

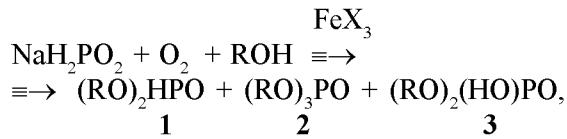
УДК 543.42; 541.128. 12: 547.241

М. М. АЛЕШКОВА, А. Р. БРОДСКИЙ, Г. С. ПОЛИМЬЕТОВА,
Ж. У. ИБРАИМОВА, А. К. БОРАНГАЗИЕВА, Г. О. БУГУБАЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ГИПОФОСФИТА В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ FeCl_3 МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Методом мессбауэровской спектроскопии исследовано электронное состояние железа в спиртовых растворах гипофосфита натрия в анаэробных и аэробных условиях. Полученные данные согласуются с результатами физико-химических исследований реакции окислительного алcoxилирования гипофосфита в присутствии солей железа (III) и позволили предложить раздельный редокс-механизм процесса.

Ранее нами методами редокс-потенциометрии, ИК-, УФ-, ЭПР-, ЯМР³¹P-спектроскопии, РФА, ГЖХ было установлено, что при 70–90 °C гипофосфит в спиртовых растворах FeX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) окисляется кислородом с образованием эфиров фосфорных кислот – диалкилфосфитов (1), ди- (2) и триалкилфосфатов (3) [1,2].



где R = Pr, Bu, i-Am.

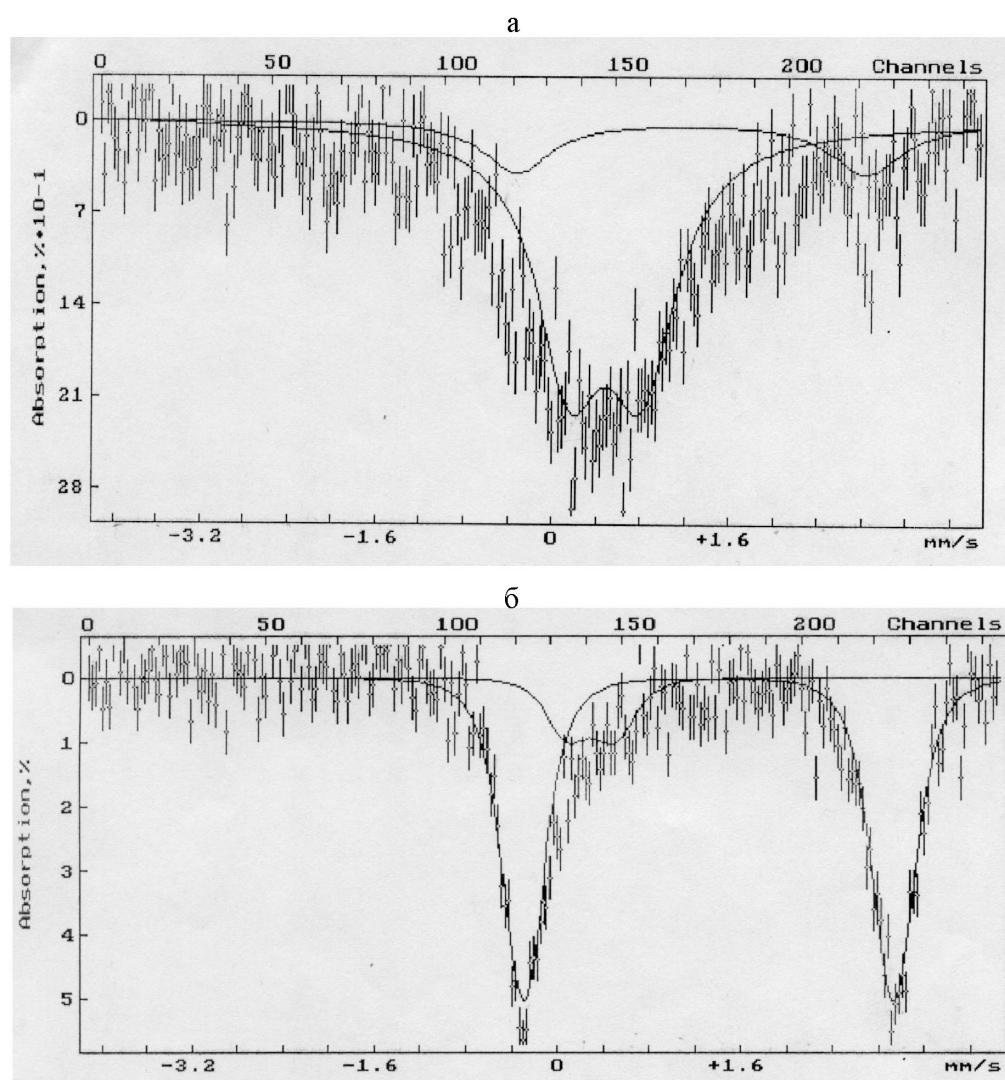
Молярное отношение продуктов реакции зависит от природы катализатора, спирта и температуры. В пропанольных растворах FeCl_3 в анаэробных и аэробных условиях преимущественно формируется 3, в растворах BuOH, i-AmOH и при повышенных температурах – 1, в присутствии FeBr_3 – 3. Для определения основных стадий реакции и электронного состояния железа методом мессбауэровской спектроскопии [3] *in situ* изучены системы $\text{NaH}_2\text{PO}_2-\text{FeCl}_3-\text{BuOH}-\text{O}_2(\text{Ar})$, приготовленные при 80 °C. Спектры снимались при температуре жидкого азота на установке электродинамического типа в режиме с постоянным ускорением. Источником служил Co^{57} в матрице хрома активностью 100 мКи. Изомерные сдвиги (IS, мм/с) приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$.

Мессбауэровские спектры опытных растворов представляют собой суперпозицию сигналов дублетных и секстетных составляющих (см. рисунок, а, б). Мессбауэровские параметры и относительное содержание форм Fe(III) и Fe(II) приведены в таблице. Спектр $\text{FeCl}_3\text{-BuOH-O}_2(\text{Ar})$ указывает на наличие в растворе мелкодисперсного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ушиление

ренный секстет) с относительным содержанием 20%, формы Fe(III) высокоспинового состояния ~ 70% и формы Fe(II) ~ 10%. Наличие в спектре сигнала $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, очевидно, связано с неполной растворимостью FeCl_3 в спирте.

В атмосфере аргона внесение навески NaH_2PO_2 в бутанольный раствор FeCl_3 уменьшает концентрацию обеих форм Fe(III) и повышает содержание Fe(II). В ходе реакции относительное содержание дублетной формы Fe(III) уменьшается до 10–12%, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ падает до нуля, содержание Fe(II) растет, достигая ~ 90 % (см. таблицу). Для дублетной формы Fe(III) происходит заметное уменьшение квадрупольного расщепления (QS) от 1,12 до ~0,38 мм/с, что свидетельствует о координации менее электротрицательного лиганда по сравнению с Cl^- . Изомерный сдвиг – параметр, менее чувствительный к локальному окружению центрального атома, меняется незначительно. Параметры Fe(II) меняются слабо и близки к системе $\text{FeCl}_2\text{-BuOH}$. В спектре опытного раствора появляется линия формы Fe(II), интенсивность которой в ходе реакции увеличивается, что указывает на восстановление Fe(III) гипофосфитом. С помощью хроматографического анализа реакционного раствора установлено, что в спиртовом растворе FeCl_3 протекает реакция окислительного алcoxилирования гипофосфита с образованием эфиров фосфорных кислот, выход которых составил: 1 – 50%, 2 – 9%, 3 – 41%.

В атмосфере кислорода внесение навески NaH_2PO_2 в бутанольный раствор FeCl_3 (см. таблицу) приводит к незначительному уменьшению содержания обеих форм Fe(III) и появлению дублета Fe(II) (~14%). В ходе реакции по мере поглощения O_2 (12–120 мин) относительное содержание дублет-



Мессбауэровские спектры Fe(III)/Fe(II)-катализатора, восстановленного гипофосфитом в системе $\text{FeCl}_3 - \text{NaH}_2\text{PO}_2 - \text{BuOH} - \text{Ar}$ при τ , мин: а – 1; б – 120

Состояние железа по данным мессбауэровской спектроскопии

τ , мин	Fe(III)						Fe(II)		
	Sextet			Doublet			Doublet		
	IS, mm/c	QS, mm/c	S, %	IS, mm/c	QS, mm/c	S, %	IS, mm/c	QS, mm/c	S, %
В анаэробной системе $\text{NaH}_2\text{PO}_2 - \text{FeCl}_3 - \text{BuOH} - \text{Ar}$									
0	0,4134	-0,4251	18,82	0,4660	1,1246	70,80	1,3139	3,2769	10,38
1	0,4134	-0,4251	10,49	0,5218	0,6978	67,86	1,3139	3,2769	21,65
12	0,3464	-0,3833	8,31	0,5198	0,4993	57,28	1,3139	3,2769	34,41
35	-	-	0	0,4620	0,4470	15,99	1,3306	3,2938	84,01
120	-	-	0	0,4152	0,3812	12,10	1,3227	3,2747	87,90
В аэробной системе $\text{NaH}_2\text{PO}_2 - \text{FeCl}_3 - \text{BuOH} - \text{O}_2$									
0	0,5946	-0,4942	22,12	0,4789	1,1892	77,78	-	-	0
1	0,4134	-0,4251	18,59	0,5116	0,6787	67,23	1,3139	3,2769	14,18
12	0,4111	-0,3011	14,89	0,5198	0,5132	71,07	1,3139	3,2769	14,04
35	0,4111	-0,3011	14,11	0,4969	0,4632	72,01	1,2825	3,4088	13,87
120	0,4111	-0,3011	11,43	0,4974	0,5078	75,0	1,2066	3,3885	13,56

ной формы Fe(III) увеличивается, достигая к концу опыта значения близкого к исходному, концентрация $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ снижается в 2 раза, а содержание Fe(II) меняется незначительно. Изменения параметров форм Fe(III) близки к тем, которые наблюдались в атмосфере аргона. Для Fe(II) снижение IS (от 1,31 до 1,20 мм/с) и рост QS (от 3,27 до ~ 3,40 мм/с) указывает на появление менее симметричного координационного окружения и уменьшение заселенности d-орбиталей ионов железа. В системе $\text{NaH}_2\text{PO}_2\text{-FeCl}_3\text{-BuOH-O}_2$ выход эфиров фосфорных кислот составил: 1 – 77%, 2 – 11%, 3 – 12%.

Данные, полученные с помощью мессбауэровской спектроскопии в совокупности с результатами редокс-потенциометрии, УФ-спектроскопии, кинетическими закономерностями реакции позволили нам предположить, что процесс окислительного алкохилирования гипофосфита описывается раздельным редокс-механизмом и протекает через ключевые стадии: восстановление Fe(III) гипофосфитом до Fe(II) с образованием фосфороганических продуктов и окисления Fe(II) кислородом [1, 2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Бугубаева Г.О., Полимбетова Г.С., Ибраимова Ж.У., Алешикова М.М., Борангазиева А.К. Механизм и активационные параметры реакции окислительного алкохилирования гипофосфита в спиртовых растворах Fe(III) и Cu(II) // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2003. № 6. С. 21-28.
2. Полимбетова Г.С., Алешикова М.М., Бугубаева Г.О., Ибраимова Ж.У., Борангазиева А.К. Окислительное алкохилирование гипофосфита в координационной сфере железа (III) // Коорд. хим. 2004. Т. 30, № 6. С. 436-441.
3. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений / Под ред. Вдовенко В.М. М.: Химия, 1964. 268 с.

Резюме

Мессбауэр спектроскопия әдісімен натрий гипо-фосфитінің спиртті ерітінділерінде темірдің электрондық күй анаробты және аробты жағдайда зерттелді. Алынған нәтижелер гипофосфитті темір (III) тұздарының қатысында тотықтырып алкохилилеу реакциясын физика-химиялық зерттеулер нәтижелерімен жақыс сәйкес келеді және үрдістің дара тотығутотықсыздану механизмін ұсынуға мүмкіндік береді.

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

Поступила 27.07.2006 г.