

**ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ КАК МОДИФИКАТОРЫ В РЕАКЦИЯХ  
ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЖЁЛТОГО ФОСФОРА**

*А. Т. Жайкенова, С. Н. Уйткыбаева, А. Б. Шенсизбаева, М. А. Бажанова,  
Ж. Т. Ешова, Ж. К. Каирбеков, Д. Н. Акбаева, Г. С. Полимбетова*

**HUMIC ACIDS AS MODIFIERS IN REACTIONS OF LIQUID-PHASE OXIDATION  
OF YELLOW PHOSPHORUS**

*A. T. Zhaykenova, S. N. Uytkybaeva, A. B. Shensizbaeva, M. A. Bazhanova,  
Zh. T. Eshova, Zh. K. Kairbekov, D. N. Akbaeva, G. S. Polimbetova*

*Работа выполнена по гранту МОН РК № 505, по приоритету 5.1. «Фундаментальные исследования в области естественных наук», по программе «Разработать научные основы переработки горючих ископаемых и получения новых материалов».*

Предметом исследования является реакция жидкофазного окисления жёлтого фосфора ( $P_4$ ) до кислот и эфиров кислот фосфора кислородом и четырёххлористым углеродом в мягких условиях в водных и бутанольных средах в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов на основе ацидокомплексов меди(II) и железа(III), модифицированных фульво- и гематомелановыми кислотами. Целью работы является разработка новых эффективных гомогенных и гетерогенных катализаторов жидкофазного окисления  $P_4$  в водной и бутанольной средах для получения ценных фосфорсодержащих соединений. Методами кинетики, волюмометрии, редокс-потенциометрии, ИК-спектроскопии, титриметрии, ГХ анализа исследованы кинетика, промежуточные и конечные продукты, определены оптимальные условия реакции жидкофазного окисления  $P_4$   $O_2$  и  $CCl_4$  в водных и бутанольных средах. Обнаружена каталитическая активность гомогенных и гетерогенных ацидокомплексов меди и железа на скорость окисления  $P_4$  кислородом в водных растворах до кислот и эфиров кислот фосфора. Установлено, что изученные процессы протекают по окислительно-восстановительному механизму и состоят из двух ключевых стадий: восстановления  $Cu(II)$  и  $Fe(III)$  жёлтым фосфором до  $Cu(0)$  и  $Fe(I)$  с образованием кислот и эфиров кислот фосфора и окисления  $Cu(I)$  до  $Cu(II)$ ,  $Fe(II)$  до  $Fe(III)$  кислородом или четырёххлористым углеродом. Жёлтый фосфор эффективно окисляется кислородом в бутанольно-толуольных растворах ацидокомплексов меди(II) с преимущественным образованием – трибутилфосфитов, а в присутствии хлорида железа(III) – дибутылфосфитов. Результаты исследования могут служить основой для разработки эффективных каталитических систем для новых «бесхлорных» экологически безопасных каталитических способов получения ценных органических и неорганических фосфорсодержащих соединений. Таким образом, установлено, что в мягких условиях жёлтый фосфор эффективно окисляется  $O_2$  и  $CCl_4$  в водных и бутанольных растворах ацидокомплексов меди(II) и железа(III) до кислот и эфиров кислот фосфора с высокими выходами (80 – 100 %).

The paper focuses on researching the reaction of liquid-phase oxidation of yellow phosphorus ( $P_4$ ) with oxygen and tetrachloromethane in soft conditions in water and butanolic solutions in the presence of homogeneous and heterogeneous catalysts on the basis of copper (II) and the iron(III) acydocomplexes modified by fulvo-and gematomelanic acids to give phosphorus acids and phosphorus acids ethers. The purpose of the research is developing new effective homogeneous and heterogeneous catalysts of  $P_4$  liquid-phase oxidation in water and butanolic solutions to receive valuable phosphorus-containing compounds. Using the methods of kinetics, volumetric, redox-potentiometrics, IR-spectroscopy, titration and GS analysis, the kinetics, intermediate and final products were investigated, optimum conditions of reaction of  $P_4$  liquid-phase oxidation with  $O_2$  and  $CCl_4$  in water and butanolic solutions have been defined. Catalytic effect of homogeneous and heterogeneous copper and iron acydocomplexes on the velocity of  $P_4$  oxidation by oxygen in water solutions to phosphorus acids and phosphorus acids ethers was found. The studied processes were found to follow the oxidation-reduction mechanism and to consist of two key stages:  $Cu(II)$  and  $Fe(III)$  reduction by yellow phosphorus to  $Cu(0)$  and  $Fe(I)$  with formation of phosphorus acids and phosphorus acids ethers and  $Cu(I)$  oxidation to  $Cu(II)$  with  $Fe(II)$  occidation to  $Fe(III)$  by oxygen or tetrachloromethane. Yellow phosphorus was effectively oxidized mainly to tributylphosphites in butanol-toluene solutions of copper (II) acydocomplexes, and to dibutylphosphites in the presence of iron (III) chloride. The results of the research can serve as the basis for developing effective catalytic systems for new "non-chlorine" ecologically safe catalytic ways of receiving valuable organic and inorganic phosphorus-containing compounds. Thus, yellow phosphorus was found to be effectively oxidized with  $O_2$  and  $CCl_4$  in soft conditions in water and butanolic solutions of copper (II) and iron(III) acydocomplexes to give phosphorus acids and phosphorus acids ethers with high yields (80 – 100 %).

**Ключевые слова:** жёлтый фосфор, вода, n-бутанол, ацидокомплексы меди и железа, диалкилфосфит, триалкилфосфат, окислительный алкоголиз, кислород.

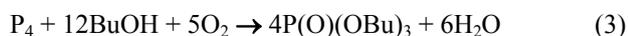
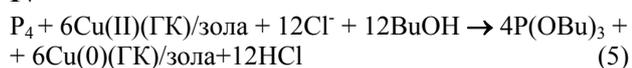
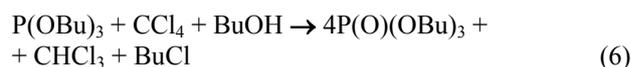
**Keywords:** yellow phosphorus, water, n-butanol, copper and iron acydocomplexes, dialkylphosphite, trialkylphosphite, oxidative alcoholysis, oxygen.

Исследования в области металлокомплексного катализа с участием молекулы жёлтого фосфора и поиск новых катализаторов на основе солей d-металлов представляют значительный теоретический и практи-

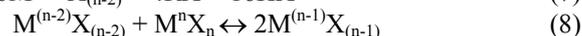
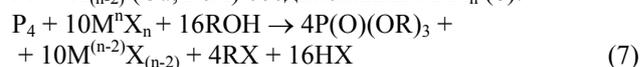
ческий интерес. Современная фосфорная промышленность испытывает дефицит качественной и многообразной фосфорсодержащей продукции. В Казахстане производство кислот и эфиров кислот фосфора непосредственно из жёлтого фосфора отсутствует. Известно, что кислоты фосфора применяются в неорганическом и органическом синтезе в качестве восстановителей, в производстве термостойких пластмасс, кормовых и технических фосфатов, в пищевой, медицинской и военной промышленности. Эфиры кислот фосфора в свою очередь нашли широкое применение как пластификаторы, антипирены, растворители, комплексообразователи, теплоносители и эффективные экстрагенты редких и трансурановых элементов. В связи этим важной актуальной задачей является поиск альтернативных каталитических “бесхлорных” процессов синтеза фосфорорганических соединений напрямую из жёлтого фосфора. В свою очередь, катализ органических реакций  $P_4$ , как и каталитическая химия жёлтого фосфора в целом, всё ещё остаётся малоизученной областью. В связи с этим гомогенный катализ комплексами переходных металлов позволил бы осуществить реакции  $P_4$  и исключить применение токсичного хлора. Комплексы  $Cu(II)$  и  $Fe(III)$  широко используются как обратимые катализаторы окисления ряда неорганических и органических соединений молекулярным кислородом [1 – 4].

Ранее в работах [5; 6] было показано, что использование ацидокомплексов  $CuX_2$  и  $FeX_3$  ( $X = Cl, Br, NO_3, MeCO_2, PrCO_2, StCO_2$ ) позволяет ускорить окисление жёлтого фосфора кислородом в водных и спиртовых растворах в зависимости от условий реакции до эфиров фосфористой и фосфорной кислот, причём продукты реакций формируются как в аэробной, так и в анаэробной среде.

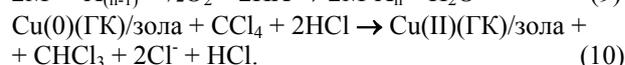
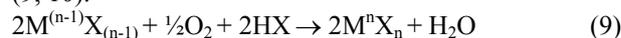
Нами разработаны эффективные гомогенные каталитические системы на основе ацидокомплексов меди(II) и железа(III), модифицированных гуминовыми (фульво-) и гематомелановыми кислотами, извлечёнными из бурых углей казахстанских месторождений Киякты и Ой-Карагай, для реакции окисления  $P_4$  в толуоле кислородом при 50-80°C и  $P_{O_2} = 1$  атм в водных и бутанольных средах и гетерогенные нанесённые на золу катализаторы на основе хлорида меди(II) и гематомелановых кислот, извлечённых из бурого угля казахстанского месторождения Ой-Карагай, для реакции окисления  $P_4$  в толуоле четырёххлористым углеродом в бутанольных средах при 60°C в атмосфере азота с образованием фосфорной кислоты **I** (1), трибутилфосфита **II** (2, 5), трибутилфосфата **III** (3, 6), дибутилфосфита **IV** (4).

**I****II****III****IV****II****III**

Процессы окисления  $P_4$  кислородом в бутанольных растворах в присутствии комплексов  $M^nX_n$  ( $M = Cu, n = 2; M = Fe, n = 3; X = Cl, MeCO_2; R = H, Bu$ ) протекают через ключевые реакции восстановления  $M^nX_n$  ( $Cu(II), Fe(III)$ ) жёлтым фосфором с образованием кислот и эфиров кислот фосфора (7) и окисления  $M^{(n-2)}X_{(n-2)}$  ( $Cu, FeX$ ) соединениями  $M^nX_n$  (8).



Образующиеся  $M^{(n-1)}X_{(n-1)}$  быстро окисляются кислородом или четырёххлористым углеродом до  $M^nX_n$  (9, 10).



В результате протекания стадий (8 – 10) 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 (1 – 6) выполняют комплексы  $Cu(II)$  и  $Fe(III)$ , являющиеся эффективными акцепторами электронов белого фосфора в спиртовых средах.

#### Материалы и методы

Процесс окисления  $P_4$  кислородом в водной и спиртовой среде проводили в замкнутой изотермической системе с интенсивно встряхиваемым реактором, снабжённом потенциометрическим устройством и соединённым с газометрическими бюретками с кислородом. Потенциал каталитического раствора измеряли при помощи устройства, состоящего из платинового и каломельного электродов со шлифом в качестве электролитического ключа. Газы ( $O_2, N_2$ ) перед употреблением осушали хлористым кальцием  $CaCl_2$ . Соли  $CuX_2$  сушили при 90 – 110°C, а  $FeX_3 \cdot 6H_2O$  вводили в реакцию без предварительной осушки. Катализаторы 10 %  $Cu(II)$  (ГК) на золе готовили методом пропитки по методике, описанной в работе [7]. Бутанол осушали кипячением над  $CaO$  с последующей перегонкой. Пиридин и четырёххлористый углерод использовали марки «х.ч.» без предварительной осушки. Навеску твёрдого  $P_4$  взвешивали под водой, промывали в толуоле от остатков воды при комнатной температуре, а затем растворяли в безводном  $PhMe$  при температуре плавления белого фосфора 45 – 50°C. Концентрацию  $P_4$  в полученном толуольном растворе определяли иодометрическим титрованием.

Эксперименты проводили по следующей методике. В реактор заливали воду или спирт, добавляли навески катализаторов ( $CuX_2, FeX_3$ ) и продували неподвижный реактор кислородом или азотом и нагревали реактор и бюретки до желаемой температуры до тех пор, пока катализатор не растворится полностью. Затем встряхивали реактор до установления постоянного значения редокс-потенциала пары  $Cu(II)/Cu(I), Fe(III)/Fe(II)$  ( $\varphi, B$ ) и измеряли начальный редокс-потенциал исходного раствора (милливольтметр рН-673М или рН-121). После этого прекращали встряхи-

вание и вносили аликвоту аренового раствора Р<sub>4</sub> из закрытой капельной воронки через трубку, доходящую до дна реактора, и включали встряхивание. Фульво- и гематомелановые кислоты выделяли экстракцией из угля Ой-Карагайского месторождения. Концентрацию фульво- и гематомелановых кислот и выход кислот фосфора определяли потенциометрическим титрованием по известной методике [8]. Выделенную смесь гумусовых кислот анализировали на спектрометре Фурье ИК-спектрометр Spectrum 65 в диапазоне 4000 – 450 см<sup>-1</sup>. Жидкие образцы (водные) снимали в кювете из СаF<sub>2</sub>, а твердые в таблетках с KBr и идентифицировали по полосам поглощения групп О-Н (фенолы) (2500 – 3200 см<sup>-1</sup>) и С=О (карбоновые кислоты) (1700 см<sup>-1</sup>). Количественный анализ фосфорорганических продуктов по отношению к стандартным образцам триалкилфосфитов, диалкилфосфитов и триалкилфосфатов осуществляли на капиллярной колонке CP SIL 19CB длиной 25 м, диаметром 0,25 мм на газовом хроматографе «Кристалл 2000м» с пламенно-ионизационным детектором.

В ходе опыта измеряли скорость поглощения О<sub>2</sub> реакционным раствором W<sub>О<sub>2</sub></sub> (моль·л<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>), количество поглощенного кислорода Q (моль·л<sup>-1</sup>) и редокс-потенциал каталитического раствора φ (В) в момент времени τ (мин). По экспериментальным данным зависимости φ, W<sub>О<sub>2</sub></sub> от времени τ строили потенциометрические (φ-τ), кинетические (W<sub>О<sub>2</sub></sub>-τ), а также конверсионные (W<sub>О<sub>2</sub></sub>-Q) кривые по данным зависимости скорости поглощения кислорода от количества прореагировавшего кислорода.

**Результаты и обсуждение**

Установлено, что при 50 – 70° С в водных растворах жёлтого фосфора в присутствии ацидокомплексов меди(II) CuX<sub>2</sub> (X = Cl, OAc) протекает реакция окислительного гидроксирования Р<sub>4</sub> с образованием фосфорной кислоты (1). С целью установления кинетики, оптимальных условий, изучения состояния катализаторов и формирования каталитически активных частиц, изучения побочных и промежуточных продуктов окислительной реакции (1), характера взаимодействия компонентов реакционного раствора с катализаторами CuX<sub>2</sub> (X = Cl, OAc) было изучено влияние концентрации реагентов, катализатора, кислотности среды, температуры на скорость процесса. Условия реакции и выходы продуктов окисления жёлтого фосфора кислородом в водном растворе CuCl<sub>2</sub> представлены в таблице 1.

В отсутствие катализатора CuX<sub>2</sub> и гуминовой (фульво-) кислоты (ГФК) реакция окислительного гидроксирования не протекает и поглощение кислорода водно-голуольным раствором жёлтого фосфора не наблюдается. Повышение концентрации CuCl<sub>2</sub> с 0,08 до 0,42 моль/л и Cu(OAc)<sub>2</sub> с 0,21 до 0,83 моль/л приводит к повышению скорости поглощения кислорода. Количество поглощенного кислорода не зависит от [CuCl<sub>2</sub>]. Порядок реакции, найденный из зависимости lg W<sub>max</sub> от lg [CuX<sub>2</sub>], близок к первому. Внесение навески Р<sub>4</sub> в светло-зеленый водный раствор CuCl<sub>2</sub> в присутствии гуминовой (фульво-) кислоты, выделенной из угля Кияктинского месторождения, при [ГФК] = 0,08 моль/л в атмосфере О<sub>2</sub> сопровождается обесцвечиванием раствора, образованием белого осадка и началом поглощения О<sub>2</sub>. По мере поглощения кислорода цвет раствора возвращается к исходному. Скорость реакции, незначительная в начале опыта, быстро увеличивается и достигает точки максимума, затем постепенно падает до нуля. При увеличении количества введенного в реакционный раствор Р<sub>4</sub> с 0,42 по 1,25 моль/л происходит повышение скорости реакции и количества поглощенного кислорода в соответствии стехиометрии реакции (1).

Внесение навески Р<sub>4</sub> в светло-зеленый водный раствор CuCl<sub>2</sub> в присутствии гуминовой (фульво-) кислоты, выделенной из угля Кияктинского месторождения, при [ГФК] = 0,08 моль/л в атмосфере О<sub>2</sub> сопровождается обесцвечиванием раствора, образованием белого осадка и началом поглощения О<sub>2</sub>. По мере поглощения кислорода цвет раствора возвращается к исходному. Скорость реакции, незначительная в начале опыта, быстро увеличивается и достигает точки максимума, затем постепенно падает до нуля. При увеличении количества введенного в реакционный раствор Р<sub>4</sub> с 0,42 по 1,25 моль/л происходит повышение скорости реакции и количества поглощенного кислорода в соответствии стехиометрии реакции (1).

Таблица 1

**Окисление Р<sub>4</sub> кислородом в водном растворе CuCl<sub>2</sub>**

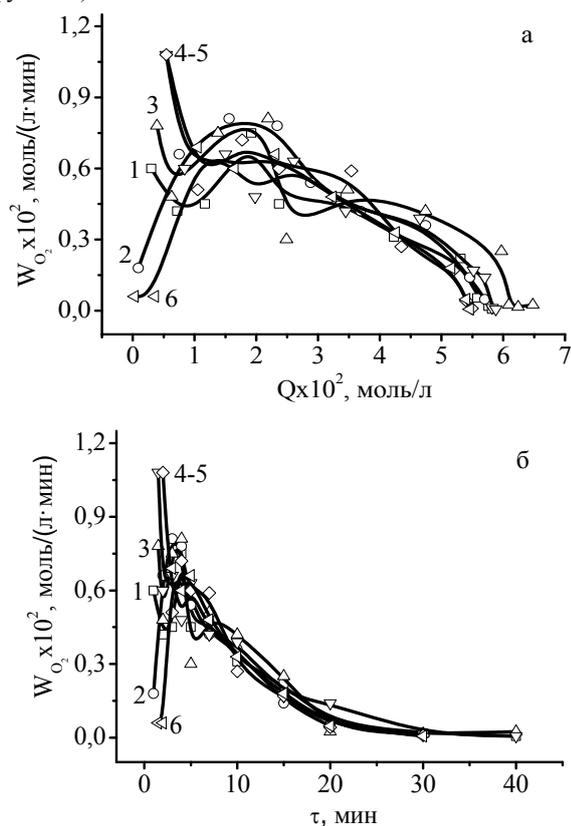
Состав раствора, моль/л				Т, °С	Выход Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> , %
[CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O]	[Р <sub>4</sub> ]	[Н <sub>2</sub> O]	[ГФК]		
Варьирование концентрации жёлтого фосфора при 0,08 моль/л гуминовой (фульво-) кислоты, выделенной из угля Кияктинского месторождения					
0,21	0,42	36,1	0,08	60	92
0,21	0,83	33,3	0,08	60	92
0,21	1,25	30,6	0,08	60	93
Варьирование концентрации фульво-кислоты, выделенной из угля Кияктинского месторождения					
0,21	0,83	44,4	0,03	60	99
0,21	0,83	38,9	0,06	60	87
0,21	0,83	33,3	0,08	60	92
0,21	0,83	27,8	0,11	60	87
0,21	0,83	22,2	0,14	60	95
Варьирование температуры					
0,21	0,83	33,3	0,08	50	81
0,21	0,83	33,3	0,08	60	92
0,21	0,83	33,3	0,08	70	95

Влияние рН среды на скорость реакции изучали путем добавления гуминовых (фульво-) кислот, выделенных из углей Кияктинского и Ой-Карагайского месторождений, в интервале концентраций от 0,03 до

0,03 до

0,17 моль/л. Как видно из рисунка 1, при увеличении концентрации гуминовой (фульво-) кислоты, выделенной из угля Кияктинского месторождения, до 0,11 моль/л скорость поглощения кислорода растёт, но дальнейшее повышение  $[ГФК]$  до 0,14 моль/л незначительно уменьшает скорость реакции, что можно связать с замедлением реакции депротонирования воды, являющейся одной из важнейших стадий процесса окислительного гидроксирования. Увеличение концентрации ГФК, выделенной из угля Ой-Карагайского месторождения, с 0,03 моль/л по 0,17 моль/л также способствует повышению скорости и поглощению кислорода. Увеличение температуры в интервале 50 – 70° С положительно сказывается на скорости реакции (1) и выходе целевого продукта (таблица 1), но максимальная скорость реакции наблюдалась при 60° С.

Таким образом, жёлтый фосфор эффективно окисляется кислородом в водных растворах хлорида и ацетата меди(II) с преимущественным образованием фосфорной кислоты (81 – 100 %), а фосфористая кислота образуется с меньшими выходами (5 – 20 %). Оптимальные условия достигаются при 60° С и молярном отношении  $[Cu(II)]:[ГФК]:[P_4] = (0,25-0,51):0,1:1$ . Скорость реакции повышается с увеличением концентраций меди(II), воды и гуминовой (фульво-) кислоты.



**Рис. 1. Конверсионные (а) и кинетические (б) кривые окисления  $P_4$  кислородом в водной среде в присутствии хлорида меди(II) и гуминовой (фульво-) кислоты, выделенной из угля Кияктинского месторождения. Условия реакции, моль/л:  $[CuCl_2]$  0,21;  $[P_4]$  0,83;  $[H_2O]$  22,2-44,4; 60° С;  $P_{O_2}$  1 атм;  $[ГФК]$ : 1 – 0,03; 2 – 0,06; 3 – 0,08; 4 – 0,11; 5 – 0,14**

Найдено, что жёлтый фосфор, растворённый в толуоле, быстро окисляется  $O_2$  при 50 – 80° С в бутанольных растворах в присутствии хлоридов меди(II)  $CuCl_2$  и железа(III)  $FeCl_3$ , модифицированных гематомелановыми кислотами. Для ускорения целевого процесса и полного подавления побочной нежелательной и взрывоопасной реакции жёлтого фосфора с кислородом нами использован избыток катализатора ( $[Кт]:[P_4] = 0,5-1$ ). Скорость реакции окисления  $P_4$  кислородом и выход фосфорорганических продуктов растут с увеличением температуры, концентрации  $Cu(II)$ ,  $Fe(III)$ ,  $P_4$ . Добавка воды отрицательно сказывается на выход фосфорорганических, поскольку она стимулирует побочную реакцию окислительного гидроксирования  $P_4$  до кислоты фосфорной кислоты (1). На окисление одного моля  $P_4$  расходуется 5 молей кислорода, что соответствует стехиометрии реакций (1).

Кинетические кривые процесса в системах  $CuCl_2$ -BuOH- $P_4$ - $C_7H_8$  в отсутствие и в присутствии добавок гематомелановой кислоты представлены на рисунках 2 и 3 соответственно. Кинетические кривые раствора  $CuCl_2$ -BuOH- $P_4$ - $C_7H_8$  проходят через максимум и скорость реакции и выход продуктов незначительно возрастают (рисунок 2, слева). Добавление гематомелановой кислоты, выделенной из угля Ой-Карагайского месторождения, в интервале концентраций от 0,0004 до 0,0021 моль/л приводит к повышению скорости поглощения кислорода почти в 10 раз и характер кривых имеет ниспадающий вид (рисунок 3, справа). Потенциометрические кривые каталитического окисления  $P_4$  кислородом проходят через минимум, симбатный начальному участку кинетической кривой поглощения.

Конверсионные кривые процесса в системах  $FeCl_3$ -BuOH- $P_4$ - $C_7H_8$  в отсутствие и в присутствии добавок гематомелановой кислоты представлены на рисунках 4 и 5 соответственно. Конверсионные кривые раствора  $FeCl_3$ -BuOH- $P_4$ - $C_7H_8$  проходят через максимум и скорость реакции и выход продуктов незначительно возрастают (рисунок 4, слева). Добавление гематомелановой кислоты, выделенных из угля Ой-Карагайского месторождения, в интервале концентраций от 0,0004 до 0,0021 моль/л приводит к повышению скорости поглощения кислорода в 2 – 3 раза (рис. 5, справа). Потенциометрические кривые каталитического окисления  $P_4$  кислородом проходят через минимум, симбатный начальному участку конверсионной кривой поглощения. Оптимальные условия реакции и хороший выход продуктов достигаются при 60° С при молярном соотношении реагентов  $[CuCl_2]:[P_4]:[HГум] = (1:1:0,002)$  и  $[FeCl_3]:[P_4]:[HГум] = (0,5:1:0,001)$ .

Условия реакции и выходы продуктов окисления жёлтого фосфора кислородом в бутанольных растворах  $CuCl_2$  и  $FeCl_3$  представлены в таблицах 2 и 3.

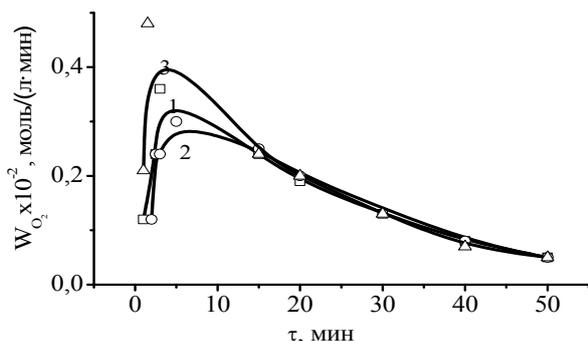


Рис. 2. Кинетические кривые окисления Р<sub>4</sub> кислородом в бутанольной среде в присутствии CuCl<sub>2</sub>. Условия реакции, моль/л: [Р<sub>4</sub>] 0,85; [ВuOH] 9,85; 60° С; P<sub>O2</sub> 1 атм; [CuCl<sub>2</sub>]: 1 – 0,85; 2 – 2,55; 3 – 4,25

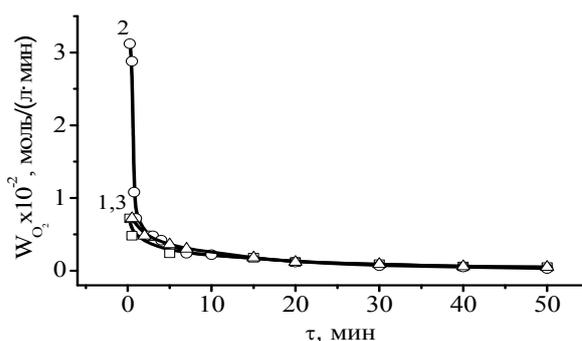


Рис. 3. Кинетические кривые окисления Р<sub>4</sub> кислородом в бутанольной среде в присутствии CuCl<sub>2</sub> модифицированного гематомелановой кислотой. Условия реакции, моль/л: [CuCl<sub>2</sub>] 0,85; [Р<sub>4</sub>] 0,85; [ВuOH] 4,37 – 8,75; 60° С; P<sub>O2</sub> 1 атм; [НГМК]: 1 – 0,0004; 2 – 0,0008; 3 – 0,0013; 4 – 0,0017; 5 – 0,0021

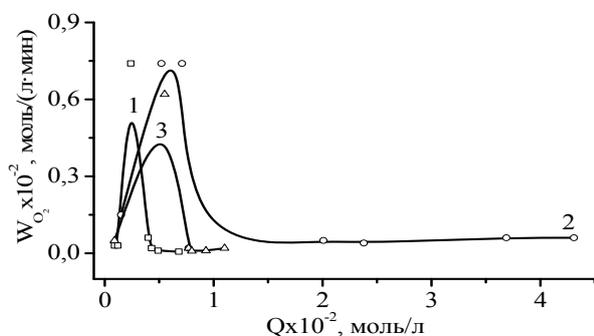


Рис. 4. Конверсионные кривые окисления Р<sub>4</sub> кислородом в бутанольной среде в присутствии FeCl<sub>3</sub>. Условия реакции, моль/л: [Р<sub>4</sub>] 0,85; [ВuOH] 9,85; 70° С; P<sub>O2</sub> 1 атм; [FeCl<sub>3</sub>]: 1 – 0,85; 2 – 0,43; 3 – 1,7

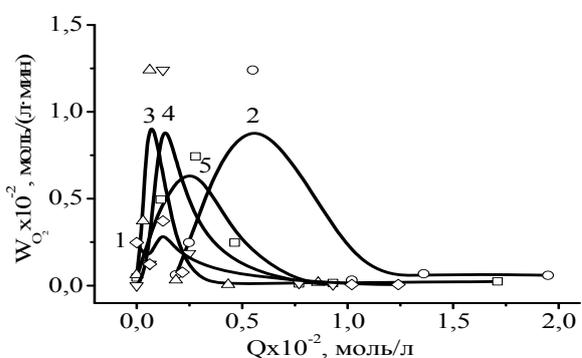


Рис. 5. Конверсионные кривые окисления Р<sub>4</sub> кислородом в бутанольной среде в присутствии FeCl<sub>3</sub> модифицированного гематомелановой кислотой. Условия реакции, моль/л: [FeCl<sub>3</sub>] 0,43; [Р<sub>4</sub>] 0,85; 70° С; P<sub>O2</sub> 1 атм; [ВuOH] 9,85; [НГМК]: 1 – 0,0004; 2 – 0,0008; 3 – 0,0013; 4 – 0,0017; 5 – 0,0021

Таблица 2

Окисление Р<sub>4</sub> кислородом в бутанольном растворе CuCl<sub>2</sub>

Состав раствора, моль/л				Т, °С	Выход продуктов, %		
CuCl <sub>2</sub>	Р <sub>4</sub>	ВuOH	НГМК		Р(О)(ОВu) <sub>3</sub>	Р(О)Н(ОВu) <sub>2</sub>	Р(ОВu) <sub>3</sub>
Влияние концентрации катализатора							
0,85	0,85	9,85	-	60	-	2	75
2,55	0,85	9,85	-	60	-	1	70
4,25	0,85	9,85	-	60	-	2	80
Влияние концентрации гематомелановой кислоты							
0,85	0,85	8,75	0,0004	60	44	2	52
0,85	0,85	7,67	0,0008	60	21	1	76
0,85	0,85	6,57	0,0013	60	26	2	69
0,85	0,85	5,47	0,0017	60	13	1	85
0,85	0,85	4,37	0,0021	60	8	1	90

Окисление P<sub>4</sub> кислородом в бутанольном растворе FeCl<sub>3</sub>

Состав раствора, моль/л				T, °C	Выход продуктов, %		
FeCl <sub>3</sub>	P <sub>4</sub>	BuOH	HГМК		P(O)(OBu) <sub>3</sub>	P(O)H(OBu) <sub>2</sub>	P(OBu) <sub>3</sub>
<i>Влияние концентрации катализатора</i>							
0,43	0,85	9,85	-	60	42	52	3
0,85	0,85	9,85	-	60	38	58	2
1,70	0,85	9,85	-	60	35	60	2
<i>Влияние концентрации гематомелановой кислоты</i>							
0,43	0,85	8,75	0,0004	60	51	45	3
0,43	0,85	7,67	0,0008	60	44	50	4
0,43	0,85	6,57	0,0013	60	30	65	3
0,43	0,85	5,47	0,0017	60	26	70	3
0,43	0,85	4,37	0,0021	60	18	78	2

Таблица 4

Окислительное алкоксилирование P<sub>4</sub> в присутствии нанесённых на золу 10 % медных катализаторов на основе CuCl<sub>2</sub>, модифицированных гематомелановыми кислотами

№ опыта	CuCl <sub>2</sub> (0,1 з)	P <sub>4</sub> (ммоль)	ηΣ (%)	1* (%)	2* (%)	3* (%)
1	10 % Cu(II)/зола	0,85	2	-	1	1
2 <sup>a</sup>	10 % Cu(II)/зола	0,85	91	53	31	7
3	10 % Cu(II)/зола/ГМК	0,85	5	-	3	2
4 <sup>a</sup>	10 % Cu(II)/зола/ГМК	0,85	100	57	34	9
5	10 % Cu(II)/ГМК/зола	0,85	5	-	3	2
6 <sup>a</sup>	10 % Cu(II)/ГМК/зола	0,85	100	55	33	12
7	ГМК/зола/10 % Cu(II)	0,85	5	-	2	3
8 <sup>a</sup>	ГМК/зола/10 % Cu(II)	0,85	100	68	30	2

Из таблицы 3 видно, что основным продуктом на медных катализаторах (2) является трибутилфосфит (52 – 90 %), а на железных катализаторах (4) – дибутилфосфит (45 – 78 %). Также наблюдается формирование трибутилфосфата (1 – 4 %) (3), содержание которого определяется соотношением концентраций реагентов, температурой и продолжительностью реакции.

В таблице 4 представлены результаты, полученные при проведении каталитической реакции окисления P<sub>4</sub> четырёххлористым углеродом в присутствии 10 % медных, нанесённых на золу катализаторов на основе CuCl<sub>2</sub>, модифицированных гематомелановыми кислотами (5, 6).

Условия реакции, моль: [BuOH] 7,7; [CCl<sub>4</sub>] 2,1; [P<sub>4</sub>] 0,85; 60°C; N<sub>2</sub>; продолжительность реакции 1,5 час. а – [BuOH] 6,5; [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N] 1,24; 60°C; N<sub>2</sub>; 1\* – трибутилфосфит P(OBu)<sub>3</sub>; 2\* – дибутилфосфит P(O)H(OBu)<sub>2</sub>; 3\* – трибутилфосфат PO(OBu)<sub>3</sub>.

Как видно из таблицы 4, независимо от способа нанесения активной фазы на носитель основным продуктом является трибутилфосфит (53 – 68 %), а дибутилфосфит (2 – 40 %) и трибутилфосфат (1 – 12 %) образуются с меньшими выходами. Суммарный выход фосфорорганических соединений за одно и то же время (1,5 часа) близко к 100 %. В отсутствие пиридина как на немодифицированных гематомелановыми кислотами катализаторах, так и модифицированных ими наблюдается низкая конверсия жёлтого фосфора (2 – 5 %). В присутствии синтезированных нами Cu(II)/ГМК катализаторов скорость окисления P<sub>4</sub> тет-

рахлорметаном остаётся достаточно высокой, несмотря на меньшее содержание меди, по сравнению с гомогенными катализаторами.

Таким образом, при иммобилизации хлоридов меди на гематомелановых кислотах образуются медно-полимерные нанокомпозиты, обеспечивающие повышение селективности реакции окислительного алкоксилирования P<sub>4</sub>. Найдено, что оптимальные условия реакции с участием 10 % Cu(II) (ГК) на золе достигаются при 60°C в атмосфере азота при следующих составах каталитического раствора BuOH = 60 – 70 об. %, CCl<sub>4</sub> = 20 об. %, пиридин = 10 – 20 об. %, толуол = 10 – 20 об. %.

Движущими силами внутрисферных реакций разрыва связи P-P и образования связей P-O и редокс-распада промежуточных комплексов M<sup>n</sup>X<sub>n</sub> являются более высокие энергии формирующихся связей P-O, P=O (335, 544 кДж/моль) по сравнению с энергией расщепляющихся связей P-P белого фосфора (201 кДж/моль) и высокими значениями редокс-потенциалов перехода Cu(II) в Cu(0) (0,337 В) и Fe(III) в Fe(I) (0,000 В).

Таким образом, изучены реакции жидкофазного окисления жёлтого фосфора в водных и бутанольных средах. В водных средах основным продуктом реакции служила фосфорная кислота, а в бутанольных растворах – трибутилфосфит и дибутилфосфит. Исследовано влияние температуры и концентрации компонентов каталитического раствора на скорость образования и выход фосфорсодержащих продуктов, кинетика и ключевые стадии, найдены оптимальные ус-

ловия протекания каталитических окислительных процессов. Обнаружено промотирующее влияние гу- миновых (фульво-) и гематомелановых кислот, температуры и катализатора на скорость реакции.

### Литература

1. Дорфман, Я. А. Заместительное окислительное алкоксилирование фосфина в присутствии хлоридов меди (I, II) / Я. А. Дорфман, Л. В. Левина, Т. В. Петрова [и др.] // Кинетика и катализ. – 1989. – Т. 30. – № 6. – С. 1483 – 1484.
2. Сафиуллин, Р. Л. Кинетические закономерности катализируемого соединениями меди(II) циклопропанирования олефинов / Р. Л. Сафиуллин, В. А. Докичев, Л. Р. Якупова [и др.] // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 48. – № 1. – С. 48 – 56.
3. Гольцов, Ю. Г. Нитрозирование ацетона окисью азота с использованием пентацианидных комплексов железа(III) / Ю. Г. Гольцов, В. В. Жилинская // Физическая химия. – 1990. – Т. 64. – № 9. – С. 2539 – 2542.
4. Богомолов, А. Ю. Кинетика и механизм гомогенно-каталитического гидрохлорирования олефинов в присутствии FeCl<sub>3</sub> / А. Ю. Богомолов, В. В. Смирнов, Т. Н. Ростовщикова [и др.] // Кинетика и катализ. – 1995. – Т. 36. – № 2. – С. 253 – 257.
5. Дорфман, Я. А. Кинетика и механизм окислительного алкоксилирования тетрафосфора в присутствии сульфатов и карбоксилатов Cu(II) / Я. А. Дорфман, Р. Р. Абдреимова, Д. Н. Акбаева // Кинетика и катализ. – 1995. – Т. 36. – № 1. – С. 103 – 110.
6. Абдреимова, Р. Р. Окислительное алкоксилирование белого фосфора в присутствии галогенидов Fe(III) / Р. Р. Абдреимова, Д. Н. Акбаева, Ф. Х. Фаизова [и др.] // Изв. МН-АН РК. – (Серия: Химия). – 1998. – № 4. – С. 65 – 71.
7. Абдреимова, Р. Р. Окислительный алкоголиз белого фосфора в присутствии нанокатализаторов на основе медного порошка и галидов меди(I). Сообщение 1 / Р. Р. Абдреимова, Ф. Х. Фаизова, А. А. Каримова [и др.] // Изв. НАН РК. – (Серия: Химия). – 2009. – № 3. – С. 46 – 51.
8. Злобина, Е. В. Задания и методические указания для лабораторных занятий по аналитической химии: уч.-метод. пособие / Е. В. Злобина, Н. Д. Долгова. – Алматы: Қазақ университеті, 2010. – 114 с.

### Информация об авторах:

**Жайкенова Айнура Тимуровна** – бакалавр факультета химии и химической технологии, кафедра физической химии, катализа и нефтехимии Казахского национального университета им. аль-Фараби, 8-775-727-26-77, [ainurik\\_18@mail.ru](mailto:ainurik_18@mail.ru).

**Ainura T. Zhaykenova** – Bachelor's Degree student at the Department Physical Chemistry, Catalysis and Petroleum Chemistry, Al-Farabi Kazakh National University.

**Уйткыбаева Сымбат Нурниязовна** – бакалавр факультета химии и химической технологии, кафедра физической химии, катализа и нефтехимии Казахского национального университета им. аль-Фараби, 8-701-263-51-51, [s\\_kazakh@list.ru](mailto:s_kazakh@list.ru).

**Symbat N. Uytkybaeva** – Bachelor's Degree student at the Department Physical Chemistry, Catalysis and Petroleum Chemistry, Al-Farabi Kazakh National University.

**Шенсизбаева Айдана Бейбитовна** – бакалавр факультета химии и химической технологии, кафедра физической химии, катализа и нефтехимии Казахского национального университета им. аль-Фараби, 8-778-678-04-10, [aidana17\\_91@mail.ru](mailto:aidana17_91@mail.ru).

**Aidana B. Shensizbaeva** – Bachelor's Degree student at the Department Physical Chemistry, Catalysis and Petroleum Chemistry, Al-Farabi Kazakh National University.

**Бажанова Меруерт Амзебековна** – магистрантка факультета химии и химической технологии, кафедра физической химии, катализа и нефтехимии Казахского национального университета им. аль-Фараби, 8-701-485-98-92, [meru\\_mika@mail.ru](mailto:meru_mika@mail.ru).

**Meruert A. Bazhanova** – Master's Degree student at the Department Physical Chemistry, Catalysis and Petroleum Chemistry, Al-Farabi Kazakh National University.

**Ешова Жания Турлухановна** – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, катализа и нефтехимии Казахского национального университета им. аль-Фараби, 8-701-654-24-76, [zh\\_yeshova@mail.ru](mailto:zh_yeshova@mail.ru).

**Zhaniya T. Eshova** – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department Physical Chemistry, Catalysis and Petroleum Chemistry, Al-Farabi Kazakh National University.

**Каирбеков Жаксынтай Каирбекович** – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, катализа и нефтехимии Казахского национального университета им. аль-Фараби, 8-701-158-44-00, [Zhaxyntay-Kairbekov@kaznu.kz](mailto:Zhaxyntay-Kairbekov@kaznu.kz).

**Zhaksyntay K. Kairbekov** – Doctor of Chemistry, Professor at the Department Physical Chemistry, Catalysis and Petroleum Chemistry, Al-Farabi Kazakh National University.

**Акбаева Дина Наурызбаевна** – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, катализа и нефтехимии Казахского национального университета им. аль-Фараби, 8-700-458-59-65, 8-778-601-18-01, dnakbayeva@inbox.ru.

**Dina N. Akbaeva** – Doctor of Chemistry, Professor at the Department Physical Chemistry, Catalysis and Petroleum Chemistry, Al-Farabi Kazakh National University.

**Полимбетова Гульшара Сейтжановна** – доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией гомогенного катализа АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», +7 (727) 91-67-24, 8-700-733-98-97, polimbetova@mail.ru.

**Gulshara S. Polimbetova** – Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Laboratory of Homogeneous Catalysis, D. V Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electro-Chemistry.