

Vol. 116-117. – P.257-262. <http://doi:10.1016/j.clay.2015.04.004>.

2. De Paiva, Lucilene Betega; Morales, Ana Rita; Valenzuela Díaz, Francisco R. Organoclays: Properties, preparation and applications // Applied Clay Science. – 2008. - Vol. 42 (1-2). – P. 8-24. <http://doi:10.1016/j.clay.2008.02.006>.

3. Батталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. – Алма-Ата: Наука, 1986 – 168 с.

4. Даудова А.Л., Межидов В.Х., Висханов С.С. Кислотная модификация бентонитов различного химического состава // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия:

Технические науки. – 2015. - № 1 (182). – С.118-123. [Интернет-ресурс] Режим доступа. <http://dx.doi.org/10.17213/0321-2653-2015-1-118-123>

5. Мостальгина Л.В., Чернова Е.А., Бухтояров О.И. Кислотная активация бентонитовой глины // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Химия. – 2012. - №24 – С.57-60.

6. Беклемышев В., Мухамедиева Л., Пустовой В., Умберто Мауджери. Наноструктурированные материалы с антимикробными свойствами // Нано-материалы. Наноиндустрия. – 2009. - №6 – С.18-21.

7. Пролесковский, Ю.А. Коллоидная химия: практ. пособие для студ. М-во образования РБ, Гомельский гос. ун-т им. Ф. Скорины. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2012. – 32 с.

УДК 661.639.2

СИНТЕЗ ФОСФОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА CuCl_2

CuCl_2 КАТАЛИЗАТОРДЫҢ ҚАТЫСУЫМЕН ФОСФОРОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРДЫ СИНТЕЗДЕУ

SYNTHESIS OF ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS OVER CuCl_2 CATALYST

У.Н. ОТЖАН, А.Ш. ЗАЙНУЛЛИНА, Г.О. БУГУБАЕВА
U.N. OTZHAN, A.SH. ZAINULLINA, G.O. BUGUBAEVA

(Алматинский технологический университет)
(Алматы технологиялық университеті)
(Almaty Technological University)
E-mail: u.otzhan@gmail.com

В статье рассмотрены новые каталитические реакции окислительного алкоксилирования гипофосфита натрия в присутствии ацидокомплекса меди(II). Найдены оптимальные условия и предложен механизм окислительного P-O сочетания гипофосфита с алифатическим спиртом в присутствии катализаторов на основе меди(II) с образованием диалкилфосфитов, ди- и триалкилфосфатов в мягких условиях. Данные соединения могут применяться в качестве комплексообразователей, экстрагентов, пластификаторов, ингибиторов коррозии, а также инсектицидов.

Бұл мақалада натрий гипофосфиттың тотығу алкоксилдеу ацидокомплекс мыс (II) қатысуымен жаңа каталитикалық реакциялары қаралған. Оңтайлы шарттар табылған және гипофосфиттың P-O тотықтандыру алифатикалық спиртпен мыс (II) қатысуымен тіркескен механизм көрсетілген. Реакция нәтижесінде диалкилфосфит, ди- и триалкилфосфат қолайлы шарттарда пайда болады. Бұл қосылыстар кешен құрағыш реагент, экстрагент, иілділік, тоттануының ингибиторы және де жәндікжойғыш ретінде қолданылады.

This article describes the new catalytic reactions of sodium hypophosphite's oxidative alkoxylation over Cu (II) acid complexes. Optimal conditions is founded and there is proposed the mechanism of hypophosphite's P-O combination with aliphatic alcohol over Cu (II) catalysts dialkyl phosphite and di-, trialkylphosphate forming in mild conditions. These compounds are applied to complexing, extractant, softener, corrosion inhibitor and insecticides.

Ключевые слова: фосфорорганические соединения, синтез, гипофосфит, методы, катализатор.

Негізгі сөздер: фосфорорганикалық қоспа, синтез, гипофосфит, талдау әдісі, шапшандатқыш.

Keywords: organophosphorous compounds, synthesis, hypophosphite, methods of analysis, catalyst.

Введение

Актуальной проблемой на сегодняшний день в Казахстане является необходимость разработки экологически безопасных способов получения фосфорорганических соединений. Гипофосфит натрия является относительно безвредным, дешевым и доступным сырьем. Разработанные каталитические реакции могут служить основой создания экологически безопасной технологии синтеза ценных эфиров фосфора[1,2].

Казахстан обладает большими запасами фосфорных руд, используемых в качестве сырья для производства фосфора, минеральных удобрений и фосфорорганических соеди-

нений (ФОС).

Традиционные технологии ФОС основаны на использовании хлоридов и оксихлоридов фосфора, которые получают хлорированием белого фосфора. Последующие реакции замещения атомов хлора на различные функциональные группы сопровождаются выделением токсичных, трудноутилизуемых хлорсодержащих отходов[1]. Многостадийный технологический процесс сопровождается выделением большого количества хлороводорода, вызывающего серьезные экологические проблемы и дополнительные расходы на его нейтрализацию (рис. 1).

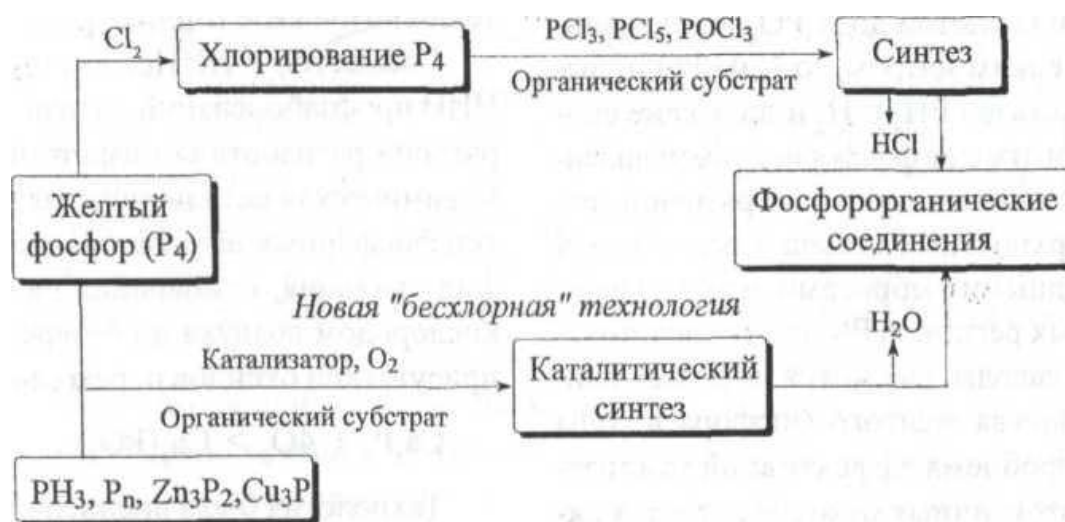


Рисунок 1 – Синтез ФОС по традиционной и каталитической технологии

Повышенные экологические и экономические требования к этим процессам, а также возрастающая потребность в фосфорорганических производных, стимулируют поиски альтернативных источников фосфора. Решение задачи прямой конверсии NaH₂PO₂ в фосфорорганические производные имеет важное значение для нашей республики, которая в настоящее время восстанавливает свою фосфорную промышленность и нуждается в фосфорорганических экстрагентах для комплексной переработки богатейших запасов руд редких, благородных и радиоактивных

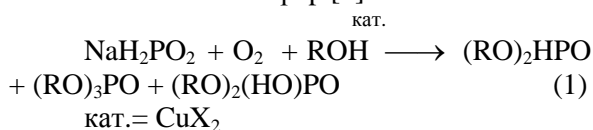
металлов.

Объекты и методы исследований

В настоящей работе объектом исследования являлся гипофосфид натрия. Гипофосфит натрия - относительно безвредное, дешевое и доступное сырье, производство которого из фосфорного шлама налажено в Казахстане.

Кинетическим и потенциометрическим методами изучено влияние концентрации реагентов, природы катализатора и температуры на скорость реакции и выход продуктов реакции взаимодействия гипофосфита натрия

и спирта в присутствии ацидокомплекса меди в качестве катализаторар [3].



Исследование реакции окислительного алкоксилирования гипофосфита натрия в присутствии ацидокомплекса меди(II) проводили по следующей схеме:

- кинетическим и потенциометрическим методами изучали влияние концентрации реагентов, природы катализатора, лигандов и температуры на скорость реакции и выход продуктов;
- физико-химическими методами иссле-

довали промежуточные комплексы и продукты реакции;

- на основе экспериментальных и литературных данных предполагали вероятную схему механизма реакции, выводили кинетическое уравнение, определяли активационные и кинетические параметры процесса [3].

Кинетику реакции изучали волюмометрическим методом по поглощению кислорода на термостатированной установке (рис. 2) с интенсивно встряхиваемым реактором типа «каталитическая утка», снабженным потенциометрическим устройством и соединенным с газометрической бюреткой.

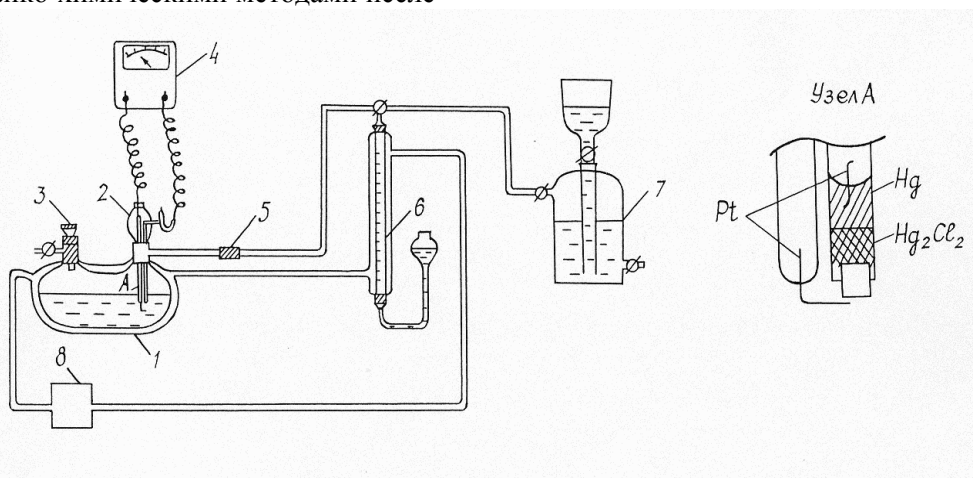


Рисунок 2 – Схема лабораторной установки: 1 – реактор-каталитическая «утка»; 2 – потенциометрическое устройство; 3 – устройство для отбора проб реакционного раствора; 4 – милливольтметр рН-121; 5 – поглотитель влаги (CaCl_2); 6 – газометрическая бюретка; 7 – газометр для O_2 или смеси Ar-O_2 ; 8 – термостат U-10.

Результаты и их обсуждение

В результате реакции 1 были получены следующие продукты: диалкилфосфит, диалкилфосфат. Хроматографический анализ диалкилфосфитов и триалкилфосфатов осуществлялся на хроматографе Chrompack 9002 с применением пламенно-ионизационного детектора в режиме программированного нагрева колонок от 100 до 200°C, при скорости газа-носителя ~30мл/мин и температуре испарителя 360°C на капиллярной колонке CIPSIL 19CB (25000 x 0,25мм). Концентрацию продуктов оценивали по калибровочным графикам, полученным методом абсолютной калибровки.

ИК-спектры выделенных продуктов за-

писывали на спектрометре IR-75 Specord с использованием жидкостной кюветы постоянной толщины. В качестве растворителя применяли CCl_4 . Полученные триалкилфосфаты были охарактеризованы по типичным частотам валентных колебаний P=O группы ($1265\text{-}1285\text{ см}^{-1}$) и P-O-C ($1020\text{-}1050\text{ см}^{-1}$). Диалкилфосфиты имели полосу поглощения P-H группы при $2410\text{-}2430\text{ см}^{-1}$, а диалкилфосфаты – P(O)OH при $2500\text{-}2800\text{ см}^{-1}$. Анализ ИК-спектров проводили с использованием стандартов ФОС и сопоставлением со справочными данными. Выход продуктов окисления гипофосфида натрия кислородом в растворе CuCl_2 приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Окисление NaH_2PO_2 кислородом в растворе CuCl_2 в бутаноле

Состав раствора, моль/л			T, °C	P _{O2} , атм	Выход, %		
CuCl ₂	NaH ₂ PO ₂	BuOH			1	2	3
0,6	0,36	10,9	60	1	13	7	82
			70		10	4	86
			80		9	4	87
0,6	0,18	10,9	80	1	11	10	79
	0,36				9	4	87
	0,48				13	19	68
0,37	0,36	10,9	80	1	13	6	81
0,6					9	4	87
1,12					7	6	87
0,6	0,36	0,55	80	1	6	1	63
		2,2			7	6	77
		5,5			9	5	77
		10,9			9	4	87

Выводы и заключение

Таким образом, была предложена каталитическая технология получения ФОС из элементного фосфора и отходов фосфорного производства, а именно реакция окисления гипофосфита натрия кислородом в спиртовом растворе в присутствии катализатора. Исследована реакция окислительного Р-О сочетания NaH_2PO_2 с алифатическим спиртом в присутствии катализатора на основе меди(II) с образованием диалкилфосфитов, ди- и триалкилфосфатов в мягких условиях, найдены оптимальные условия.

Установлено, что гипофосфит натрия в спиртовых растворах CuCl_2 при 60-80°C окисляется кислородом с преимущественным образованием диалкилфосфата (70-80%).

Общий результат исследований показал высокие качественные характеристики NaH_2PO_2 как с производственной точки зрения, так и с экологической. Помимо широкого практического применения гипофосфитов в производственной сфере, его синтез позволяет получить продукты, широко применяющиеся в органическом синтезе для получения лекарственных препаратов и биологически активных веществ, а также экстрагентов редких и радио-

активных элементов, растворителей, лаков и красок в полиграфической промышленности, присадок к горюче-смазочным материалам, пластификаторов, антипиренов. Проведенные исследования разработки новых каталитических реакций могут служить основой создания экологически безопасной технологии синтеза ценных эфиров фосфора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алешкова М.М., Полимбетова Г.С., Ибраимова Ж.У., Борангазиева А.К. Кинетика и механизм реакции окислительного алкоксилирования гипофосфита натрия кислородом в растворах меди (II) // Изв. НАН РК. Сер. хим. – 2005. – № 6. – С. 8-17.
2. Abdreimova R.R., Akbaeva D.N., Faizova F. Kh., Polimbetova G.S., Aibasova S. M., Borangazieva A.K., Aliev M.B. Catalytic synthesis of the esters of phosphorus acids from white phosphorus and aliphatic/aromatic alcohols // J. Eurasian Chem. Tech. - 2008. – Vol. 4, № 1. - P. 11-17.
3. Чернышева Н.А., Михайленко В.Л., Гусарова Н.К., Федоров С. В., Трофимов Б. А. Синтез трис (органилтиоэтил) фосфитов и их производных на основе реакции фосфита с винилсульфидами // ЖОХ. 2011. – Т. 81, вып. 3. - С. 373-376.