

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

ХАБАРШЫ ВЕСТНИК

ХИМИЯ
СЕРИЯСЫ

СЕРИЯ
ХИМИЧЕСКАЯ

АЛМАТЫ

№3 (63)

2011



**Белгілі ғалым, педагог, Білім беру ісінің озаты,
ҚазКСР ҒА академигі,
БЕКТУРОВ АБИКЕН БЕКТУРҰЛЫНЫҢ
110 жылдығына арналады**



**Посвящается 110-летию известного ученого, педагога,
Отличника образования, академика АН КазССР
БЕКТУРОВА АБИКЕНА БЕКТУРОВИЧА**

ӘЛ-ФАРАБИ АТЫНДАҒЫ
ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ
УНИВЕРСИТЕТІ

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ АЛЬ-ФАРАБИ

ҚАЗҰУ
ХАБАРШЫСЫ

ВЕСТНИК
КазНУ

ХИМИЯ СЕРИЯСЫ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

АЛМАТЫ

№3(63)

2011

МАЗМҰНЫ

Основан 22.04.1992г.
Регистрационное свидетельство
№ 766

Перерегистрирован
Министерством культуры,
информации и общественного
согласия Республики
Казахстан
25.11.1999 г.

Регистрационное свидетельство
№ 956-Ж

Редакционная коллегия:

д.х.н., профессор Мансуров З.А.
(науч.редактор)
д.х.н., профессор Буркитбаев М.М.
(зам.науч.редактора)
д.х.н., профессор Тажибасва С.М.
(ответ.секретарь)
к.х.н., ст. пресп. Какимова М.Г.
(техн. секретарь)
д.х.н., профессор Алдабергенов М.К.
д.х.н., профессор Абилов Ж.А.
д.х.н., профессор Абрамова Г.В.
д.х.н., профессор Аубакиров Е.А.
д.х.н., профессор Бурашева Г.Ш.
д.х.н., профессор Жубанов К.А.
д.х.н., профессор Мун Г.А.
д.х.н., профессор Мусабеков К.Б.
д.х.н., профессор Наурызбаев М.К.
д.х.н., доц. Онгарбаев Е.К.
к.х.н., доц. Торегожина Ж.Р.

Вестник КазНУ
Серия химическая
№3 (63)
ИБ № 5432

Подписано в печать
Формат 90 x 110 1/8
Бумага офсетная № 1

Печать цифровая. Уч.-изд.л. 29.
Тираж 500 экз.

Заказ № 727. Цена договорная
Издательство «Қазақ
университеті»

Казахского национального
университета им.аль-Фараби
480078, г.Алматы,
пр. аль-Фараби, 71, КазНУ.
Отпечатано в типографии
издательства
«Қазақ университеті»

Собственник КазНУ им.аль-Фараби

- Р.А. Казова. А.Б. Бектуровтың идеялары және Қазақстанның химия ғылыми мен технологиясы. 15
- К.Т. Арынов. Академик А.Б. Бектуров еңбектеріндегі экологиялық мәселелер. 18
- 1-СЕКЦИЯ. АНОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАР ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯСЫ (ФОСФОР ЖӘНЕ БОР ҚОСЫЛЫСТАРЫ, СИЛИКАТТАР, АЛЮМИНАТТАР)**
- М.П. Арлиевский, И.Р. Немировский, Ю.В. Шкарупа. Энергия сақталу технологиясы бойынша бір сатылы әдіспен термиялық фосфорлық қышқылды алу арқылы төмен сортты фосфориттерді өңдеу. 23
- М.П. Арлиевский, Г.И. Власова, П.П. Власов Р.В. Куртенков. Аккумуляторларды өңдеу кезінде пайдаға асырылмаған күкірт қышқылынан кальций сульфатының жартылай гидратын алу процесін зерттеу. 27
- М.П. Арлиевский, Г.И. Власова, П.П. Власов Р.В. Куртенков. Өндірістің қалдығы – күкірт қышқылынан суперфосфатты алу процесін өңдеу. 31
- А.А. Педро, М.П. Арлиевский, Р.В. Куртенков, А.П. Суслов. Кентермиялық пешіндегі электрлік доғасының дамыту дәрежесін бақылау және басқару. 36
- А.А. Педро, М.П. Арлиевский, Р.В. Куртенков. Фосфорды және кальцийкарбидін алу үшін кентермиялық пештің тұрақталған құрамды фазалық кернеуінің сипаты. 41
- А.А. Педро, М.П. Арлиевский, Р.В. Куртенков, А.П. Суслов. Кентермиялық пештің ваннасындағы электрохимиялық процестер. 45
- М.Қ. Алдабергенов, Г.Т. Балақаева. Құрамында бор бар полимерлі фосфор тыңайтқыштарын өндіру. 49
- Г.Т. Балақаева, Д.А. Ендібаева, М.Қ. Алдабергенов. Жаңа органикалы-минералды тыңайтқыштар алу технологиясы. 54
- Г.В. Абрамова, М.М. Буркитбаев, Н.М. Досқалиева. Көп функционалды кальций полисульфиді. 57
- Н.А. Аверьянова, М.П. Арлиевский, Ю.А. Талдыкин. Пиролиз - қатты тұрмыстық қалдықтарды термиялық өңдеудің талғаулы әдістері. 60

СОДЕРЖАНИЕ

Р.А. Казова. Идеи академика А.Б. Бектурова и химическая наука и технология Казахстана.	15
К.Т. Арынов. Экологические проблемы в трудах академика А.Б. Бектурова.	18
СЕКЦИЯ 1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ (ФОСФОРА, БОРА, СИЛИКАТОВ, АЛЮМИНАТОВ)	
М.П. Арлиевский, И.Р. Немировский, Ю.В. Шкарупа. Переработка низкосортных фосфоритов с получением термической фосфорной кислоты одностадийным методом по энергосберегающей технологии.	23
М.П. Арлиевский, Г.И. Власова, П.П. Власов Р.В. Куртенков. Исследование процесса получения полугидрата сульфата кальция из серной кислоты, утилизированной при переработке аккумуляторов.	27
М.П. Арлиевский, Г.И. Власова, П.П. Власов Р.В. Куртенков. Разработка процесса получения суперфосфата из серной кислоты-отхода производств.	31
А.А. Педро, М.П. Арлиевский, Р.В. Куртенков, А.П. Суслов. Контроль и управление степенью развития электрической дуги в руднотермической печи.	36
А.А. Педро, М.П. Арлиевский, Р.В. Куртенков. Характер постоянной составляющей фазного напряжения руднотермических печей для получения фосфора и карбида кальция.	41
А.А. Педро, М.П. Арлиевский, Р.В. Куртенков, А.П. Суслов. Электрохимические процессы в ванне руднотермической печи.	45
М.К. Алдабергенов, Г.Т. Балакаева. Производство борсодержащих полимерных фосфорных удобрений.	49
Г.Т. Балакаева, Д.А. Ендибаева, М.К. Алдабергенов. Технология получения новых органоминеральных удобрений.	54
Г.В. Абрамова, М.М. Буркитбаев, Н.М. Доскалиева. Многофункциональный полисульфид кальция.	57
Н.А. Аверьянова, М.П. Арлиевский, Ю.А. Талдыкин. Пиролиз – альтернативный метод термической переработки твердых бытовых отходов.	60
М.К. Калабаева, Л.К. Бейсембаева, М.Р. Танашева. Общие закономерности фазовых равновесий и взаимодействия компонентов в системах H_3BO_3 – ацетат лития (натрия) – вода.	62
Ш.А. Муздыбаева, К.Б. Мусабеков. Изучение особенности фиксации ионов тяжелых металлов на бентонитовой глине.	66
Б.Д. Балгышева, Г.С. Қуанышева, Д. Жарылкасымова. Получение модифицированных цеолитов в условиях механохимической активации.	71
Г.К. Мамытбеков, С.К. Кожаметов. Кавитационно-струйная обработка жидкостей.	75
Г.А. Кальменова, Г.К. Мамытбеков. Определение рения методом инверсионной вольтамперометрии в сернокислых растворах.	80
Д.Н. Акбаева. Окисление белого фосфора водой в присутствии комплексов переходных металлов.	84
Х. Зитцман. Разветвленные алкилциклопентадиенильные комплексы железа, кобальта и никеля – универсальные стартовые соединения для получения высокорекреационноспособных комплексов.	88
М. Serrano-Ruiz, A. Romerosa, N. Jadagayeva, F. Scalambra. Водорастворимые гетерометаллические комплексы, содержащие РТА лиганд (РТА= адамантанфосфин): физические и химические свойства.	92
А.Б. Баешов, З.К. Асабаева, С.А. Баешова. Получение сульфида кальция электрохимическим способом.	95
М.Б. Дергачева, Н.В. Пенькова, К.А. Маева, К.А. Уразов. Фотоэлектрохимические реакции теллура и селена при синтезе тонких пленок CdTe и CdSe.	99

ИНВЕРСИЯЛЫҚ ВОЛЬТАМПЕРМЕТРЛІК ӘДІСТІҢ КӨМЕГІМЕН КҮКІРТТІ ҚЫШҚЫЛ ЕРІТІНДІСІНДЕ РЕНИЙДІ АНЫҚТАУ

Г.А. Кальменова, Г.К. Мамытбеков

Табиғи объектілерде ренийді анықтау әдістемесін құру үшін көмір пластикалық электродының бетінде ерітіндіден ренийді электрохимиялық концентрациялаудың тиімді шарттары зерттелді. Ренийдің циклді вольтамперограммаларын алу барысында тотықтыру - қалпына келтіру процесінің екі толқыны табылды. Ренийдің иондар концентрациясын көбейту кезінде вольтамперограммада екі максимумы бар токтың қисық сызығы тіркелуі байқалады, бұл тұнбаның екі формасының, болжаммен көмір пластикалық электродының бетінде ReO_2 и Re формаларының қорлануын көрсетеді.

DEFINITION OF RHENIUM BY THE METHOD INVERSIONNOJ VOLTAMPEROMETRI IN SULPHATE SOLUTIONS

G.A. Kalmenova, G.K. Mamytbekov

Optimum conditions of electrochemical concentrating of rhenium from solutions on surface carbonplastic electrode for working out of a procedure of its definition in connatural objects are studied. Are received cyclic voltamperograms of rhenium where two waves of oxidation-reduction process are fixed. It is noticed that with augmentation of ion density of rhenium on voltamperogram the curve is fixed by two maxima of a current that shows accumulation of two forms of deposits, presumably ReO_2 and Re on surface carbonplastic electrode.

УДК 546.18; 542.943.7

ОКИСЛЕНИЕ БЕЛОГО ФОСФОРА ВОДОЙ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Д.Н. Акбаева

Казахский национальный университет им. аль-Фараби

Установлено, что суспензии белого фосфора в присутствии комплексов платины, никеля, палладия, эффективно окисляются водой с преимущественным образованием фосфористой кислоты. Модифицирование комплексов платины, никеля, палладия фосфорсодержащими лигандами повышает активность каталитических систем в 2-3 раза, а наиболее эффективными модификаторами являются фосфиты. Методом ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -спектроскопии исследованы кинетика, механизм, промежуточные и конечные продукты, определены оптимальные условия, кинетические, термодинамические параметры новых каталитических реакций окисления P_4 водой, предложен единый механизм каталитических процессов.

Селективные неорганические синтезы на основе белого фосфора практически отсутствуют. Известные способы синтеза фосфористой и фосфорной кислот базируются на реакциях гидролиза хлорсодержащих соединений фосфора PCl_3 , PCl_5 , которые, в свою очередь, получают сжиганием элементарного фосфора в токе токсичного хлора или окисления P_4 газообразным Cl_2 (рисунок 1) /1, 2/.

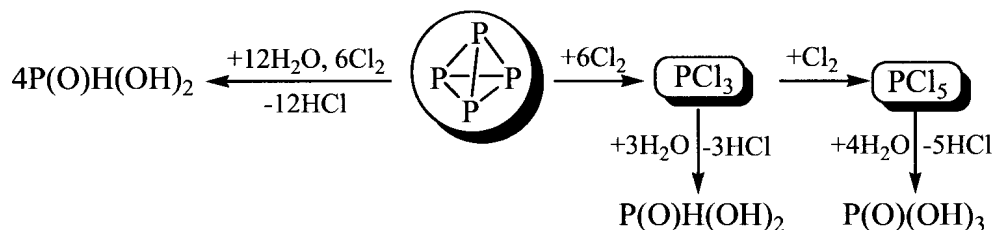


Рисунок 1 - Схема получения кислот фосфора традиционными способами

Фосфорноватистую кислоту получают разложением гипофосфита бария эквивалентным количеством серной кислоты, который получают обработкой жёлтого фосфора гидроокисью бария /3/. Наряду с гипофосфитом бария, который остаётся в растворе, образуются нерастворимый фосфит, фосфин и кислород /2/. Основными недостатками известных методов получения гипофосфористой кислоты являются низкий выход и одновременное образование токсичного и взрывоопасного фосфина.

Фосфорные кислоты применяются в неорганическом и органическом синтезе, в качестве восстановителей, в производстве термостойких пластмасс, кормовых и технических фосфатов, в пищевой, медицинской и военной промышленности. Потребность в поиске и разработке новых “бесхлорных” синтезов фосфорсодержащих соединений, а также необходимость расширения ассортимента ценных фосфорсодержащих продуктов и окислителей, которые в настоящее время применяются в реакциях P_4 , послужили основанием для проведения данного исследования. Использование гомогенных катализаторов позволяет проводить прямое окисление P_4 и исключить стадию хлорирования белого фосфора.

Добавка солей платины(IV,II) (K_2PtCl_6 , K_2PtCl_4), никеля(II) ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiBr_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(BF_4) \cdot 6H_2O$, $Ni(OH)_2$, $Ni(MeCO_2)_2 \cdot 4H_2O$) и палладия(II) ($PdCl_2$, Na_2PdCl_4) при соотношении $[P_4]:[Cat] = 10$ при $90^\circ C$ ускоряет окисление суспензий белого фосфора водой D_2O с преимущественным образованием фосфористой кислоты **Ia** (28-86%) (1). Фосфорноватистая **IIa** (2-21%) и фосфорная **IIIa** (7-21%) кислоты образуются с меньшими выходами (2, 3) /4, 5/.



Ia



IIa



IIIa

Для повышения активности катализаторов в процессе окисления P_4 водой были использованы фосфорсодержащие моно-, би-, три- и тетрадентатные лиганды ($P(NCH_2CH_2)_3$, $P(NCH_2CH_2)_3(CH_3)_3$, PPh_3 , PCu_3 , $P(CH_2C_6H_4)_3$, $P(C_2H_4C_6H_4)_3$, $P(C_6H_4OCH_3)_3$, $P(OCH_3)_3$, $P(OC_2H_5)_3$, $P(OC_4H_9)_3$, $P(OC_6H_5)_3$, $P(OCH_2CF_3)_3$, $P(O)N(OC_6H_5)_2$, $C((CH_2)_2PPh_2)_2Na(3-SO_3C_6H_4)_2$, $PPh_2C_6H_4OCH_3$, $PPh(C_6H_4OCH_3)_2$, $N(C_2H_4)_3(PPh_2)_2CH_3$, $S(PPh_2C_2H_4)_2$, $(PPh_2C_2H_4PPh)_2C_2H_4$, $(PPh_2C_2H_4O)_2C_2H_4$). Соотношение $[L]:[Cat]$ варьировалось от 1 до 6. Для более удобного ЯМР контроля и расчёта конечных продуктов в качестве субстрата вместо обычной воды была использована “тяжёлая” вода D_2O . Реакции (1-3) сопровождаются выделением молекулярного водорода D_2 .

Окисление P_4 протекает в бифазных P_4 - D_2O средах, где расплавленный фосфор находится в нижнем слое, а вода - в верхнем, в котором накапливаются конечные продукты. Высокая температура ($90^\circ C$) и интенсивное перемешивание магнитной мешалкой при проведении окисления P_4 водой были использованы для увеличения дисперсности фосфора при отсутствии какого-либо растворителя. Установлены общие закономерности протекания процессов окисления P_4 водой в присутствии комплексов $Pt(IV,II)$, $Ni(II)$ и $Pd(II)$.

Материалы и методы

Реакции окисления молекулы P_4 водой проводили в инертной атмосфере (Ar) в колбах Шленка с нагревом на масляной бане при 90°C и интенсивном перемешивании в течение 24 часов. Механически очищенный от оксидной плёнки и взвешенный под водой в виде кусочков P_4 добавляли в токе аргона в смесь дезаэрированной дейтерированной воды объёмом 1–2 мл. Было использовано следующее молярное соотношение реагентов [Kat] : $[H_2O] : [L] : [P_4] = 1 : (3458-4625/1537,5) : (1-6) : 10$. Выход продуктов реакции определяли методом ЯМР ^{31}P спектроскопии по интегральным интенсивностям сигналов внутреннего стандарта и продуктов реакции с использованием фосфиноксида TPPMSO ($\text{Na}(3\text{-SO}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{P}(\text{O})$) в количестве 0,048 ммоль в качестве внутреннего стандарта. Для проверки его инертности, гидролиз проводили в присутствии фосфиноксида и без него. Относительная ошибка при этом составляла не более 7%. Дейтерированную воду (D_2O), хлорид платины(IV) K_2PtCl_6 , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiBr}_2 \cdot \text{DME}$ (DME = 1,2-диметоксиэтилен, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), $\text{Ni}(\text{BF}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, PdCl_2 , 10% Pd/C , фосфины (PPh_3 , PCu_3 , $\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$) и фосфиты ($\text{P}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$) использовали без дополнительной очистки. Хлорид платины(II) K_2PtCl_4 синтезировали восстановлением K_2PtCl_6 гидразин гидратом. Комплексы платины(II) $\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ и Na_2PdCl_4 синтезировали по методикам /6, 7/. Водорастворимые монодентатные ($(\text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2)_3$, $\text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3\text{J}))$ и бидентатные лиганды ($\text{C}((\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)_2\text{Na}(3\text{-SO}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2$, $\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_3(\text{PPh}_2)_2\text{CH}_3$) синтезированы по литературе /8-11/. Лиганды $\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$, $\text{S}(\text{PPh}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2$, $(\text{PPh}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{PPh})_2\text{C}_2\text{H}_4$, $(\text{PPh}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_4$) были предоставлены сотрудниками Института металлоорганических соединений (г. Флоренция, Италия). ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ спектры регистрировали на приборе Bruker 250 в D_2O . Элементный анализ (C, H) комплексов $\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3)_2\text{Cl}_2$ и $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ выполнен в лаборатории микроанализов Института металлоорганических соединений (г. Флоренция, Италия).

Результаты и обсуждение

В отсутствие катализаторов суспензии белого фосфора при 90°C окисляются D_2O с образованием смеси трёх дейтерированных кислот **Ia**, **IIa** и **IIIa** с невысоким суммарным выходом 20%. Варьирование соотношения $[\text{L}]:[\text{Me}]$ позволило обнаружить положительное влияние роста концентрации лиганда на каталитическую активность двухкомпонентных систем Me-L . Спектры ЯМР ^{31}P после реакций с использованием катализаторов полностью идентичны и содержат сигналы, отвечающие дейтерированным кислотам фосфора. Наибольшей активностью характеризуются каталитические системы на основе фосфитов, а би-, три и тетрадентатные фосфиновые лиганды демонстрировали меньшую активность из-за своей способности к хелатообразованию. Полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что максимальная каталитическая активность и стабильность в окислении P_4 водой характерна для палладиевых катализаторов по сравнению с платиновыми и никелевыми аналогами.

На основании результатов исследования процессов (1-3) в анаэробных условиях методом ЯМР ^{31}P -спектроскопии предложен единый координационный окислительно-восстановительный механизм окисления P_4 водой в растворах катализаторов $\text{Pt}(\text{IV}, \text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$. Окисление P_4 до фосфористой кислоты включает редокс-реакции и ряд стадий комплексообразования фосфорсодержащих интермедиатов. Процесс начинается с координации молекул реагентов (P_4 и H_2O) у атома металла с последующим внутрисферным двухэлектронным восстановлением атома металла, стабилизированного фосфорсодержащими лигандами, с образованием промежуточного комплекса /12, 13/. Полученные экспериментальные данные коррелируют с результатами ранее проведённого квантовохимического исследования *ab initio* комплексов $\text{Pt}(\text{IV})$ и $\text{Pt}(\text{II})$ /14/. Методами ЯМР

³¹P-спектроскопии и РСА в работе /15/ было показано, что в металлокомплексах, содержащих лиганд $\eta^1\text{-P}_4$, молекула белого фосфора при координации за вершину к атому металла деформируется и связи Р-Р ослабляются. С термодинамической точки зрения движущими силами прямого фосфорилирования воды являются более высокие энергии образующихся Р-О, Р-Н и Р=О по сравнению с энергией разрывающихся связей Р-Р в молекуле P_4 (335, 322, 544 и 201 кДж/моль, соответственно) и различие между редокс-потенциалами переходов $\text{Pt}^{4+} \rightarrow \text{Pt}^{2+}$, $\text{Pt}^{2+} \rightarrow \text{Pt}^0$, $\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}^0$, $\text{Pd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pd}^0$ и $\text{P}_4 \rightarrow \text{P}_4^{2+}$ (0,74, 0,73, -0,25, 0,987 и -0,508 В соответственно).

Таким образом, установлено, что в анаэробных условиях суспензии белого фосфора эффективно окисляются водой в присутствии комплексов платины, никеля и палладия, модифицированных фосфорсодержащими лигандами с преимущественным образованием фосфористой кислоты (28-86%), с меньшими выходами получают гипофосфористая (2-21%) и фосфорная (7-21%) кислоты. Модифицирование комплексов платины, никеля, палладия фосфорсодержащими лигандами повышает активность систем в 2-3 раза, а наиболее эффективными модификаторами являются фосфиты.

Литература

1. Corbridge D.E.C. Phosphorus 2000. Chemistry, biochemistry and technology. – Amsterdam-Lausanna-New York-Oxford-Shannon-Singapore: Elsevier, 2000. – 1258 P.
2. Бугенов Е.С., Джусипбеков У.Ж. Физико-химические основы и технология производства неорганических соединений фосфора. – Алматы, 2006. – 348 с.
3. Никоноров К.В., Гурылёв Э.А. Получение кристаллической гипофосфористой кислоты //Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1967. - № 3. - С. 683.
4. Акбаева Д.Н. Окислительное гидроксирование белого фосфора, катализируемое хлоридами платины(IV,II) K_2PtCl_6 и K_2PtCl_4 , модифицированными фосфорсодержащими лигандами //Изв. НАН РК. Сер. хим. - 2007. - Т. 366, № 6. - С. 58-69.
5. Акбаева Д.Н. Каталитическое окисление белого фосфора водой и метанолом в присутствии комплексов никеля и палладия, модифицированных азот- и фосфорсодержащими лигандами //Изв. НАН РК. Сер. хим. - 2007. - Т. 366, № 6. - С. 13-31.
6. Jeffrey J.C., Rauchfuss T.B. Metal complexes of hemilabile ligands. Reactivity and structure of dichlorobis(o-(diphenylphosphino)anisole)ruthenium(II) //Inorg. Chem. - 1979. - Vol. 18, № 10. - P. 2658-2666.
7. Иванова Н. А., Курбакова А. П., Ефименко И. А. О способах координации пиперидина в комплексах платины(II), платины(IV) и палладия(II) //Коорд. хим. - 1993. - Т. 19, № 12. - С. 911-919.
8. Semeril D., Olivier-Bourbigou H., Bruneau Ch., Dixneuf P.H. Alkene metathesis catalysis in ionic liquids with ruthenium allenylidene salts //Chem. Comm. - 2002. - № 2. - P. 146-147.
9. Daigle D.J. 1,3,5-Triaza-7-phosphatricyclo[3.3.1.1.3,7]decane and derivatives //Inorg. Synth. – 1998. - Vol. 32. - P. 40-45.
10. Bianchini C., Meli A., Vizza F. 1,3-Diphosphinopropane ligands and transition metal complexes formed therefrom, their preparation and use // PCT/EP97/06493, 1997.
11. Sacconi L., Morassi R.J. Five-coordination with “hybrid” ligands. Part V. Cobalt(II) and nickel(II) complexes with tetradentate ligands containing nitrogen and phosphorus or arsenic as donor atoms //J. Chem. Soc.(A). - 1969. - № 19. - P. 2904-2910.
12. Dapporto P., Midollini S., Sacconi L. Tetrahedro-tetraphosphorus as singly dentate ligand in a nickel(0) complex //Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 1979. - Vol. 18, № 6. - P. 469.
13. Dapporto P., Sacconi L., Stoppioni P., Zanolini F. Palladium and platinum complexes with *cyclo*-triphosphorus and *tetrahedra*-tetraphosphorus as ligands //Inorg. Chem. - 1981. - Vol. 20, № 11. - P. 3834-3839.
14. Tamulis A., Abdreimova R.R., Tamulienė J., Peruzzini M., Balevicius M.L. Platinum mediated oxidative P-O coupling of white phosphorus and alcohols: an ab initio study //Inorg. Chim. Acta. – 2000. – Vol. 307, № 1-2. – P. 72-77.
15. Di Vaira M., Frediani P., Seniori Costantini S., Peruzzini M., Stoppioni P. Easy hydrolysis of white phosphorus coordinated to ruthenium //J. Chem. Soc. Dalton Trans. - 2005. - № 13. - P. 2234-2236.

АУЫСПАЛЫ МЕТАЛДАР КЕШЕНДЕРІНІҢ ҚАТЫСУЫ АРҚЫЛЫ АҚ ФОСФОРДЫҢ СУМЕН ТОТЫҒУЫ

Д.Н. Ақбаева

Платина, никель, палладий кешендерінің қатысуы арқылы ақ фосфор суспензиясының фосфор қышқылын түзе отырып, сумен тиімді түрде тотығатыны анықталды. Платина, никель, палладий кешендерінің құрамында фосфоры бар лигандалармен түрлендіру катализдік жүйелердің белсенділігін 2-3 есе арттырады, әсіресе фосфиттер анағұрлым тиімді түрлендіргіш болып келеді. ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -спектроскопия әдісімен кинетика, механизм, аралық және ақырғы өнімдер зерттелді. P_4 -тің сумен тотығуының жаңа катализдік реакцияларының тиімді жағдайлары, кинетикалық, термодинамикалық параметрлері анықталды, катализдік процестердің бірыңғай механизмдері ұсынылды.

OXYDATION OF WHITE PHOSPHORUS BY WATER IN THE PRESENCE OF TRANSITION METAL COMPLEXES

D.N. Akbayeva

It was established that a suspensions of white phosphorus in the presence of complexes of platinum, nickel, palladium, are effectively oxidized by water to give primarily phosphorous acid. Modification of platinum, nickel, palladium complexes by phosphorus-containing ligands increases the activity of catalytic systems by 2-3 times, and the most effective modifiers are phosphites. Kinetics, mechanism, intermediate and final products were studied by $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-spectroscopy. The optimal conditions, kinetic, and thermodynamic parameters of the new catalytic oxidation of P_4 by water were found. The common mechanism of catalytic processes was proposed.

BULKY ALKYL CYCLOPENTADIENYL COMPLEXES OF IRON, COBALT AND NICKEL -VERSATILE STARTING COMPOUNDS FOR HIGHLY REACTIVE COMPLEXES

Helmut Sitzmann

Department of Chemistry, TU Kaiserslautern, Germany

Abstract. Activation of small molecules with transition metals requires highly reactive, yet thermally stable metal complexes. Our approach towards highly reactive transition metal complexes uses bulky alkylcyclopentadienyl ligands (^RCp) like tri(tert.-butyl)-, tetra- or pentaisopropylcyclopentadienide. These bulky ligands provide for facile synthesis of mono(cyclopentadienyl)metal halides of the $[\text{CpM}(\mu\text{-X})_2]$ type ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$), which are used as starting compounds for substitution or redox reactions. Some examples to be discussed are cleavage of diphenylacetylene, hydrogen or nitrogen, conversion of methyl anions to methane and methyldiene, or methane, methyldiyne and hydride in one step and hydrogenation of an isolable nitride to amide with subsequent introduction of the amide into an alkyl group.

Early experiments: Activation of white phosphorus

