

## СИНТЕЗ ФОСФОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА

*Бугубаева Гульнар Оспанакуновна*, к.х.н, Алматинский технологический университет, ул. Байтурсынова, Казахстан, г. Алматы, 050000, e-mail: [Bugub@mail.ru](mailto:Bugub@mail.ru)

*Жельдыбаева Айнура Амангельдиевна*, к.х.н, Алматинский технологический университет, ул. Байтурсынова, Казахстан, г. Алматы, 050000

**Аннотация.** В статье рассмотрены новые каталитические реакции окислительного алкоксилирования гипофосфита натрия в присутствии хлорида железа (III). Найдены оптимальные условия реакции гипофосфита с алифатическим спиртом в присутствии катализаторов на основе железа (III) с образованием диалкилфосфитов, ди- и триалкилфосфатов в мягких условиях.

**Ключевые слова:** каталитические реакции, минеральные ресурсы, энергетические ресурсы, препараты, гипофосфит натрия, хлорид, исследования

## SYNTHESIS OF ORGANOPHOSPHOROUS COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF A CATALYST

*Bugubaeva Gulnar Ospanakunovna*, Ph.D., Almaty Technological University, st. Baitursynova, Kazakhstan, Almaty, 050000, e-mail: [Bugub@mail.ru](mailto:Bugub@mail.ru)

*Zheldybaeva Ainur Amangeldieвна*, Ph.D., Almaty Technological University, st.

**Annotation.** The article discusses new catalytic reactions of oxidative alkoxylation of sodium hypophosphite in the presence of iron (III) chloride. The optimal conditions for the reaction of hypophosphite with aliphatic alcohol in the presence of catalysts based on iron (III) with the formation of dialkyl phosphites, di- and trialkyl phosphates under mild conditions have been found.

**Key words:** catalytic reactions, mineral resources, energy resources, drugs, sodium hypophosphite, chloride, research

### Введение

В настоящее время одним из актуальных вопросов, стоящих перед учеными, является вопрос о рациональном использовании минеральных и энергетических ресурсов является разработка ресурсосберегающих химических процессов и технологий является наиболее важным стратегическим направлением развития науки и техники в 21 веке. В этой связи поиск технологий, позволяющих повышать эффективность и безопасность функционирования производств является на современном этапе задачей важной и актуальной. Для успешного и устойчивого развития промышленной химии и нефтегазовой отрасли необходимо направлять значительные усилия на поиск новых, экологически ориентированных процессов. Эти требования относятся и к химии фосфорорганических соединений (ФОС), ведущее место в которой занимают эфиры фосфористой, фосфорной и тиофосфорной кислот, применяемые в качестве экстрагентовредкоземельных и трансураниевых элементов, флотореагентов, эмульгаторов, материалов для микроэлектроники, присадок к маслам, стабилизаторов полимеров, компонентов антипиреновых композиций, полупродуктов синтеза пестицидов, биологически активных препаратов для медицины и сельского хозяйства.

Казахстан обладает большими запасами фосфорных руд, используемых в качестве сырья для производства фосфора, минеральных удобрений и фосфорорганических соединений (ФОС).

Гипофосфит натрия является относительно безвредным, дешевым и доступным сырьем. Разработанные каталитические реакции могут служить основой создания экологически безопасной технологии синтеза ценных эфиров фосфора [1-4].

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, трудноутилизируемых хлорсодержащих отходов [1]. Многостадийный технологический процесс сопровождается выделением большого количества хлороводорода, вызывающего серьезные экологические проблемы и дополнительные расходы на его нейтрализацию (рисунок 1).

Повышенные экологические и экономические требования к этим процессам, а также возрастающая потребность в фосфорорганических производных, стимулируют поиски альтернативных источников фосфора. Решение задачи прямой конверсии  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  в фосфорорганические производные имеет важное значение для нашей страны, так как фосфорорганические экстрагенты необходимы для комплексной переработки богатейших запасов руд редких, благородных и радиоактивных металлов.

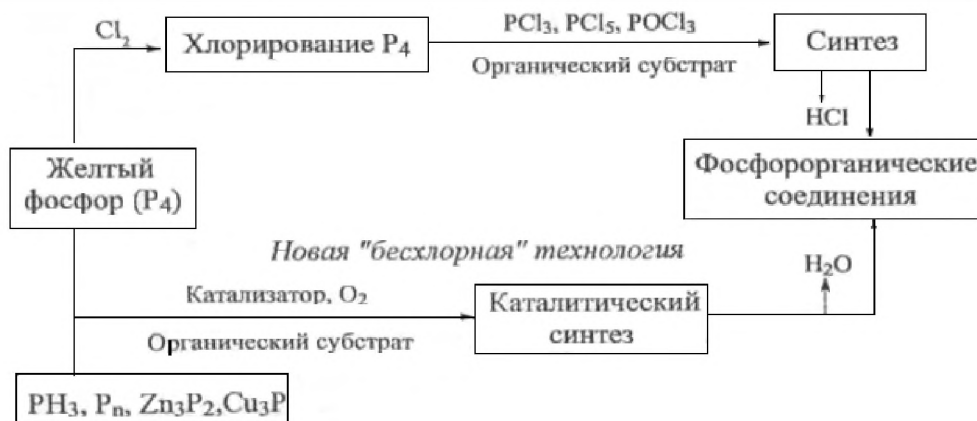
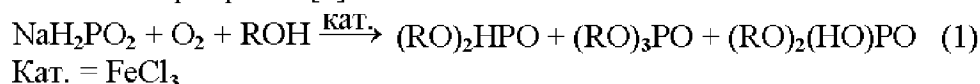


Рис.1. Синтез ФОС по традиционной и каталитической технологии

### Объекты и методы исследований

В настоящей работе объектом исследования являлся гипофосфид натрия. Гипофосфит натрия является доступным сырьем, является относительно безвредным и дешевым. В Казахстане налажено производство гипофосфита из фосфорного шлама.

Обнаружено, что при введении гипофосфита натрия в спиртовой раствор  $\text{FeCl}_3$  при температуре  $50\text{--}80^\circ\text{C}$  происходит окисление  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  кислородом с преимущественным образованием диалкилфосфитов [3].



Исследование реакции окислительного алкоксилирования гипофосфита натрия в присутствии ацидокомплекса железа (III) проводили по следующей схеме лабораторной установки, представленной на рисунке 1.

- кинетическим и потенциометрическим методами изучали влияние концентрации реагентов, природы катализатора, лигандов и температуры на скорость реакции и выход продуктов;
- физико-химическими методами исследовали промежуточные комплексы и продукты реакции;
- на основе экспериментальных и литературных данных предположили вероятную схему механизма реакции, вывели кинетическое уравнение, определили активационные и кинетические параметры процесса [3].

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

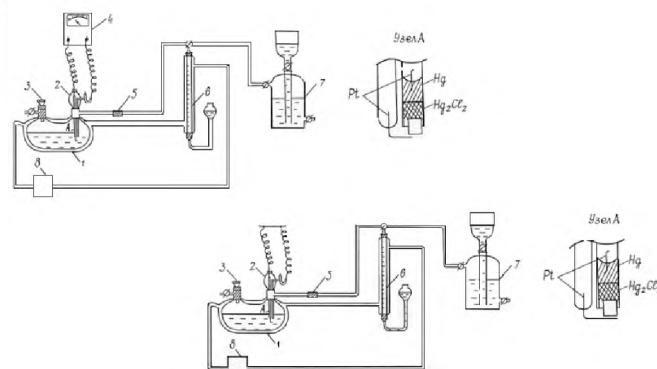


Рис.2. Схема лабораторной установки: 1 – реактор-каталитическая «утка»; 2 – потенциометрическое устройство; 3 – устройство для отбора проб реакционного раствора; 4 – милливольтметр рН-121; 5 – поглотитель влаги ( $\text{CaCl}_2$ ); 6 – газометрическая бюретка; 7 – газометр для  $\text{O}_2$  или смеси  $\text{Ar-O}_2$ ; 8 – термостат U-10.

**Результаты и их обсуждение**

Исследование влияния концентрации гипофосфитов атмосфере  $O_2$  показало, что внесение навески  $NaH_2PO_2$  в темно-желтый спиртовой раствор  $Fe(III)$  приводит к смещению редокс-потенциала системы в катодную сторону на 0,05-0,2 В в течение 10 минут (рис. 3).

Одновременно при этом происходит осветление раствора и выпадает белый осадок. В ходе опыта скорость реакции быстро увеличивается, достигает максимума, а затем постепенно падает до нуля.

Из конверсионных, кинетических и потенциометрических кривых видно, что варьирование концентрации гипофосфита в интервале 0,06–0,36 моль/л приводит к возрастанию скорости реакции и количества поглощенного кислорода, согласно стехиометрии реакции. Величина катодного смещения  $\varphi_{Fe}$  увеличивается с ростом количества введенного  $NaH_2PO_2$ . По мере поглощения кислорода реакционная смесь приобретает первоначальный темно-желтый цвет, потенциал смещается в анодную область.

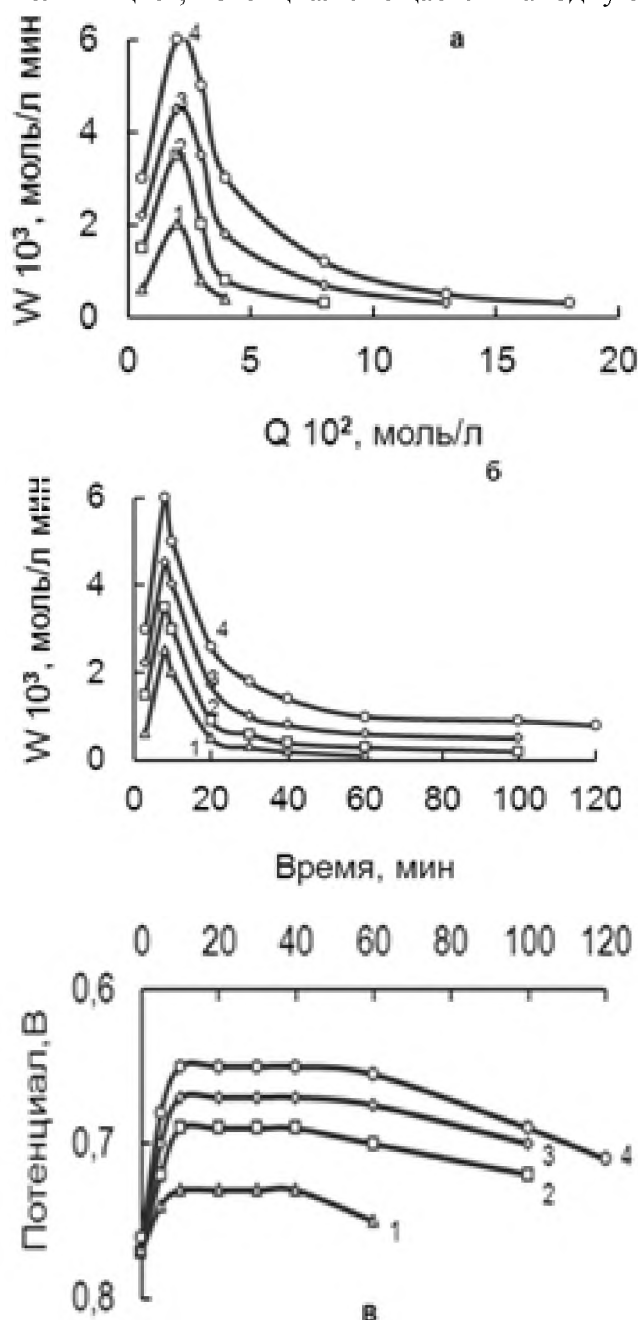


Рис.3. Конверсионные (а), кинетические (б), потенциометрические (в) кривые при  $[BuOH] 10,9$ ,  $[FeCl_3] 0,6$  моль/л. Обозначения кривых ( $[NaH_2PO_2]$ , моль/л): - 0,06 (1); 0,12 (2); 0,24 (3); 0,36 (4).

В таблице 1 приведены данные по окислению  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  кислородом в спиртовых растворах.

Из таблицы 1 видно, что в изученных условиях основным продуктом является диалкилфосфит, количество которого при повышении  $[\text{NaH}_2\text{PO}_2]$  растет от 45 до 77%. В оптимальных условиях выход диалкилфосфита составляет 80%, ди-триалкилфосфатов в сумме - 10-20%.

Таблица 1 – Окисление  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  кислородом в спиртовых растворах  $\text{FeCl}_3$ .

Состав раствора, моль/л			T, °C	P <sub>O2</sub> , атм	Выход, %		
FeCl <sub>3</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	BuOH			(RO) <sub>2</sub> HPO	(RO) <sub>3</sub> PO	(RO) <sub>2</sub> (HO)
0,6	0,36	10,9	60	1	32	11	37
0,6	0,36	10,9	70	1	70	11	19
0,6	0,36	10,9	80	1	77	11	12
0,6	0,06	10,9	80	1	45	25	30
0,6	0,24	10,9	80	1	55	24	21
0,6	0,36	10,9		1	77	11	12
0,2	0,36	10,9	80	1	13	4	23
0,3	0,36	10,9	80	1	19	21	30
0,6	0,36	10,9		1	77	11	12

В результате реакции были получены следующие продукты: диалкилфосфит, ди-триалкилфосфат. 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. Таким образом, исследования, проведенные в этом разделе, показали, что в отличие от солей меди (II) [4] в спиртовых растворах  $\text{FeCl}_3$  при 60-80°C гипофосфит натрия окисляется кислородом с преимущественным образованием диалкилфосфитов. Выход диалкилфосфитов зависит от природы спирта, соли железа и температуры.

### Заключение

Фосфорная промышленность Казахстана имеет законченный технологический цикл от добычи фосфоритной руды до электротермического производства фосфора. Фосфор является одним из важнейших промышленных продуктов с обширной областью применения (синтетические моющие средства, минеральные удобрения, экстрагенты, основа лекарственных препаратов и др.). Одними из наиболее перспективных фосфорилирующих агентов с точки зрения доступности, и экологической безопасности являются гидрофосфорильные соединения (ГФС), в частности фосфорноватистая кислота и ее соли.

Гипофосфиты широко используются в аналитической химии, в качестве восстановителей при покрытии металлов защитным слоем и в других прикладных направлениях. Проведенные нами исследования разработки новых каталитических реакций могут служить основой создания экологически безопасной технологии синтеза ценных эфиров фосфора. Мировое производство триалкилфосфатов по традиционной «хлорной» технологии составляет десятки тысяч тонн в год. Ди- и триалкилфосфаты применяются в качестве комплексообразователей, экстрагентов, присадок к горючесмазочным материалам, мономеров для синтеза термо- и огнестойких полимеров, пластификаторов, ингибиторов коррозии. Диалкилфосфиты обладают высокой реакционной способностью и используются для лабораторного и промышленного синтеза более сложных биологически активных соединений и лекарственных препаратов.

### Литература

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 or aromatic alcohols // J.Eurasian Chem. Tech. – 2008
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
4. Маймеков, З.К. Деструкция отработанного совтала в электрооборудованиях и утилизация токсичных хлорсодержащих веществ на основе оксида бария / З.К. Маймеков, Т.З. Маймеков, Д.А. Самбаева, Н.Т. Шайкиева, Ж.Б. Изаков, А.М. Маратбекова // Известия Кыргызского государственного технического университета им. И. Раззакова – 2010 - № 50. – С. 312 – 319