкий. Новая технология ориентированной резки боковых стволов для повышения добычи нефти.	404
Ж. К. Каирбеков, Е. А. Аубакиров, М. З. Есеналиева. Усовершенствование стадий каталитического гидрирования нитро-613.	409 ✓
Ж. К. Каирбеков, Е. А. Аубакиров, Ж. Х. Ташмухамбетова. Каталитическое восстановление нитро-613.	413 ✓
Е. А. Аубакиров, Ж. К. Каирбеков, М. Ф. Файзуллаева, И. М. Мусабаев, М. С. Туленов, С. А. Елеуова. Вторичная каталитическая переработка изношенных автомобильных шин.	416 ✓
Е. А. Аубакиров, Ж. К. Каирбеков, М. Ф. Файзуллаева, И. М. Мусабаев, Э. Джолдасова. Каталитическая переработка отходов пластмассовых материалов.	419 ✓
Ж. Т. Ешова, Ж. К. Каирбеков, М. З. Есеналиева. Каталитическая гидрогенизация угля Кияктинского месторождения.	421 ✓
Ж. К. Каирбеков, А. К. Молдабаев, Ж. Т. Ешова, М. И. Байкенов. Процесс гидрогенизации угля с использованием катализаторов на основе железа.	426 ✓

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ БЕЛОГО ФОСФОРА КИСЛОРОДОМ
В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХАкбаева Д.Н.,¹ Полимбетова Г.С.²¹ Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы,² Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского, г. Алматы

Установлено, что в мягких условиях ($P_{O_2}=0-1$ атм) белый фосфор эффективно окисляется кислородом при 50-70°C в спиртово-ареновых растворах ацидокомплексов меди, железа(III) и смешанных систем CuX_2-FeX_3 с преимущественным образованием на медных катализаторах – триалкилфосфитов, в присутствии FeX_3 и смешанных систем триалкилфосфатов. При переходе от индивидуальных катализаторов (CuX_2 , FeX_3) к различным составы смешанных систем (CuX_2-FeX_3) максимальная скорость и выход фосфорорганических продуктов проходят через максимум, приходящийся на состав 30-40% $CuCl_2$, 60-70% $FeCl_3$. Методами кинетики, волюмометрии, редокс-потенциометрии, ИК-, ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ -спектроскопии исследованы кинетика, механизм, промежуточные конечные продукты, определены оптимальные условия, кинетические, термодинамические параметры новых каталитических реакций окисления P_4 кислородом в спиртовых средах предложены механизмы каталитических процессов.

Современная фосфорная промышленность испытывает дефицит качественной многообразной фосфорсодержащей продукции. В Казахстане производство эфиров белого фосфора непосредственно из P_4 отсутствует и поэтому разработка альтернативных каталитических “бесхлорных” процессов синтеза фосфорорганических соединений (ФОС) напрямую из белого фосфора является важной актуальной задачей, которая позволит решить экономические и экологические проблемы. В связи с этим гомогенный катализ комплексов переходных металлов позволил бы осуществить реакции P_4 , исключая участие токсичного хлора. Комплексы $Cu(II)$ и $Fe(III)$ широко используются как обратимые катализаторы окисления ряда неорганических и органических соединений молекулярным кислородом с образованием кислородсодержащих соединений /1-4/.

Применение индивидуальных катализаторов CuX_2 , FeX_3 ($X = Cl, Br, NO_3, MeCO_2, PrCO_2, StCO_2$) /5, 6/ и смешанных систем CuX_2-FeX_3 ($X = Cl, Br, NO_3, MeCO_2$) /7/ позволяет ускорить окисление белого фосфора кислородом в растворах первичных и вторичных ($R = Me, Et, i-Bu, n-Bu, Am, i-Am$) спиртов в зависимости от природы ацидо-иона и условий реакции триалкилфосфита I (1), триалкилфосфата II (2), диалкилфосфита III, причём продукты реакций формируются как в присутствии кислорода, так и в его отсутствие.



I

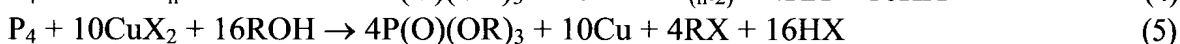


II



III

Установлено, что процессы окисления P_4 кислородом в спиртовых растворах в присутствии индивидуальных M^nX_n ($M = Cu$ ($n = 2$); Fe ($n = 3$)) и смешанных систем CuX_2-FeX_3 протекают через ключевые реакции восстановления M^nX_n ($Cu(II)$, $Fe(III)$) и $Cu(II)$ белым фосфором с образованием триалкилфосфатов (4, 5) и окисления $M^{(n-2)}X_{(n-2)}$ (Cu , FeX) соединениями M и FeX_3 (6, 7).





Образующиеся $M^{(n-1)}X_{(n-1)}$ и CuX быстро окисляются кислородом до M^nX_n и CuX_2 (8, 9).



В результате протекания стадий (6-9) компоненты CuX_2 и FeX_3 возвращаются в каталитический цикл. Из этих стадий следует, что молекула P_4 непосредственно с кислородом не взаимодействует. Роль окислителя белого фосфора в стадиях (4, 5) выполняют комплексы $Cu(II)$ и $Fe(III)$, являющиеся эффективными акцепторами электронов белого фосфора в спиртовых средах.

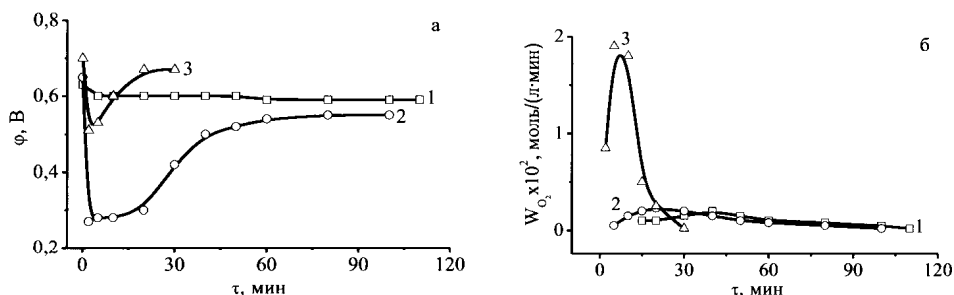
Материалы и методы

Процесс каталитического окисления P_4 кислородом в спиртовой среде проводили в замкнутой изотермической системе с интенсивно встряхиваемым реактором, снабжённого потенциометрическим устройством и соединённого с газометрическими бюретками с кислородом. Газы (O_2 , воздух) перед употреблением осушали $CaCl_2$. Соли CuX_2 сушили при 10-110°C, а $FeX_3 \cdot 6H_2O$ вводили в реакцию без предварительной осушки. Спирты осушали кипячением над CaO с последующей перегонкой. Навеску твердого P_4 взвешивали под водой, промывали в арене от остатков воды при комнатной температуре, а затем растворяли в безводном арене (PhH , $PhMe$) при 45-50°C. Концентрацию P_4 в полученном ареновом растворе определяли иодометрическим титрованием. Количественный анализ ФОС по отношению к стандартным образцам триалкилфосфитов, диалкилфосфитов и триалкилфосфатов осуществляли в пробах, взятых непосредственно из реакционной среды, с применением пламенно-ионизационного детектора в программируемом режиме термостата колонок на газовых хроматографах модели 3700 и Chrompack 9002. Синтезированные и накопленные эфиры кислот фосфора выделяли вакуумной перегонкой при 2-5 мм рт.ст. на приборе высоковакуумной дистилляции ВУСН ГКР-51.

Результаты и обсуждение

Установлено, что белый фосфор, растворённый в арене быстро окисляется O_2 при 50-90°C в спиртовых растворах в присутствии ацидокомплексов CuX_2 и FeX_3 с преимущественным образованием I (20-90%) на медных катализаторах (1) и II (30-90%) на железных аналогах и смешанных системах CuX_2 - FeX_3 (2). Также наблюдается формирование III (10-75%) (3), содержание которого определяется соотношением концентраций реагентов, температурой и продолжительностью реакции. Для ускорения целевого процесса и полного подавления побочной нежелательной и взрывоопасной реакции нами использован большой избыток катализатора ($[Kt]:[P_4] = 5-10$). Скорость реакции окисления P_4 кислородом и выход ФОС растут с увеличением температуры, концентрации $Cu(II)$, $Fe(III)$, P_4 , RON , арена. Добавка воды отрицательно сказывается на выход ФОС, поскольку она стимулирует побочную реакцию окислительного гидроксирования P_4 до фосфорной кислоты. На окисление одного моля P_4 расходуется 3-5 молей кислорода, что соответствует стехиометрии реакций (1-3).

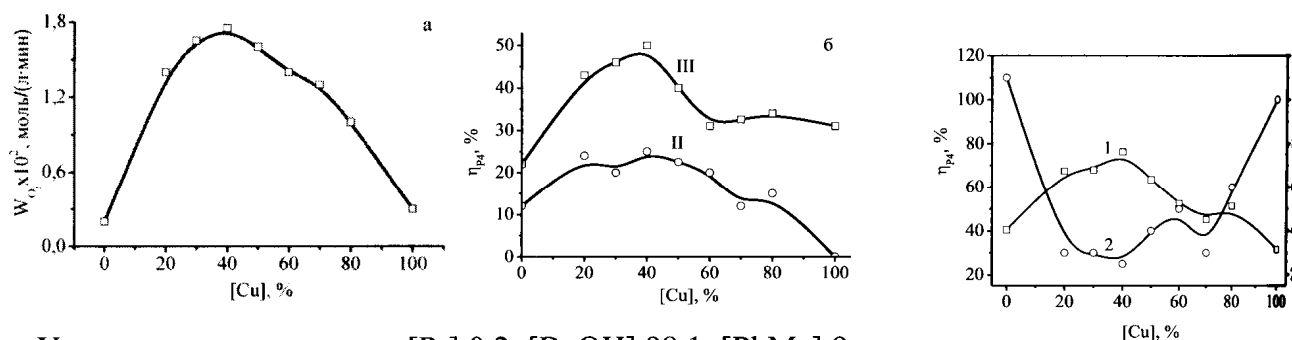
Потенциометрические и кинетические кривые процесса в одних и тех же условиях в присутствии индивидуальных катализаторов $CuCl_2$, $FeCl_3$ и смешанной системы $CuCl_2$ - $FeCl_3$ представлены на рисунке 1. Кинетические кривые проходят через максимум и скорость реакции и выход продуктов значительно возрастают при использовании смешанной системы $CuCl_2$ - $FeCl_3$ при тех же условиях реакции. Потенциометрические кривые каталитического окисления P_4 кислородом проходят через минимум, симбатный начальному участку кинетической кривой поглощения.



Условия реакции, ммоль: $[P_4]$ 0,2; $[BuOH]$ 98,1; $[PhMe]$ 9,4; P_{O_2} $2,5 \cdot 10^{-2}$; $60^\circ C$: 1 - $[FeCl_3]$ 0,8 ($[FeCl_3]:[P_4]$ 4); 2 - $[CuCl_2]$ 0,8 ($[CuCl_2]:[P_4]$ 4); 3 - $[CuCl_2]$ 0,24 ($[CuCl_2]:[P_4]$ 1,2); $[FeCl_3]$ 0,56 ($[FeCl_3]:[P_4]$ 2,8); $[KTC]:[P_4]$ 4.

Рисунок 1 - Потенциометрические (а) и кинетические (б) кривые окисления P_4 кислородом в бутанольно-толуольном растворе в присутствии смешанной системы $CuCl_2-FeCl_3$

Потенциометрические и кинетические данные показали, что неаддитивное увеличение скорости реакции в присутствии смешанных систем наблюдается благодаря протеканию реакции по термодинамически наиболее выгодному маршруту в результате распределения окислительных функций между компонентами катализатора: $CuCl_2$ -компонент отвечает за окислительное алкоксилирование P_4 , а $FeCl_3$ -компонент, как более сильный одноэлектронный окислитель, чем $Cu(II)$, участвует в окислении элементной меди до $CuCl$. Анализ экспериментальных данных показал, что при переходе от $FeCl_3$ через различные составы смешанной системы $CuCl_2-FeCl_3$ до $CuCl_2$ скорость реакции в среде бутанола (рисунок 2а) и выход продуктов II и III (рисунок 2б) проходят через максимумы, приходящийся на состав 30-40% $CuCl_2$, 60-70% $FeCl_3$.



Условия реакции, ммоль: $[P_4]$ 0,2; $[BuOH]$ 98,1; $[PhMe]$ 9-27; P_{O_2} $2,5 \cdot 10^{-2}$; $Q_{O_2}: [P_4]$ 3,6-4,7; $[Cu(II)]:[Fe(III)]:[P_4]$ (0-4):(0-4):1; $60^\circ C$.

Рисунок 2 - Зависимость скорости поглощения O_2 (а) и выхода продуктов (б) от состава смешанной системы $CuCl_2-FeCl_3$ в реакции окисления P_4 кислородом в бутанольно-толуольном растворе

Рисунок 3 – Зависимость конверсии P_4 (1) и времени цикла (2) от состава смешанной системы $CuCl_2-FeCl_3$ в 1-ом цикле реакции окисления белого фосфора кислородом

Кинетические закономерности окисления P_4 кислородом в спиртовых растворах индивидуальных катализаторов (M^nX_n) и смешанных систем (CuX_2-FeX_3) хорошо описываются уравнениями (10, 11), полученными методом стационарных концентраций:

$$W_{O_2} = \frac{k_b' \cdot k_{OK}' \cdot [P_4] \cdot [ROH] \cdot [M^nX_n]_{\Sigma} \cdot [O_2]}{k_{OK}' \cdot [O_2] + k_b' \cdot [P_4] \cdot [ROH]} \quad (10) \quad W_{O_2} = \frac{k_b' \cdot k_{OK}' \cdot [P_4] \cdot [ROH] \cdot [CuX_2]_{\Sigma} \cdot [FeX_3]_{\Sigma} \cdot [O_2]}{k_{OK}' \cdot [FeX_3]_{\Sigma} \cdot [O_2] + k_b' \cdot [P_4] \cdot [ROH]}$$

где k_b' , k_{OK}' – константы скоростей ключевых реакций (4-9), найденные графическим решением уравнений (10, 11); $[P_4]$, $[M^nX_n]$, $[ROH]$, $[O_2]$ – текущие концентрации реагентов в растворе в момент достижения W_{O_2} .

При данном составе смешанной системы наблюдаются максимальные значения конверсий P_4 в BuOH, удельной активности смешанной системы (в BuOH – 10 моль ФОС/(моль Cu·ч) и минимальное время опыта (рисунок 3). При трёхкратном использовании состава 30-40% $CuCl_2$, 60-70% $FeCl_3$ смешанная система сохраняет свою активность. Наибольшей стабильностью, конверсией P_4 , удельной активностью и минимальным временем опыта при проведении повторных экспериментов характеризуется система $CuCl_2$ - $FeCl_3$. Время проведения опыта сокращается в ряду: $CuCl_2$ - $FeCl_3$ < $Cu(PrCO_2)_2$ - $FeCl_3$ < $Cu(NO_3)_2$ - $Fe(NO_3)_3$. Значения k_v' в случае индивидуального медного катализатора $CuCl_2$ и смешанной системы $CuCl_2$ - $FeCl_3$ близки между собой, как это видно из таблицы 1. Это свидетельствует о том, что именно $CuCl_2$ -компонент смешанной $Cu(II)$ - $Fe(III)$ системы является ответственным за окисление P_4 . Рассчитанные значения энергии активации стадии восстановления $E_v^\ddagger$ для индивидуальных $CuCl_2$, $FeCl_3$ и смешанных систем $CuCl_2$ - $FeCl_3$, значительно ниже энергии связи Р-Р белого фосфора (230 кДж/моль). Отрицательные значения энтропии активации стадии восстановления $\Delta S_v^\ddagger$ свидетельствуют о координационном механизме окисления P_4 кислородом в водных и спиртовых растворах индивидуальных $CuCl_2$, $FeCl_3$ и смешанной системы $CuCl_2$ - $FeCl_3$.

Таблица 1 – Кинетические и термодинамические параметры ключевых стадий каталитического окисления P_4 кислородом в спиртовых растворах $CuCl_2$ и $FeCl_3$

Параметр	Каталитический раствор		
	BuOH- $CuCl_2$	BuOH- $FeCl_3$	BuOH- $CuCl_2$ - $FeCl_3$
$k_v', л^2/(моль^2 \cdot мин)$	0,25 (40°C)	0,66 (70°C)	0,51 (50°C)
$k_{ок}', л/(моль \cdot мин)$	8,3	12,5	43,5
$E_v^\ddagger, кДж/моль$	44,0	85,0	42,0
$\Delta S_v^\ddagger, Дж/моль \cdot град$	-125,0	-25,0	-110,0

Общие закономерности протекания каталитических реакций окисления P_4 кислородом в спиртовых растворах индивидуальных медных и железных катализаторов позволили предложить единый механизм реакций (рисунок 4). Каталитический цикл начинается с того, что молекулы спирта и фосфора, координируются на $Cu(II)$ и $Fe(III)$ и в результате зарядовой делокализации на атомах комплекса **A** и избирательного разрыхления координированной связи Р-Р фосфора и алкоксидной связей спирта, активируются в сфере $Cu(II)$ и $Fe(III)$ (стадии **a-b**). При активации реагентов создаются благоприятные условия для нуклеофильной атаки положительно заряженного атома Р алкоксид-анионами с формированием первых связей Р-О (стадия **г**). Координация вторых молекул спирта к образовавшемуся комплексу **B** приводит к образованию второй связи Р-О с распадом комплекса на промежуточный диалкокситетрафосфин, $Cu(0)$ или $Fe(I)$ (стадии **д, е**). Аналогичным образом протекает разрыв оставшихся пяти Р-Р связей фосфора через ряд фосфорорсодержащих интермедиатов: формированием неустойчивого промежуточного **I** (стадии **ж-и**), который окисляется комплексами $Cu(II)$ и $Fe(III)$ до **II** (стадии **к, м, п-с**). Выделяющаяся $Cu(0)$ или $Fe(I)$ возвращается в каталитический цикл при взаимодействии с $Cu(II)$ и $Fe(III)$ и их последующем окислении кислородом (стадии **т, у**). Кроме целевой реакции в растворе также протекает медленное некаталитическое окисление P_4 кислородом до эфиров кислот фосфора (стадии **ф-ц**). В присутствии смешанной системы $CuCl_2$ - $FeCl_3$ ответственными за процесс формирования ФОС являются комплексы меди(II). Соединения железа(III) участвуют в стадии регенерации восстановленной формы меди, а кислород в стадии реокисления $Fe(II)$. Движущими силами внутрисферных реакций разрыва связи Р-Р и образования связей Р-О и редокс-распада промежуточных комплексов M^nX_n являются более высокие энергии формирующихся связей Р-О, Р=О (335, 544 кДж/моль) по сравнению с энергией расщепляющихся связей Р-Р белого фосфора (201 кДж/моль) и высокие значения редокс-потенциалов перехода $Cu(II)$ в $Cu(0)$ (0,337 В) и $Fe(III)$ в $Fe(I)$ (0,000 В).

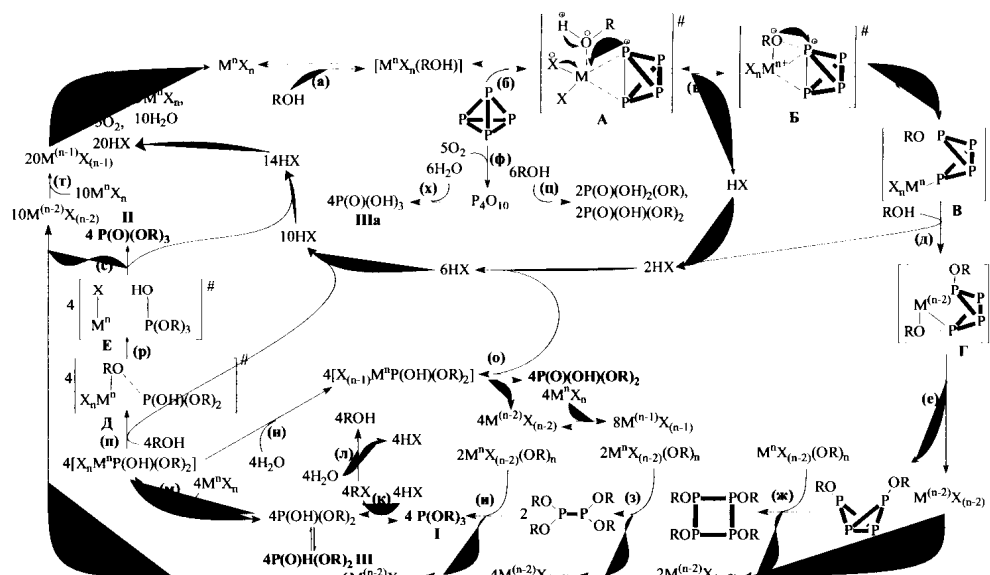


Рисунок 4 – Схема основных и побочных реакций, протекающих при окислении P_4 кислородом в спиртовых растворах в присутствии катализаторов CuX_2 и FeX_3

Проведены укрупненные лабораторные испытания «бесхлорного» способа получения эфиров фосфорной и фосфористой кислот из P_4 и спиртов в присутствии новых каталитических систем, в результате которых диалкилфосфиты и триалкилфосфаты выделены в количестве 1-15 г. Максимальные суммарные выходы ФОС (93-97%) и высокие выходы триалкилфосфатов (73%) наблюдаются в тестах с использованием $FeCl_3$ в качестве катализатора независимо от природы спирта. Медные катализаторы характеризуются несколько меньшими выходами ФОС. Среди смешанных систем наибольшие выходы ФОС (92%) наблюдаются для системы $CuCl_2-FeCl_3$ при $60^\circ C$.

Литература

1. Дорфман Я.А., Левина Л.В., Петрова Т.В., Емельянова В.С., Полимбетова Г.А. Заместительное окислительное алкоксилирование фосфина в присутствии хлоридов меди (II) // Кинетика и катализ. - 1989. - Т. 30, № 6. - С. 1483-1484.
2. Сафиуллин Р.Л., Докичев В.А., Якупова Л.Р., Султанова Р.М., Хурсан С.Л., Зарипов Р.Т., Томилов Ю.В. Кинетические закономерности катализируемого соединениями меди циклопропанирования олефинов // Кинетика и катализ. - 2008. - Т. 48, № 1. - С. 48-56.
3. Гольцов Ю.Г., Жилинская В.В. Нитрозирование ацетона окисью азота с использованием пентацианидных комплексов железа(III) // Ж. физ. химии. - 1990. - Т. 64, № 9. - С. 2539-2544.
4. Богомолов А.Ю., Смирнов В.В., Ростовщикова Т.Н., Герасимов П.В. Кинетика и механизм гомогенно-каталитического гидрохлорирования олефинов в присутствии $FeCl_3$ // Кинетика и катализ. - 1995. - Т. 36, № 2. - С. 253-257.
5. 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.
6. Абдреимова Р.Р., Акбаева Д.Н., Фаизова Ф.Х., Айбасова С.М. Окислительное алкоксилирование белого фосфора в присутствии галогенидов $Fe(III)$ // Изв. МН-АН РК. Сер. хим. - 1998. - № 4. - С. 65-71.
7. 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.

CATALYTIC OXYDATION OF WHITE PHOSPHORUS BY OXYGEN IN ALCOHOLIC SOLUTIONS

It has been found that under mild conditions ($P_{O_2}=0-1$ atm) white phosphorus is effectively oxidized by oxygen in arene-alcoholic (40-60°C) solutions of copper(II) and iron(III) acidocomplexes and mixed systems CuX_2-FeX_3 to give primarily trialkylphosphites in alcoholic solutions on copper catalysts, and trialkylphosphates on $FeCl_3$ and mixed systems. The maximum of the reaction rate and organophosphorus product's yield passes through the maximum at the composition 30-40% $CuCl_2$, 60-70% $FeCl_3$ by passing from individual catalysts (CuX_2 , FeX_3) through the different compositions of mixed systems (CuX_2-FeX_3). The kinetics, the intermediate and main products were investigated, the optimal conditions, kinetic, thermodynamic and activation parameters were determined and the mechanisms of new catalytic reactions of P_4 oxidation by peroxides, water and oxygen in water, alcoholic and aminic solutions were suggested.

АҚ ФОСФОРДЫҢ СПИРТ ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕ ӨТТЕГІМЕН КАТАЛИЗДІК ҚЫШҚЫЛДАНУЫ

Ақбаева Д.Н., Полимбетова Г.С.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті
Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ бен электрхимия институты

Ғалайлы жағдайларда ($P_{O_2}=0-1$ атм) ақ фосфор 40-60°C кезінде су және су-аммиактік, ал мыс(II), темірдің(III) ацидокешенді спиртті-арендік ерітінділерінде және $CuCl_2-FeCl_3$, аралас жүйелерінде тиімді түрде оттегімен тотықтанады, бұл ретте суда фосфор қышқылын, мыс катализаторларындағы спирт ерітінділерінде триалкилфосфиттерді, $FeCl_3$ қатысқанда және аралас жүйелерде триалкилфосфаттарды түзеді. Аралас жүйелердің (CuX_2-FeX_3) әр түрлі құрамы арқылы дербес катализаторлардан өткен кезде (CuX_2 , FeX_3) ең жоғары жылдамдық пен фосфорлы органикалық өнімдер шығымы $CuCl_2$ -нің 30-40%-ына, $FeCl_3$ -тің 60-70%-ына тең максимум арқылы жүреді. Кинетика, механизм, каталитикалық және ақырғы өнімдер зерттелді, тиімді жағдайлар, кинетикалық, термодинамикалық және белсенді параметрлер анықталды, суда, спирттік әрі аминді ерітінділерде P_4 -тің пероксидтермен, сумен және оттегімен тотығуының жаңа катализдік реакцияларының механизмдері ұсынылды.

УДК 541.64+648.744

«АЦИЛИРОВАНИЕ С ДЕГИДРИДОКОНДЕНСАЦИЕЙ» (РЕАКЦИЯ ЖУБАНОВА–МЕССЕРЛЕ) – СПОСОБ СИНТЕЗА АРОМАТИЧЕСКИХ ДИКЕТОДИАНГИДРИДОВ

Б. А. Жубанов*, П. Е. Мессерле**

*Институт химических наук им.А.Б.Бектурова

**Университет «Туран», г.Алматы, Казахстан

На основании новых экспериментальных фактов сделано заключение, что ацилирование ароматических соединений по Фриделю-Крафтсу является частным случаем реакции «ацилирования с дегидридоконденсацией» (реакция Жубанова-Мессерле), имеющим место при пониженной активности ацилирующего комплекса.