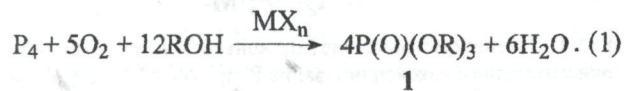


Ф. Х. ФАИЗОВА, Д. Н. АКБАЕВА, М. Б. АЛИЕВ, Р. Р. АБДРЕИМОВА

ОКИСЛЕНИЕ БЕЛОГО ФОСФОРА КИСЛОРОДОМ В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ СИНЕРГИЧЕСКОГО $\text{FeCl}_3/\text{CuCl}_2$ КАТАЛИЗАТОРА

Разработана синергическая катализитическая система на основе хлоридов железа и меди для проведения реакции окислительного P–O-сочетания белого фосфора со спиртами с образованием триалкилфосфатов и диалкилфосфитов в мягких условиях. Исследованы кинетические закономерности реакции и показано, что синергический эффект достигается за счет распределения окислительных функций между компонентами катализатора и протекания реакции по наиболее термодинамически выгодным стадиям восстановления CuCl_2 тетрафосфором с формированием фосфороганических продуктов, окисления выделяющейся меди трихлоридом железа и реокисления CuCl и FeCl_2 кислородом.

Гомогенный катализ комплексами переходных металлов обладает большим потенциалом возможностей для осуществления новых реакций в пограничной области между неорганической и органической химией. Так, применение ацидокомплексов Cu(II) [1–3] и Fe(III) [3–5] позволило нам провести реакцию окислительного алcoxилирования неорганического субстрата, белого фосфора (P_4), с образованием триалкилфосфата 1:

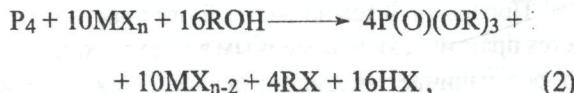


$\text{M} = \text{Cu, Fe}; n_{\text{Cu}} = 2, n_{\text{Fe}} = 3$.

$\text{X} = \text{Cl, Br, NO}_3, \text{CH}_3\text{COO}, \text{C}_3\text{H}_7\text{COO}, \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}$.

$\text{R} = \text{Me, Et, Pr, iPr, Bu, i-Bu, t-Bu, Am, i-Am}$.

В зависимости от условий реакции кроме 1 формируется также диалкилфосфит P(O)H(OR)_2 2 (5–40%). Катализитический процесс окисления P_4 кислородом в спиртовой среде (1) протекает через ключевые реакции:



Фосфороганические продукты формируются в ходе двухэлектронного восстановления катализатора MX_n до MX_{n-2} белым фосфором (2). Восстановленная форма катализатора регенерируется и возвращается в катализитический цикл в результате двух

последовательных одноэлектронных реакций окисления MX_{n-2} катализатором MX_n до MX_{n-1} (3) и окисления MX_{n-1} кислородом до MX_n (4). Оптимальные условия реакции (1) на медном катализаторе достигаются при температуре 50–60 °C и молярном отношении концентраций $[\text{Cu(II)}]/[\text{P}_4]$, равном 6–10, а в присутствии железного катализатора – при 70–90 °C и $[\text{Fe(III)}]/[\text{P}_4] = 2$ –3. Среди испытанных ацидокомплексов наибольшую катализическую активность в реакции (1) проявляют хлориды Cu(II) и Fe(III).

Позднее нами было найдено, что скорость реакции (1) возрастает в 3–5 раз при замене некоторой части FeCl_3 катализатора дихлоридом меди (или замене части CuCl_2 катализатора трихлоридом железа) [6]. В этом случае в растворе формируется система $\text{FeCl}_3/\text{CuCl}_2$, катализическая активность которой превышает сумму активностей ее компонентов. Такое сверхаддитивное возрастание скорости реакции в присутствии смешанных катализитических систем называется синергическим эффектом и наблюдается для ряда реакций в водных и органических средах [7–12].

Целью данной работы является изучение кинетических закономерностей, определение оптимальных условий и механизма реакции окислительного P–O-сочетания белого фосфора со спиртами в присутствии синергической $\text{FeCl}_3/\text{CuCl}_2$ системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс окисления P_4 кислородом в спиртовой среде изучали волюметрическим и потенциометрическим методами на замкнутой изотермической установке, состоящей из интенсивно встряхиваемого реактора, снабженного потенциометрическим уст-

ройством и соединенного с газометрическими бюретками с кислородом. Потенциал катализитического раствора измеряли при помощи устройства, состоящего из платинового и каломельного электродов со шлифом в качестве электролитического ключа.

Предварительную осушку растворителей и спиртов проводили обычными методами. Фенол и FeCl_3 использовали без предварительной обработки, а CuCl_2 выдерживали в сушильном шкафу при 100–120 °C до постоянного веса и появления коричневого окрашивания. Газы (кислород, воздух) осушали, пропуская через хлорид кальция. Навеску твердого P_4 взвешивали под водой, промывали в двух склянках с этианолом и толуолом при комнатной температуре, а затем растворяли в безводном толуоле (PhMe) при 45–50 °C. Концентрацию P_4 в полученном растворе определяли иодометрическим титрованием.

Эксперименты проводили по следующей методике. В реактор заливали спирт, в котором растворяли катализатор (FeCl_3 , CuCl_2 или $\text{FeCl}_3/\text{CuCl}_2$), пропустили реактор газовой смесью 60% O_2 –40% N_2 или неразбавленным кислородом для поддержания парциального давления кислорода в газовой фазе P_{O_2} 0,6 или 1 атм, а затем вливали раствор P_4 в толуоле из закрытой капельной воронки через трубку, достигающую дна реактора. В ходе опыта измеряли скорость поглощения O_2 из бюретки (W , М/мин), количество поглощенного O_2 (Q , М) и потенциал катализитического раствора (E , В) на текущий момент времени (t , мин). Экспериментальные данные кинетических исследований представляли в виде потенциометрических $E-t$ и конверсионных $W-Q$ кривых. Количественный анализ фосфорорганических продуктов по отношению к стандартным образцам диметилfosфита, trimetilfosfита, дигутилfosфита, трибутилfosфита, трифенилfosфита и трифенилfosфата осуществляли на хроматографе Chrompack 9002 с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой CP SIL 5CB 10 м \varnothing 0,25 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнительные эксперименты с участием индивидуальных FeCl_3 , CuCl_2 катализаторов или смешанной $\text{FeCl}_3/\text{CuCl}_2$ системы, проведенные нами в одинаковых условиях, выявили существенное влияние природы катализатора на скорость реакции (1) и выход фосфорорганических продуктов (рис. 1, таблица).

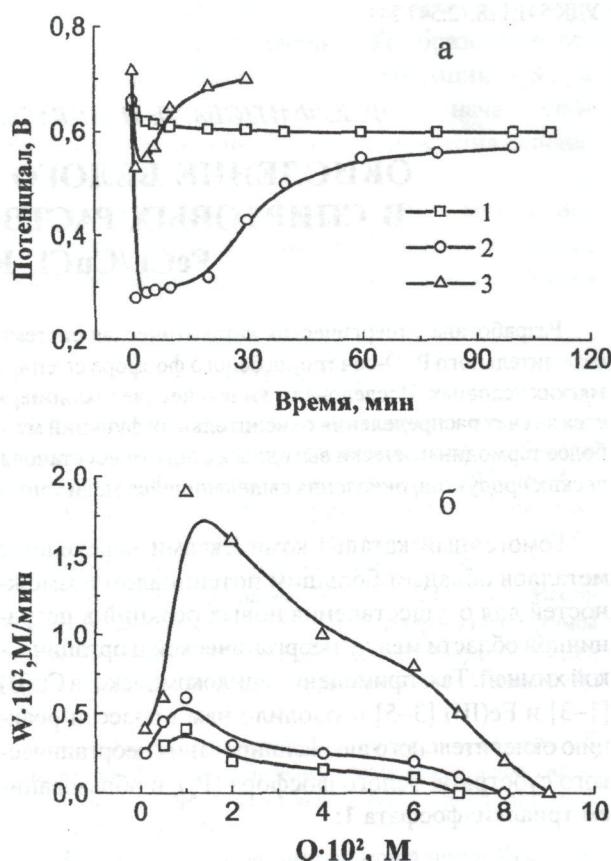


Рис. 1. Потенциометрические (а) и конверсионные (б) кривые окислительного алкооксилирования P_4 при 60 °C, P_{O_2} 0,6 атм и концентрациях компонентов раствора, моль/л: P_4 $2 \cdot 10^{-2}$; BuOH 9,8; PhMe 0,9. Катализатор: 1 – FeCl_3 $8 \cdot 10^{-2}$; 2 – CuCl_2 $2 \cdot 10^{-2}$, 3 – CuCl_2 $2,4 \cdot 10^{-2}$, FeCl_3 $5,6 \cdot 10^{-2}$

После введения раствора белого фосфора в толуоле (P_4/PhMe) в раствор FeCl_3 в *n*-бутаноле при 60 °C в атмосфере 60% O_2 –40% N_2 и молярном отношении $[\text{FeCl}_3]/[\text{P}_4]$, равном 4, редокс-потенциал раствора, определяемый парой $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$, медленно смещается в катодном направлении от 0,67 до 0,60 В, а затем выходит на плато (см. рис. 1, а).

Прозрачный темно-желтый цвет раствора остается практически неизменным в ходе реакции, а кислород начинает медленно поглощаться раствором только через 20 мин после введения P_4 . Известно, что P_4 легко окисляется двухэлектронными окислителями с образованием устойчивых продуктов P_4L_2 , P_4L_4 , P_4L_4 , PL_3 , PL_5 (L – ацидо-, алкоокси-, амидо-анионы) [13]. Ион $\text{Fe}(\text{III})$, напротив, склонен к одноЭлектронным реакциям, поэтому стадия двухэлектронного восстановления $\text{Fe}(\text{III})$ тетрафосфором (2) протекает медленно, но может быть ускорена при увеличении температуры до 70–90 °C. При задан-

Окисление P_4 кислородом в спиртовых растворах $FeCl_3$ и $CuCl_2$

$FeCl_3 \cdot 10^2$	$CuCl_2 \cdot 10^2$	Состав реакционного раствора, М			Время, мин	Выход, %	
		ROH	$P_4 \cdot 10^2$	P-Me		1	2
BuOH*							
8,0	-	9,8	2,0	0,9	110	26,9	13,6
5,6	2,4	9,8	2,0	0,9	40	46,9	21,0
4,8	3,2	9,8	2,0	0,9	25	50,2	26,1
1,6	6,4	9,8	2,0	0,9	25	34,7	16,6
-	8,0	9,8	2,0	0,9	100	31,5	-
i-AmOH*							
8,0	-	7,4	2,6	1,9	80	32,7	20,9
5,6	2,4	7,4	2,6	1,9	20	61,6	27,2
4,8	3,2	7,4	2,6	1,9	25	74,2	24,7
-	8,0	7,4	2,6	1,9	80	35,8	-
PhOH**							
23,2	-	2,0	2,9	7,0	120	2,0	1,6
13,9	9,3	2,0	2,9	7,0	60	26,3	8,7
-	23,2	2,0	2,9	7,0	120	5,9	-

* 60 °C, P_{O_2} 0,6 атм,** 70 °C, P_{O_2} 1,0 атм, Ру 1,2 М.

ной температуре опыта (60 °C) эта стадия сильно лимитирует весь процесс и реакция (1) протекает с малой скоростью. К 110 мин скорость поглощения O_2 стала меньше 0,1 мл/мин и встраивание реактора было прекращено. Количество поглощенного O_2 не достигало стехиометрии реакции (1) (рис. 1, б). Методом газовой хроматографии установлено, что в растворе образуются трибутилфосфат 1 и дибутилфосфит 2 с выходом по отношению к введенному P_4 26,9 и 13,6 % соответственно (см. таблицу).

При использовании $CuCl_2$ при тех же температуре (60 °C), парциальном давлении кислорода в газовой фазе (0,6 атм) и соотношении между катализатором и тетрафосфором ($[CuCl_2]/[P_4] = 4$) редокс-потенциал пары $Cu(II)/Cu(I)$ резко смещается в катодную сторону от 0,77 до 0,28 В, после чего потенциал реакционного раствора остается постоянным в течение 5–10 мин (рис. 1, а). Изначально прозрачный темно-зеленый раствор быстро становится черно-коричневым. Медленное поглощение кислорода начинается через 5 мин, и по мере поглощения O_2 редокс-потенциал смещается в анодную сторону, черно-коричневый осадок светлеет и переходит в белый $CuCl$, а затем раствор опять становится прозрачно-зеленым. Такое изменение цвета комплексов меди характерно для цикла редокс-реакций $Cu(II) \rightarrow Cu \rightarrow Cu(I) \rightarrow Cu(II)$. Ион $Cu(II)$ способен вступать в реакции как одноэлектронного ($E^\circ_{CuCl_2/CuCl} = 0,538$ В), так и двухэлектрон-

ного восстановления ($E^\circ_{CuCl_2/CuCl} = 0,337$ В). Известно, что P_4 вытесняет медь из ее растворов [14], т. е. тетрафосфор, склонный к двухэлектронным редокс-реакциям, навязывает иону $Cu(II)$ двухэлектронное восстановление до элементной меди. Последняя окисляется дихлоридом меди до хлорида меди, а $CuCl$, в свою очередь, окисляется кислородом до $CuCl_2$. Реакция продолжается в течение 100 мин с образованием трибутилфосфата с выходом 31,5 % (см. таблицу).

Скорость реакции и выход продуктов значительно возрастают при использовании смешанного $FeCl_3/CuCl_2$ катализатора при тех же условиях реакции. При добавке $P_4/PhMe$ в спиртовый раствор смешанного катализатора при молярном соотношении компонентов $FeCl_3$ (70 %) и $CuCl_2$ (30 %) и отношении $[CuCl_2]/[P_4] = 1,2$, $FeCl_3]/[P_4] = 2,8$ редокс-потенциал раствора резко (но не так глубоко, как в случае одного $CuCl_2$) смещается в катодном направлении от 0,72 до 0,51 В, и сразу же начинается активное поглощение кислорода катализитическим раствором (рис. 1, а, б). Первоначально прозрачный темно-зеленый раствор после введения P_4 становится светло-коричневым, затем в ходе поглощения O_2 цвет раствора постепенно переходит в желто-зеленый и темно-зеленый, осаждения $CuCl$ не происходит. В растворе смешанного катализатора присутствуют две потенциалобразующие пары: $Fe(III)/Fe(II)$ и $Cu(II)/Cu(I)$. В условиях равновесия

редокс-потенциалы обеих пар равны между собой, но в стационарных условиях одна из них быстрее навязывает свой потенциал платиновому электроду [15]. Судя по ходу потенциометрических кривых, характеризующихся в присутствии синергической системы резким скачком редокс-потенциала в катодную сторону и быстрым возвратом в анодную область, потенциалобразующей в данном случае является пара $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$.

В каталитической системе $\text{FeCl}_3/\text{CuCl}_2$ именно CuCl_2 -компонент ответствен за окисление P_4 и формирование фосфорорганических продуктов. Образующаяся элементная медь окисляется до куприонов FeCl_3 -компонента быстрее, чем дихлоридом меди, поскольку Fe(III) является более сильным однозарядным окислителем со стандартным редокс-потенциалом $E^\circ_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$, равным 0,771 В. Восстановленные формы смешанного катализатора, Cu(I) и Fe(II) , легко реокисляются кислородом, и к 30 мин редокс-потенциал раствора становится близким к первоначальному значению, а скорость поглощения кислорода падает практически до нуля (см. рис. 1). В присутствии смешанного $\text{CuCl}_2/\text{FeCl}_3$ катализатора количество поглощенного O_2 наиболее близко приближается к стехиометрии реакции (1), а выходы трибутилфосфата и дибутилфосфита составляет 46,9 и 21,0 % соответственно (см. таблицу).

При проведении реакции P_4 с i-AmOH в присутствии смешанного катализатора различного состава скорость реакции (1) и выходы продуктов 1 и 2 также проходят через максимум, приходящийся на составы с молярным отношением 50–60 % FeCl_3 и 40–50 % CuCl_2 (см. рис. 2, таблицу).

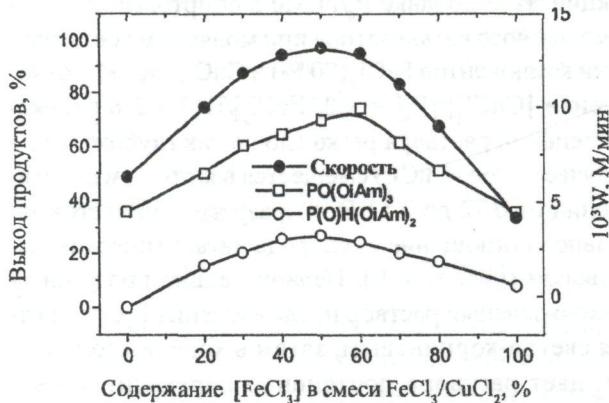
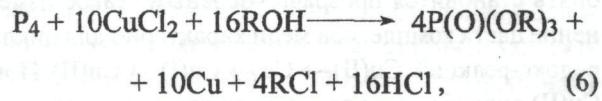


Рис. 2. Зависимость скорости и выхода продуктов реакции от состава смешанного $\text{FeCl}_3/\text{CuCl}_2$ катализатора при 60°C , P_2O_5 0,6 атм и концентрациях компонентов раствора, моль/л: P_4 $2,6 \cdot 10^{-2}$; i-AmOH 7,4; PhMe 1,9; $\Sigma(\text{FeCl}_3 + \text{CuCl}_2)$ $8,0 \cdot 10^{-2}$

Величины синергических эффектов выражают через коэффициенты синергетности K_s , под которыми понимают отношение параметров реакции в присутствии синергической системы к аддитивной сумме параметров на индивидуальных компонентах этой системы [16, 17]. При проведении реакции (1) в среде n-бутанола или изопентанола коэффициенты синергетности, рассчитанные по скорости реакции и суммарному выходу фосфорорганических соединений, превышают единицу при любом составе смешанного катализатора. При оптимальном молярном соотношении компонентов синергической $\text{FeCl}_3/\text{CuCl}_2$ системы (50–60 % /40–50 %) значения K_s , вычисленные по суммарному выходу фосфорорганических продуктов, равны 1,8 и 2,0, а рассчитанные по скорости реакции – 1,8 и 1,5 для процессов с участием BuOH и i-AmOH соответственно.

При замене алифатического спирта на фенол каталитическая реакция (1) практически не идет из-за значительно меньшей нуклеофильности феноксидиона по сравнению с алcoxидом и большей ассоциации фенола в органических растворах. В результате увеличения температуры процесса до 70°C , добавки в раствор пиридина для активации фенола и проведения реакции в атмосфере неразбавленного кислорода удается получить небольшое количество трифенилфосфата 1a и трифенилфосфита 2a в присутствии индивидуальных FeCl_3 или CuCl_2 катализаторов (см. таблицу). При использовании $\text{FeCl}_3(60\%)/\text{CuCl}_2(40\%)$ катализатора выходы 1a и 2a возрастают до 26,3 и 8,7% соответственно, т. е. синергический эффект также наблюдается, хотя конверсия фосфора в реакции с фенолом невелика.

Таким образом, на основании проведенных кинетических, потенциометрических исследований и квантовохимических расчетов промежуточных комплексов Cu(II) методом ППДП [18, 19] предполагается, что процесс окислительного P–O-сочетания белого фосфора со спиртами в присутствии смешанного $\text{FeCl}_3/\text{CuCl}_2$ катализатора протекает через ключевые реакции восстановления CuCl_2 тетрафосфором с формированием фосфорорганических продуктов (5), окисления выделяющейся меди трихлоридом железа (6) и реокисления CuCl и FeCl_2 кислородом (7):



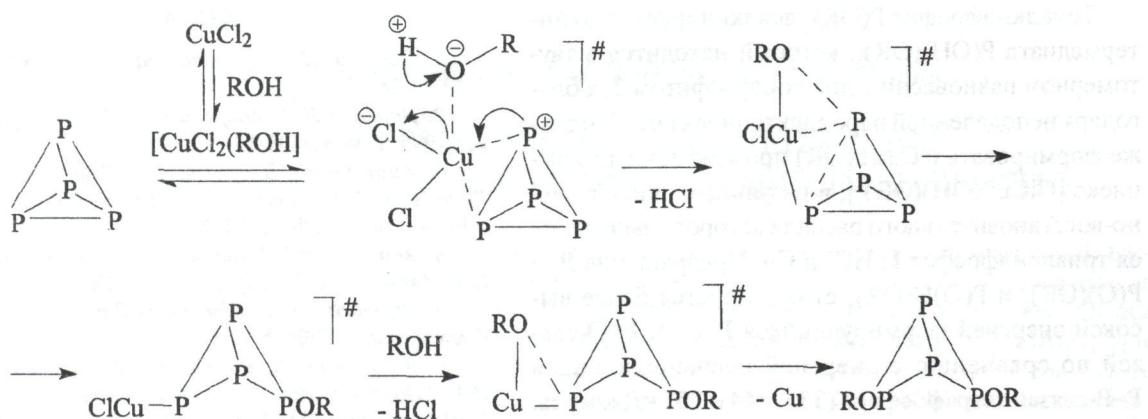


Схема 1

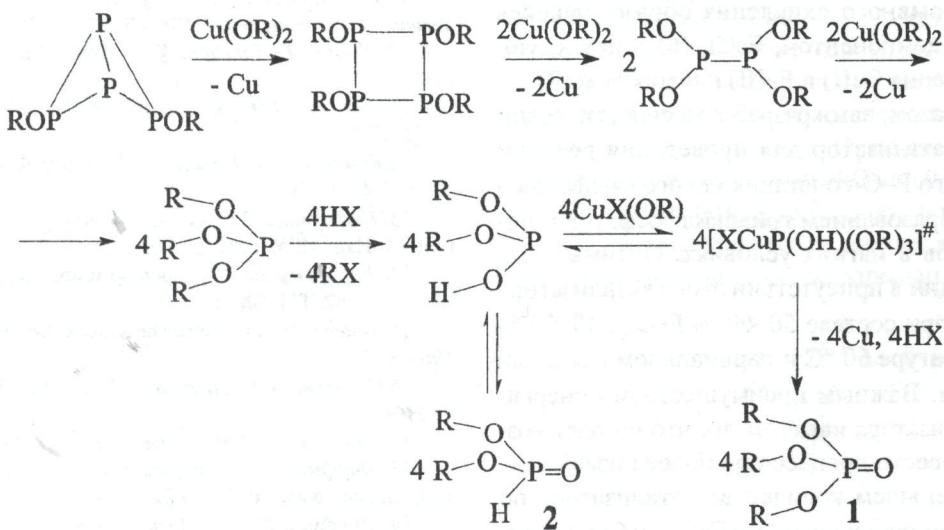
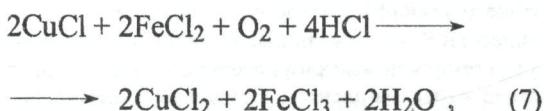


Схема 2



Превращение P_4 в фосфорорганические продукты по реакции (5) начинается с координации P_4 и ROH на центральном атоме (схема 1). В результате делокализации электронов в промежуточном комплексе оба реагента активируются: селективно ослабляется одна из шести $P-P$ -связей P_4 -лиганда, появляются эффективные положительные заряды на P -атомах, сильно поляризуется $O-H$ -связь ROH -лиганда. Нуклеофильная атака образовавшегося аллоксидного лиганда на положительно заряженный

P -атом приводит к расщеплению первой $P-P$ -связи и формированию $P_4(OR)_2$ -лиганды. После присоединения и активации второй молекулы спирта происходит распад промежуточного комплекса, сопровождающийся восстановительным элиминированием меди и сочетанием $P_4(OR)_2$ - и RO -лигандов с образованием фосфорорганического интермедиата $P_4(OR)_2$ (схема 1).

Последний обладает значительно большей гетеролитической реакционноспособностью, чем P_4 , поэтому последующие стадии окислительного аллоксилирования $P_4(OR)_2$ аллоксикомплексами $Cu(II)$ в циклические и линейные промежуточные соединения $P_4(OR)_4$, $P_2(OR)_4$, $P(OR)_3$ протекают быстро (схема 2).

Триалкилфосфит $P(OR)_3$ деалкилируется до интермедиата $P(OH)(OR)_2$, который находится в тautомерном равновесии с диалкилфосфитом 2, а благодаря неподеленной паре электронов способен также формировать с $CuCl(OR)$ промежуточный комплекс $[ClCuP(OH)(OR)_3]$, в результате окислительно-восстановительного распада которого выделяются триалкилфосфат 1, HCl и Cu . Превращение P_4 в $P(O)(OR)_3$ и $P(O)H(OR)_2$ стимулируется более высокой энергией формирующихся $P-O$ - и $P=O$ -связей по сравнению с энергией расщепляющихся $P-P$ -связей тетрафосфора (335, 544 и 201 кДж/моль, соответственно) и значительным (0,337 В) редокспотенциалом пары $Cu(II)/Cu$. Важную роль в ускоренном протекании реакции (1) в присутствии смешанного $FeCl_3/CuCl_2$ катализатора играют также стадии непрерывного окисления образовавшейся меди вторым компонентом, $FeCl_3$ (6) и последующего реокисления $Cu(I)$ и $Fe(II)$ кислородом (7).

Таким образом, нами разработан синергический $FeCl_3/CuCl_2$ катализатор для проведения реакции окислительного $P-O$ -сочетания белого фосфора со спиртами с образованием триалкилфосфатов и диалкилфосфитов в мягких условиях. Оптимальные условия реакции в присутствии этого катализатора достигаются при составе 50–60 % $FeCl_3$, 40–50 % $CuCl_2$, температуре 60 °C и парциальном давлении O_2 0,6–1,0 атм. Важным преимуществом синергического катализатора является то, что он дает возможность провести процесс при более низкой температуре и меньшем количестве катализатора по сравнению с индивидуальными $FeCl_3$ - и $CuCl_2$ -компонентами соответственно. Из кинетических и потенциометрических данных следует, что синергический эффект достигается за счет протекания реакции по термодинамически наиболее выгодному маршруту в результате распределения окислительных функций между компонентами катализатора: $CuCl_2$ -компонент, более склонный к двухэлектронному восстановлению, ответствен за окислительное алcoxилирование белого фосфора, а $FeCl_3$ -компонент, более сильный одноэлектронный окислитель, чем $Cu(II)$, участвует в окислении элементной меди до $CuCl$. Восстановленные формы синергического катализатора – $Cu(I)$ и $Fe(II)$ легко реокисляются кислородом и возвращаются в каталитический цикл.

Работа выполнена при поддержке фондов МНТЦ (проект K-754р) и ИНТАС (проект 00-00018).

ЛИТЕРАТУРА

1. Дорфман Я. А., Абдреимова Р. Р. // Ж. общ. хим. 1993. Т. 63. С. 289.
2. Дорфман Я. А., Абдреимова Р. Р., Акбаева Д. Н. // Кин. и кат. 1995. Т. 36. С. 103.
3. Abdreimova R.R., Faizova F.Kh., Akbayeva D.N., Polimbetova G.S., Aibasova S.M., Borangazieva A.K., Aliev M.B. // Euras. Chem.-Techn. J. 2002. V. 4. P. 11.
4. Абдреимова Р.Р., Акбаева Д.Н., Фаизова Ф.Х., Айбасова С.М. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 1998. №4. С. 65.
5. Polimbetova G. S., Abdreimova R.R., Faizova F.Kh. // Euras. Chem. Techn. J. 2000. N 2. P. 21.
6. Abdreimova R. R., Faizova F. Kh., Akbayeva D. N., Polimbetova G. S., Aibasova S. M., Borangazieva A. K., Aliev M. B. // VI Conference "Mechanisms of catalytic reactions". Moscow, 2002. 42.
7. Карпухина Г. В., Эмануэль Н.М. Докл. АН СССР. 1965. Т. 160. С. 1163.
8. Ono Y., Tanabe T., Kitajima N. J. // Catal. 1979. V.56. P. 47.
9. Шестакова В.С., Куперман А.Ф., Брайловский С.М., Темкин О.Н. // Кин. и кат. 1981. Т. 22. С. 370.
10. Ibusuki T., Takeuchi K. // Atmos. Environ. 1987. V. 21. P. 1555.
11. Козлов Ю.Н., Дрибинский В.Л. // Ж. физ. хим. 1997. Т. 71. С. 1792.
12. Ермаков А.Н., Козлов Ю.Н., Пурмаль А.П. // Кин. и кат. 1999. Т. 40. С. 663.
13. Нифантьев Е.Е. Химия фосфорорганических соединений. М: Изд. МГУ, 1971. 350 с.
14. Van Vazer Дж. Р. Фосфор и его соединения. В 2-х т. М: ИЛ, 1962. Т. 1. 687 с.
15. Vetter K. Electrochemische Kinetik. Berlin: Springer-Verlag, 1961. 910 s.
16. Савелова В.А., Вахитова Л.Н. // Изв. РАН. 1995. № 11. С. 2108.
17. Голодов В.А. // Рос. хим. ж. 2000. Т. 44. С. 45.
18. Дорфман Я.А., Абдреимова Р.Р., Дорошевич Д.М. // Теор. экспер. хим. 1991. № 27. С. 659.
19. Дорфман Я.А., Абдреимова Р.Р., Дорошевич Д.М. // Коорд. хим. 1994. Т. 20. С. 304.

Резюме

Зерттеуде қалыпты жағдайда триалкилфосфаттар және диалкилфосфиттер түзетін спирттегі $P-O$ тотықтандырышының реакциясын жасау үшін темір мен мыс хлоридтері негізінде синергиялық катализ жүйесін өзірленген. Сондай-ақ кинетикалық заңдарынан зерттеліп, синергиялық тиімділіктің катализатор компоненттері мен реакция еттегі аралықтарда тотықтандырыш функциялардың бөліну есебінен болатыны көрсетілген, ал бұл жағдайдың негұрлым термодинамикалық қолайлы деңгейде тетрафосфордың $CuCl_2$ -ні қалпына келтіру арқылы фосфорорганикалық енімдер түзіп, үш хлоридті темір бөлөтін мыстың тотығу және оттегінің $CuCl$ мен $FeCl_2$ -нің қайта тотықтандыру жолымен туындастының нақтыланған.

Институт органического катализа

и электрохимии им. Д. В. Сокольского МОН РК,
г. Алматы

Поступила 11.11.2005.