

*Р. Р. АБДРЕИМОВА, Ф.Х. ФАИЗОВА, О. П. ШАХМАНОВ,
Г. С. ПОЛИМБЕТОВА*

Окисление белого фосфора тетрахлорметаном в спиртовых растворах

Проведен окислительный алкоголиз белого фосфора в растворах, содержащих спирт, пиридин, тетрахлорметан и толуол. Рассчитаны стандартные потенциалы восстановления тетрахлорметана и изменения свободной энергии стадий процесса. Предложен механизм реакции, включающий стадии формирования и разложения комплексов с переносом заряда, образованных фосфид-анионами и тетрахлорметаном.

Эфиры фосфористой и фосфорной кислот, применяемые в качестве экстрагентов [1, 2], присадок к маслам [3, 4], стабилизаторов полимеров [5, 6], компонентов антипиреновых композиций [7], полупродуктов синтеза пестицидов [8], занимают одно из ведущих мест в химии фосфорорганических соединений. Для их синтеза обычно используют хлориды фосфора, полученные путем сжигания белого фосфора (P_4) в атмосфере сухого хлора. Последующая стадия этерификации хлоридов фосфора сопровождается выделением агрессивного хлорида водорода, вызывающего дополнительные расходы на его нейтрализацию.

В последнее время все большее внимание привлекают прямые реакции белого фосфора со спиртами, позволяющие в одну стадию пройти путь от элемента до фосфорорганической молекулы. В качестве альтернативных окислителей, свободных от недостатков, присущих молекулярному хлору, и значительно более безопасных в обращении, используют дикислород, диоксид азота, тетрахлорметан [9–18]. В реакциях взаимодействия P_4 с этими

окислителями в среде алифатических спиртов получают от одного до четырех эфиров фосфористой и фосфорной кислот – триалкилфосфиты $P(OR)_3$ **1**, диалкилфосфиты $P(O)H(OR)_2$ **2**, моноалкилфосфиты $P(O)H(OH)(OR)$ **3** и триалкилфосфаты $P(O)(OR)_3$ **4**.

Так, окисление белого фосфора кислородом в спиртовой среде при 50-75 °С в течение 5–30 ч приводит к формированию соответствующего диалкилфосфита **2** с выходом 18-79% [9]. При проведении этой реакции при температуре 130–160 °С и давлении кислорода 1-3 атм образуются смеси различных эфиров P(III) и P(V) с суммарными выходами 90–100 и 0–10% соответственно [10]. В патентной литературе представлен также способ синтеза триалкилфосфитов **1** путем окисления белого фосфора, растворенного в смеси галогенсодержащего растворителя со спиртом, газовой смесью, содержащей воздух и диоксид азота [11]. В результате окисления P_4 тетрахлорметаном в спиртовых растворах алкоксидов щелочных металлов при 50–70 °С получают преимущественно триалкилфосфиты **1** (60–80%), а при продолжительном кипячении смеси всех компонентов – триалкилфосфаты **4** [12–15]. При комнатной температуре в этой реакции образуется смесь **1** (50–80%), **2** (0–10%) и **4** (0–35%) [16]. Необходимость использования щелочных алкоксидов в качестве нуклеофильных агентов отпадает в присутствии избытка триэтиламина, способствующего диссоциации спирта. В растворе $P_4/CCl_4/ROH/Et_3N/DMFA$ при 55–70 °С происходит окислительное алкоксилирование белого фосфора с образованием триалкилфосфитов **1** (70–80%) и триалкилфосфатов **4** (5–20%) [17, 18].

Недавно нами установлено, что замена Et_3N на пиридин (Py) и полярного растворителя ДМФА на неполярный толуол (PhMe) приводит к изменению природы продуктов этой реакции. При нагревании раствора $P_4/CCl_4/ROH/Py/PhMe$ до 60–75 °С в инертной атмосфере образуется преимущественно смесь ди- и моноалкилфосфитов **2** и **3**. Целью настоящей работы было изучение кинетики накопления фосфорорганических продуктов и

механизма реакции окисления P_4 тетрахлорметаном в спиртово-пиридиновом растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предварительную осушку спирта (1-BuOH), окислителя (CCl_4) и растворителей (Py, PhMe) проводили по общепринятым методикам [19]. Аргон осушали, пропуская через хлорид кальция. Навеску твердого P_4 взвешивали под водой, промывали в двух склянках с этанолом и толуолом при комнатной температуре, а затем растворяли в безводном толуоле при 45-50°C. Концентрацию P_4 в полученном растворе определяли методом иодометрического титрования.

Процесс окислительного алкоголиза P_4 проводили в интенсивно встряхиваемом реакторе, который был соединен с бюреткой, заполненной аргоном. Изотермические условия в реакторе и бюретке создавали при помощи термостата. В реактор вводили определенные объемы 1-BuOH, CCl_4 и Py, продували реакционный раствор аргоном в течение 10 мин, а затем вливали раствор P_4 в толуоле из закрытой капельной воронки через трубку, достигающую дна реактора. Общий объем раствора в реакторе составлял 10-15 мл. В ходе опыта отбирали небольшие пробы раствора каждые 10-20 мин для определения кинетики накопления продуктов. Количественный анализ полученных фосфорорганических соединений по отношению к стандартным образцам осуществляли на хроматографе Chrompack 9002 с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой CP SIL 19CB 25 м \varnothing 0.25 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При интенсивном перемешивании растворов $P_4/CCl_4/BuOH/Py/PhMe$ при 70–75 °С в течение 1,5–3 ч в инертной атмосфере протекает окисление белого фосфора тетрахлорметаном с преимущественным образованием смеси Р(III) эфиров – дибутилфосфита **2** и монобутилфосфита **3**. Выход трибутилфосфата **4** составляет лишь 3–10% (Таблица). В зависимости от состава реакционного раствора полная конверсия P_4 достигается за 1,5-3 час (опыты 1–4).

Окислительный алкоголиз белого фосфора при 70°С

№ опыта	P_4 , ммоль	BuOH, мл	CCl_4 , мл	Py, мл	PhMe, мл	Вре- мя, ч	2 , %	3 , %	4 , %
1	0,28	3	3	2	2	3	38	52	10
2	0,28	4	3	1	2	3	20	75	5
3 ^a	0,14	7	5	2	1	2	17	80	3
4 ^a	0,15	6,75	5	2	1,25	1,5	40	53	7
5 ^b	0,33	6	3,75	2,25	3	3	31	4	6

^a 75°С; ^b 60°С.

При 60°С скорость реакции закономерно снижается, суммарный выход продуктов за 3 ч достигает лишь 41%, а преобладающими продуктом становится дибутилфосфит **2** (опыт 5). Хроматографический анализ реакционного раствора в ходе этого опыта выявил промежуточное формирование трибутилфосфита **1**, небольшое количество которого наблюдается среди фосфорорганических продуктов в первой половине реакции (рис. 1). Выход дибутилфосфита **2** проходит через максимум, тогда как выходы монобутилфосфита **3** и трибутилфосфата **4** медленно возрастают в течение реакции.

При повышении температуры до 75 °С и увеличении молярного отношения между окислителем (CCl_4) и восстановителем (P_4) такой же суммарный выход продуктов, равный 41%, достигается уже за 30 мин (опыт 4, рис. 2), т. е. скорость реакции в этих условиях возрастает в 6 раз по сравнению с опытом 5.

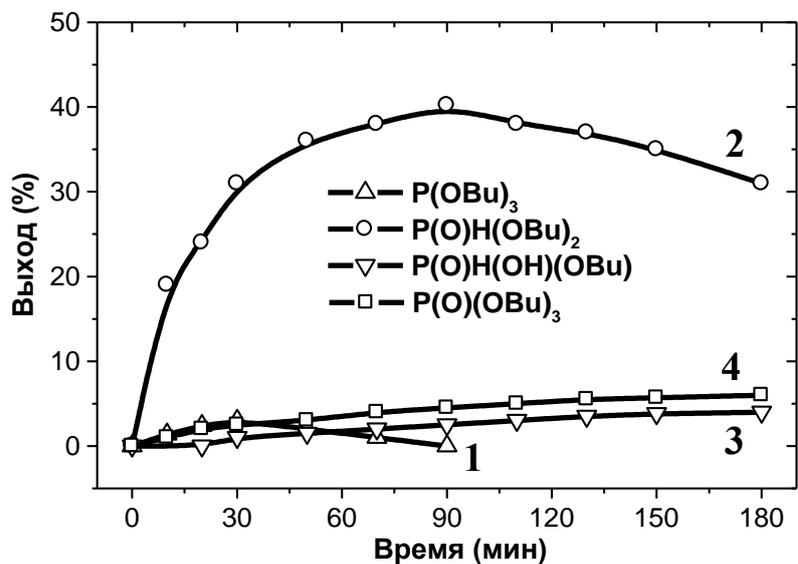


Рис. 1. Кинетика накопления продуктов окисления белого фосфора тетрахлорметаном в 1-бутаноле при 60 °С. Условия реакции: раствор (1-BuOH 6 мл, CCl₄ 3,75 мл, P₄ 2,25 мл, P₄ 0,11 М раствор в толуоле, 3 мл, 0,33 ммоль) интенсивно перемешивается в атмосфере аргона

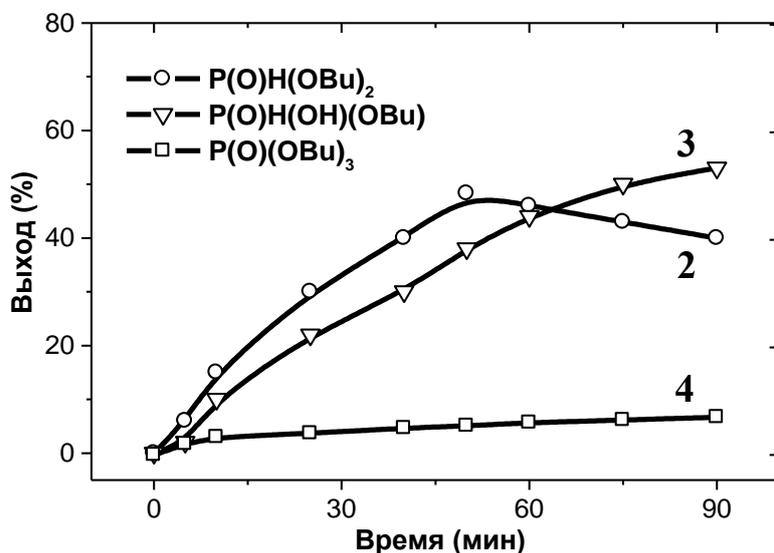


Рис. 2. Кинетика накопления продуктов окисления белого фосфора тетрахлорметаном в 1-бутаноле при 75 °С. Условия реакции: раствор (1-BuOH 6,75 мл, CCl₄ 5 мл, P₄ 2 мл, P₄ 0,12 М раствор в толуоле, 1,25 мл, 0,15 ммоль) интенсивно перемешивается в атмосфере аргона

В условиях опыта 4 трибутилфосфит **1** среди продуктов реакции не обнаруживается. Выход $P(O)H(OBu)_2$ **2** также проходит через максимум, а $P(O)H(OH)(OBu)$ **3** накапливается значительно быстрее, чем при 60 °С, и в конце опыта становится основным продуктом (53%). Выход $P(O)(OBu)_3$ **4** составляет лишь 7% (рис. 2).

Очевидно, триалкилфосфит **1** является промежуточным продуктом окислительного алкоголиза P_4 при любых условиях реакции. Другие эфиры образуются в результате окисления или деалкилирования триалкилфосфита. Процесс окисления P_4 тетрахлорметаном в спирте до **1** описывается стехиометрическим уравнением



Известно, что основной предпосылкой окисления соединений низковалентного фосфора тетрахлорметаном является образование комплекса с переносом заряда между CCl_4 и окисляемым субстратом [13–15]. Тетраэдрическая молекула P_4 не обладает нуклеофильными свойствами, необходимыми для формирования такого комплекса. В присутствии третичного амина (например, пиридина) в реакционном растворе происходит диссоциация спирта [18]:



Равновесие (2) смещено влево, но даже сравнительно небольшого количества алкоксид-ионов достаточно для того, чтобы произошла нуклеофильная атака молекулы белого фосфора с образованием высокореакционного P_4OR^- аниона (рис. 3). В отличие от молекулы P_4 бициклотетрафосфид-анион является сильным нуклеофилом, способным формировать комплекс с переносом заряда (А) с молекулой тетрахлорметана. Фосфид-анион связывается положительным хлором, источником которого является тетрахлорметан.

При воздействии катиона PyH^+ происходит двухэлектронный редокс-распад этого комплекса с выделением хлороформа, пиридина и бициклического хлоралкокситетрафосфина ClP_4OR . Алкоголиз последнего приводит к образованию диалкокситетрафосфина $\text{P}_4(\text{OR})_2$. Расщепление оставшихся пяти $\text{P}-\text{P}$ -связей в $\text{P}_4(\text{OR})_2$ происходит путем пятикратного повторения этого реакционного цикла.

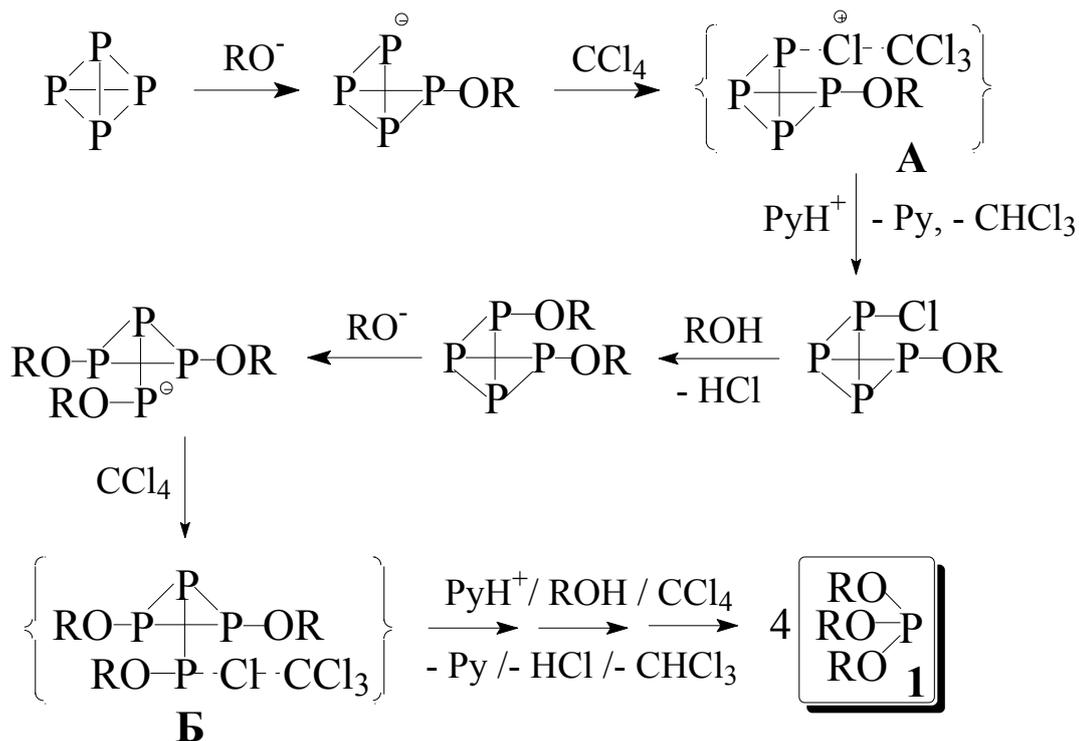


Рис. 3. Предполагаемый механизм окисления P_4 тетрахлорметаном в спиртово-пиридиновых растворах

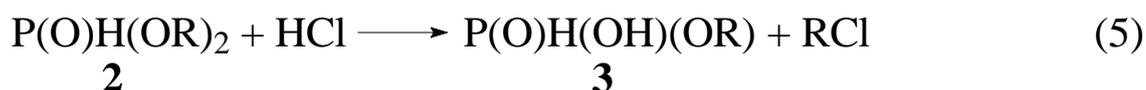
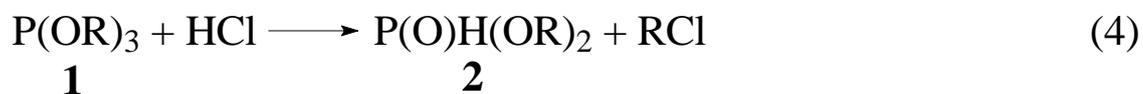
В результате нуклеофильной атаки молекулы $\text{P}_4(\text{OR})_2$ алкоксид-ионом формируется циклический $\text{P}_4(\text{OR})_3^-$ анион, который образует второй комплекс с переносом заряда **Б**. После редокс-распада комплекса **Б** и алкоголиза промежуточного хлортриалкокситетрафосфина расщепляется вторая $\text{P}-\text{P}$ -связь и образуются две новые $\text{P}-\text{OR}$ -связи. Финальным продуктом окислительного алкоголиза P_4 являются четыре молекулы триалкилфосфита $\text{P}(\text{OR})_3$ **1** (рис. 3). Остальные фосфорорганические соединения являются продуктами взаимодействия **1** с компонентами реакционного раствора.

Триалкилфосфит **1**, обладающий достаточно сильными нуклеофильными свойствами из-за наличия свободной пары электронов, может быть

окислен тетрахлорметаном по аналогичному механизму. Реакция окисления **1** до триалкилфосфата **4** выражается следующим стехиометрическим уравнением:



В присутствии кислоты, генерированной *in situ*, **1** может также подвергаться двухступенчатому ацидолизу с формированием ди- и моноалкилфосфитов **2** и **3** [20]:



На основании исследования кинетики накопления фосфорорганических продуктов в различных условиях (см. рис. 1, 2) можно сделать вывод о том, что при 75 °С скорость ацидолиза **1** до **2** (4) превышает скорость его образования из P₄ (1), поэтому **1** не идентифицируется в реакционном растворе в ходе опыта. Реакция окисления **1** тетрахлорметаном (3) в изученном диапазоне температур характеризуется значительно меньшей скоростью по сравнению с реакцией ацидолиза **1** (4). Скорость деакилирования диалкилфосфита **2** (5) невелика при 60 °С, но резко возрастает при повышении температуры до 75 °С.

Термодинамическая вероятность протекания окислительно-восстановительных реакций (1) и (3) определяется разностью значений стандартных потенциалов окислителя (CCl₄) и восстановителей (P₄ и **1**). Для приблизительной оценки редокс-поведения реагентов в спиртово-пиридиновых растворах построены диаграммы Латимера с использованием известных значений стандартных редокс-потенциалов (E°, В) реагентов в водных растворах, не учитывая влияние органической среды на их величину (рис. 4). Неко-

торые значения E° , отсутствующие в справочниках, вычислены по правилу Лютера [21, 22] и помечены на диаграммах значком (*): $E^\circ_{P(III)/P} = -0,502 \text{ В}$; $E^\circ_{CCl_4/CH_2Cl_2} = 0,514 \text{ В}$.

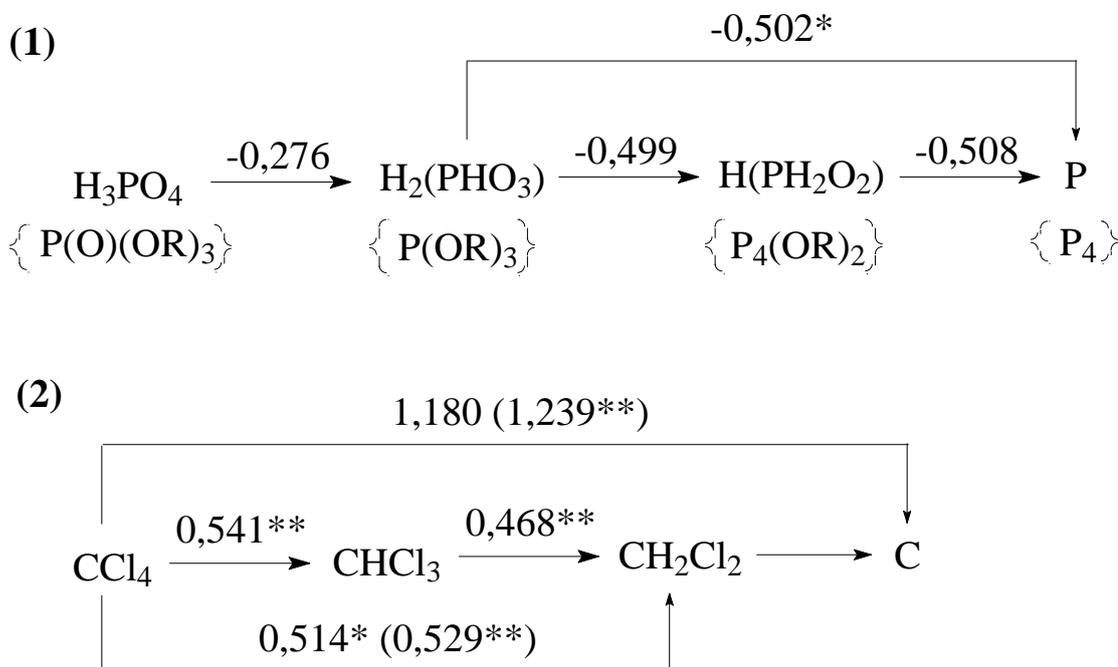


Рис. 4. Диаграммы Латимера для стандартных потенциалов (В) полуреакций восстановления тетрахлорметана и производных P(V).

Из рис. 4, (диаграмма 1) видно, что P_4 и его производные склонны к двухэлектронному окислению: $P_4 \rightarrow P_4^{2+}$; $P^+ \rightarrow P^{3+}$; $P^{3+} \rightarrow P^{5+}$. Нами сделано допущение, что неорганические кислоты фосфора и соответствующие им фосфорорганические производные P(I, III, V), приведенные в фигурных скобках, характеризуются аналогичными значениями редокс-потенциалов двухэлектронных переходов.

Несмотря на то, что тетрахлорметан в ряде реакций проявляет окислительные свойства, в справочной литературе известен только стандартный редокс-потенциал четырехэлектронного восстановления CCl_4 до элементарного углерода, равный 1,18 В [22]. Судя по тому, что продукты двух- и четырехэлектронного восстановления CCl_4 являются устойчивыми соединениями (хлороформ $CHCl_3$, дихлорметан CH_2Cl_2 и углерод C), для тетрахлорметана

свойственны редокс-реакции с переносом четного количества электронов (рис. 4, диаграмма 2).

Стандартные потенциалы переходов $\text{CCl}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{CHCl}_3 + \text{HCl}$, $\text{CHCl}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{HCl}$, $\text{CCl}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightarrow \text{C} + 4\text{HCl}$ и $\text{CCl}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$ рассчитаны по изменению значений стандартных энтальпии и энтропии для реакций восстановления CCl_4 и CHCl_3 водородом по формуле $E^\circ_{\text{ок}} = -(\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ)/z_e F$, где z_e – число электронов, передаваемое от восстановителя к окислителю; F – постоянная Фарадея, равная 96 485 Кл; T – 298 К [23].

Рассчитанные значения $E^\circ_{\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3} = 0,541$, $E^\circ_{\text{CHCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 0,486$, $E^\circ_{\text{CCl}_4/\text{C}} = 1,239$ и $E^\circ_{\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 0,529$ В помечены на диаграмме 2 значком (**). Следует отметить, что справочное и расчетное значения стандартных потенциалов $E^\circ_{\text{CCl}_4/\text{C}}$, а также величина $E^\circ_{\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2}$, вычисленная двумя различными методами, близки между собой (1,180 и 1,239; 0,514 и 0,529 В соответственно).

Как известно, критерием принципиальной возможности протекания химических (и в том числе окислительно-восстановительных) реакций является отрицательное значение изменения свободной энергии или энергии Гиббса. По данным диаграмм Латимера на рис. 3 рассчитаны значения изменений энергии Гиббса отдельных стадий окислительного алкохолиза белого фосфора по формуле $\Delta G^\circ = -z_e F(E^\circ_{\text{ок}} - E^\circ_{\text{в}})$ [24]. Реакции двухэлектронного окисления тетрахлорметаном P_4 до **1** и **1** до **4** термодинамически разрешены, поскольку характеризуются отрицательными значениями изменения свободной энергии (–201 и –157 кДж/моль соответственно). Результаты термодинамических расчетов свидетельствуют о том, что образование триалкилфосфита **1** (1) протекает легче, чем его окисление в триалкилфосфат **4** (3). Очевидно, с этим связан незначительный выход **4** по сравнению с другими продуктами превращения триалкилфосфита **1** (см. табл., рис. 1, 2).

Таким образом, при взаимодействии белого фосфора с тетрахлорметаном в спиртово-пиридиновом растворе в мягких условиях происходит полная конверсия P_4 в фосфорорганические соединения. Основными продуктами реакции окислительного алкоксилирования белого фосфора являются ди- и моноалкилфосфиты **2** и **3**. Установлено, что соотношение между $P(III)$ эфирами определяется главным образом температурой реакции. Содержание **3** возрастает приблизительно на порядок при увеличении температуры с 60 до 75 °С. Реакция протекает через ключевые стадии формирования и разложения комплексов с переносом заряда между фосфид-анионами и тетрахлорметаном. Окисление белого фосфора тетрахлорметаном до эфиров фосфористой кислоты стимулируется взаимной склонностью P_4 и CCl_4 к двухэлектронным окислительно-восстановительным реакциям, значительным уменьшением свободной энергии (-201 кДж/моль) и 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).

Работа выполнена при поддержке фондов ИНТАС (проект 00-00018) и МНТЦ (проекты К-754р, К-1284).

ЛИТЕРАТУРА

1. Филиппов Е. А., Ласкорин Б. Н., Архипов Г. Г. Применение органических комплексообразователей в процессе жидкофазной экстракции металлов. М.: Атомиздат, 1977. С. 123.
2. Кабачник М. И., Медведь Т. Я., Дятлова Н. М., Рудомино М. В. // Усп. хим. 1974. Т. 43. С. 1554.
3. Зайченко Л. П., Бабель В. Г., Проскураков В. А. // Ж. прикл. хим. 1976. Т. 49. С. 465.
4. Яп. патент 49-11227 // РЖХим. 1974. 22Н125.

5. *Родэ В. В., Балькова Т. Н., Рафигов С. Р.* // Докл. АН СССР. 1967. Т. 176. С. 606.
6. *Минскер К. С., Мукменева Н. А., Берлин А. А., Казаченко Д. В., Янбердина М. Я., Агаджанян С. И., Кирпичников П. А.* // ДАН СССР. 1976. Т. 226. С. 1088.
7. *Агрэ Б. А., Василенко Е. А., Гвоздюкович И. Ф., Румянцев В. Д., Нифантьев Э. Е.* // Пластич. массы. 1977. Т. 2. С. 59.
8. *Мельников Н. Н.* Химия и технология пестицидов. М.: Химия, 1977. С. 471.
9. US patent 2661364 (1953).
10. European patent 1 008 552 A1 (2000).
11. German patent WO 01/51416 A1 (2001).
12. DDR patent 127188 (1977).
13. *Леманн Г.-А.* // Химия и применение фосфорорганических соединений: Тез. докл. юбилейной 6-й конф. 1977. Киев: Наукова думка, 1981. С. 194.
14. *Riesel L.* // Z. Chem. 1979. В. 19. S. 161.
15. *Riesel L.* // Mitt. Blatt. Chem. Ges. 1987. В. 34. S. 74.
16. *Brown C., Hudson R. F., Wartew G. A.* // J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1978. V.1. P. 7.
17. DDR patent 231074 (1984).
18. *Riesel L., Kant M., Helbing R.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1990. В. 580. S. 217.
19. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1979. 541 с.
20. *Fakhraian H., Mirzaei A.* // Org. Proc. Res. Develop. 2004. V. 8. P. 401.
21. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 442 с.
22. *Хьюи Дж.* Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987. 696 с.
23. Краткий справочник физико-химических величин // Под. ред. Равделя А.А. и Пономаревой А.М. Л.: Химия, 1983. 232 с.
24. *Schoter V.W., Lautenschlager K.-H., Bibrack H., Schnabel A.* Chemie. Leipzig: Veb Fachbuchverlag, 1989. 647 s.

Резюме

Тізімде спирт, пиридин, тетрахлометан және толуол бар ерітінділерде ағ фосфордың тотысу алкоғолизі жьргізілді. Тетрахлорметанның тотығсыздану стандартты потенциалы және реакция сатыларының еркін энергеиясының өзгеруі есептелді. Фосфиданиондары мен тетрхлорметаннан тіратын ауыспалы зарядты комплекстердің тьзілу және ыдырау сатылары арғылы реакцияның механизмі ұсынылды.

Институт органического катализа
и электрохимии им. Д. В. Сокольского МОН РК
г. Алматы Поступила 15.02.07 г.