

УДК 541.128.12:547.241

P. R. АБДРЕИМОВА, Ф.Х.ФАИЗОВА, А. К. БОРАНГАЗИЕВА

ОКИСЛЕНИЕ БЕЛОГО ФОСФОРА ТЕТРАХЛОРМЕТАНОМ В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ АЦИДОКОМПЛЕКСОВ МЕДИ (II)

Установлено, что реакция окисления белого фосфора тетрахлорметаном в спиртово-пиридиновых растворах значительно ускоряется при добавке ацидокомплексов меди(II). Исследована кинетика накопления эфиров фосфористой и фосфорной кислот, найдены оптимальные условия и предложен механизм каталитической реакции, включающий ключевые стадии восстановления Cu(II) белым фосфором с образованием фосфорорганических продуктов и окисления меди тетрахлорметаном.

В присутствии аминов (BuNH_2 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) реакция окисления белого фосфора (P_4) тетрахлорметаном в спирте с образованием эфиров различных кислот фосфора протекает как в полярных (диметилформамид) [1], так и неполярных (толуол) [2] растворителях. Тетрахлорметан является наиболее подходящим окислителем среди других органических окислителей, поскольку он хорошо растворяет P_4 и другие компоненты реакционного раствора, а также обладает способностью гасить возможные загорания белого фосфора. Недавно нами установлено, что скорость реакции окислительного алкоголиза P_4 в растворе $\text{CCl}_4/\text{ROH}/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}/\text{C}_7\text{H}_8$ при 60°C в инертной атмосфере значительно возрастает при добавке ацидокомплексов Cu(II). В настоящей работе представлены результаты исследования кинетики накопления фосфорорганических продуктов и механизма каталитической реакции окисления P_4 тетрахлорметаном в спиртово-пиридиновых растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Белый фосфор является токсичным, пожаро- и взрывоопасным веществом [3], поэтому работа с P_4 проводилась в соответствии со служебными инструкциями со строгим соблюдением правил техники безопасности. Навеску белого фосфора отрезали и взвешивали под водой, последовательно промывали этиловым спиртом и толуолом при комнатной температуре, а затем растворяли в безводном толуоле или бензоле при температуре плавления P_4 ($45\text{-}50^\circ\text{C}$). Концентрацию растворенного P_4 определяли методом иодометрического титрования [4].

Спирты (MeOH , 1- BuOH), окислитель (CCl_4), растворители толуол (PhMe) и пиридин (Py)

предварительно очищали и осушали по общепринятым методикам [5]. Аргон осушали, пропуская через хлорид кальция. Катализаторы $[\text{CuSO}_4$, CuCl_2 , CuBr_2 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_2$, $\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2)_2$, $\text{Cu}(\text{acac})_2$] осушали в сушильном шкафу при $80\text{-}100^\circ\text{C}$ до достижения постоянного веса.

Процесс каталитического окисления P_4 тетрахлорметаном в спиртах изучали на замкнутой изотермической установке, состоящей из интенсивно встряхиваемого реактора и бюретки, заполненной аргоном. Навеску катализатора вносили в смешанный раствор, содержащий спирт, тетрахлорметан, пиридин и толуол, перемешивали и продували аргоном в течение 10 мин, а затем вливали раствор P_4 в толуоле (или бензоле) из закрытой капельной воронки через трубку, достигающую дна реактора. Общий объем раствора в реакторе составлял 10-15 мл. С целью наблюдения за конверсией P_4 в ходе опыта отбирали небольшие пробы раствора для хроматографического анализа каждые 0,5-1 час, а для определения кинетики накопления продуктов – каждые 10-20 мин. 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

Ацидокомплексы меди(II) легко растворяются при 60°C в смешанном растворителе, содержащем 1- BuOH и CCl_4 , образуя растворы зеленого $[\text{CuCl}_2$, CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{acac})_2$], синего $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_2$, $\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2)_2$] или бордового (CuBr_2) цвета. После добавления

Ру из всех этих растворов выпадает голубой осадок пиридиновых комплексов Cu(II), а раствор над осадком приобретает зеленый цвет. При последующем введении раствора P_4 в толуоле катализитические растворы начинают приобретать желтый цвет, голубой осадок сначала постепенно исчезает, а к завершению реакции опять появляется. Анализ газовой фазы над раствором показывает присутствие хлороформа – продукта восстановления тетрахлорметана. Хроматографический анализ желтых прозрачных растворов после реакции показал содержание смеси P(III) и P(V) эфиров – трибутилfosфита 1 (0-10%), дибутилфосфита 2 (26-63%), монобутилфосфита 3 (11-35%) и трибутилфосфата 4 (11-31%). В оптимальных условиях реакции суммарный выход фосфорорганических продуктов ($\eta\Sigma$) равняется 100% (Таблица).

Ранее нами показано, что при 70-75°C тетрахлорметан способен достаточно быстро окислять P_4 в спиртово-пиридиновых растворах до эфиров фосфора и без медного катализатора [2]. При снижении температуры до 60°C эта стехиометрическая реакция замедляется и суммарный выход 2, 3 и 4 за 3 час реагирования составляет лишь 41% (опыт 1).

Скорость катализитической реакции окислительного алcoxилирования P_4 зависит от природы ацидокомплекса Cu(II). Так, в присутствии сульфата, дихлорида и дибромида меди при молярном отношении соли Cu(II) к P_4 , равном 3, $\eta\Sigma$ возрастает лишь в 1,5-2,5 раза по сравнению со

стехиометрической реакцией (см. опыты 2-4 и 1). В отличие от остальных использованных катализаторов, $CuBr_2$ обеспечивает преимущественное образование трибутилфосфата 4 (77%, опыт 4). В отсутствие пиридина выходы продуктов практически не отличаются от скорости стехиометрической реакции (см. опыты 1 и 5). Пиридин является необходимым компонентом реакционного раствора, поскольку он способствует диссоциации спирта и регенерации катализатора (см. ниже).

Карбоксилаты меди обладают большей катализитической активностью по сравнению с сульфатом и галидами. В присутствии ацетата, бутиратом (соль масляной кислоты) и стеарата меди(II) при отношении Cu(II)/ P_4 , равном 3, полная конверсия P_4 в эфиры фосфора достигается уже через 2 час (опыты 6-8). При эквимолярном отношении между $Cu(C_3H_7CO_2)_2$ и P_4 скорость реакции немного замедляется, для достижения полной конверсии P_4 требуется 2,5 час (опыт 9). В этом опыте основным продуктом реакции является дибутилфосфит 2 (63%), кроме него образуются также трибутилфосфит 1 (4%), монобутилфосфит 3 (11%) и трибутилфосфат 4 (22%). Хроматографический мониторинг продуктов показал, что выходы 1 и 2 в ходе опыта 9 проходят через некоторый максимум, тогда как выходы продуктов 3 и 4 медленно возрастают (Рис. 1).

Как было показано выше, в отсутствие катализатора $\eta\Sigma$ за 180 мин реагирования составил 41% (опыт 1). В присутствии $Cu(C_3H_7CO_2)_2$ это

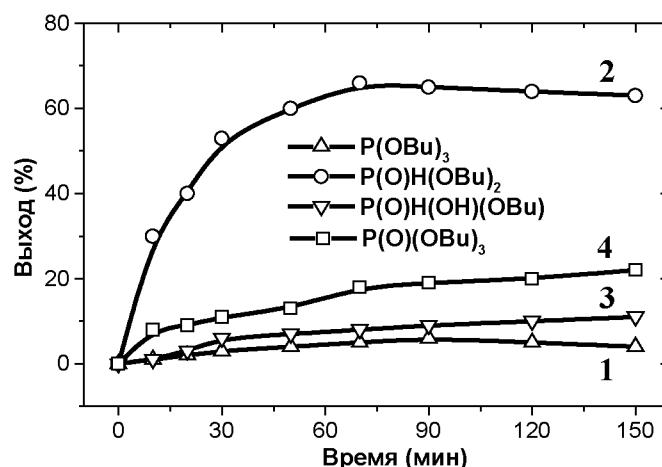


Рис. 1. Кинетика накопления продуктов окислительного алcoxилирования белого фосфора в присутствии бутиратом меди (II) при 60 °C. Условия реакции: катализитический раствор [1-BuOH 6 мл; $Cu(C_3H_7CO_2)_2$, 78 мг, 0,33 ммоль; P_4 0,11 М раствор в толуоле, 3 мл, 0,33 ммоль; CCl_4 3,75 мл, Py 2,25 мл] интенсивно перемешивается в атмосфере аргона.

Окислительное алcoxилирование P_4 в присутствии ацидокомплексов меди (II) при 60°C

№ опыта	Катализатор (ммоль)	P_4 (ммоль)	BuOH (мл)	CCl ₄ (мл)	Py (мл)	PhMe (мл)	Время (час)	$\eta \Sigma$ (%)	1 (%) ^a	2 (%) ^a	3 (%) ^a	4 (%) ^a
1	-	0,33	6	3,75	2,25	3	3	41	-	31	4	6
2	CuSO ₄ 0,84	0,28	4	3	1	2	3	64	-	36	17	11
3	CuCl ₂ 0,84	0,28	4	3	1	2	3	82	8	26	24	24
4	CuBr ₂ 0,84	0,28	4	3	1	2	3	100	3	5	15	77
5	CuBr ₂ 0,84	0,28	5	3	-	2	3	49	-	30	8	11
6	Cu(CH ₃ CO ₂) ₂ 0,84	0,28	4	3	1	2	2	100	-	56	25	19
7	Cu(C ₃ H ₇ CO ₂) ₂ 0,84	0,28	4	3	1	2	2	100	3	38	34	25
8	Cu(C ₁₇ H ₃₅ CO ₂) ₂ 0,84	0,28	4	3	1	2	2	100	10	41	29	20
9	Cu(C ₃ H ₇ CO ₂) ₂ 0,33	0,33	6	3,75	2,25	3	2,5	100	4	63	11	22
10	Cu(C ₃ H ₇ CO ₂) ₂ 0,66	0,22	6,5	-	1,5	2	3	30	-	29	-	1
11	Cu(acac) ₂ 0,84	0,28	4	3	1	2	2	100	-	50	35	15
12	Cu(acac) ₂ 0,33	0,33	6	3,75	2,25	3	2,5	100	7	35	27	31
13 ^b	Cu(acac) ₂ 0,84	0,28	5	2	1	2	1,5	100	-	52	27	21
14.1 ^b	Cu(acac) ₂ 0,66	0,22 ^b	5	2	1	2 ^b	1	78	15	31	10	22
14.2 ^b	-	0,22 ^b	-	-	-	2 ^b	2	83	27	20	8	28
14.3 ^b	-	0,22 ^b	-	-	-	2 ^b	3	70	7	26	5	32
15 ^c	CuCl ₂ 1,60	0,16	4 ^a	5	2	1 ^e	1	100	-	47 [*]	15 ^h	38 ^k

^aВыход продуктов определен методом газовой хроматографии: **1** = трибутилфосфит P(OBu)₃, **2** – дибутилфосфит P(OH)(OBu)₂, **3** – монобутилфосфит P(OH)(OH)(OBu), **4** – трибутилфосфат PO(OBu)₃.

^b при 70°C; ^c Повторная добавка P_4 (2 мл 0,11 М раствора P_4 в толуоле, 0,22 ммоль) в первоначальный катализитический раствор;

^d при 50°C; ^a MeOH; ^e C₆H₆; ^{*} диметилфосфит P(OH)(OMe)₂; ^h монометилфосфит P(OH)(OH)(OMe); ^k trimetilfosphat PO(OMe)₃.

же значение суммарного выхода продуктов достигается за 15 мин (Рис. 1), т. е. скорость катализитической реакции в 12 раз выше скорости стехиометрического окисления P_4 тетрахлорметаном в спиртово-пиридиновых растворах.

В отсутствие CCl_4 синевато-зеленый спиртовой раствор бутиратом меди(II) с голубым осадком пиридиновых комплексов после добавления P_4 быстро темнеет из-за образования мелкодисперсного черного осадка. Ранее установлено, что черный осадок включает в себя фосфид меди, который образуется при взаимодействии выделяющейся элементной меди с белым фосфором [6]. В растворе над осадком содержатся дибутилфосфит 2 (29%) и следы трибутилfosфата 4 (опыт 10). Без тетрахлорметана реакция окислительного алcoxилирования P_4 идет медленно, роль окислителя в данном случае выполняет $Cu(C_3H_7CO_2)_2$. После десятисуточного стояния при комнатной температуре осадок исчезает, цвет раствора становится черно-синим, а продукт 2 полностью превращается в 4 (38%). Известно, что дибутилфосфит 2 окисляется комплексами $Cu(II)$ до трибутилфосфата 4 [7]. Фосфид меди также может быть окислен до 4 комплексами меди(II) [8]. Этим объясняется переход 2 в 4, исчезновение осадка и возрастание выхода фосфорорганического продукта 4 при стоянии катализитического раствора.

Ацетилацетонат меди(II) обладает такой же высокой катализитической активностью, что и кар-

боксилаты (опыты 11, 12). Кинетика накопления фосфорорганических продуктов в ходе опыта 12, проведенном в одинаковых условиях с опытом 9, представлена на рис. 2. Из сравнения рис. 1 и 2 видно, что при катализе бутиратом и ацетилацетонатом меди (II) наблюдается аналогичный ход зависимостей выхода продуктов реакции от времени, только в присутствии $Cu(acac)_2$ выходы продуктов 1, 2 проходят через более выраженный максимум, а накопление 3, 4 идет быстрее. Через 2,5 час образуются трибутилфосфит 1, дибутилфосфит 2, монобутилфосфит 3 и трибутилфосфат 4 с выходами 7, 35, 27 и 31%, соответственно (опыт 12).

В присутствии $Cu(acac)_2$ суммарный выход продуктов, равный 41%, достигается за 18 мин (рис. 2), что означает возрастание скорости на порядок по сравнению со стехиометрической реакцией (опыт 1). При 70°C катализитическая реакция окислительного алcoxилирования P_4 завершается за 1,5 час (опыт 13). После завершения конверсии первой порции белого фосфора катализатор $Cu(acac)_2$ возвращается в исходное окисленное состояние и способен осуществлять дальнейшие катализитические циклы (опыты 14.1-14.3). В этих экспериментах трижды добавляли по 2 мл раствора P_4 в толуоле (0,22 ммоль) в один и тот же катализитический раствор через каждый час. Выход продуктов рассчитывали по отношению к суммарному количеству введенного в реакцию белого фосфора. Все три катализитических цикла

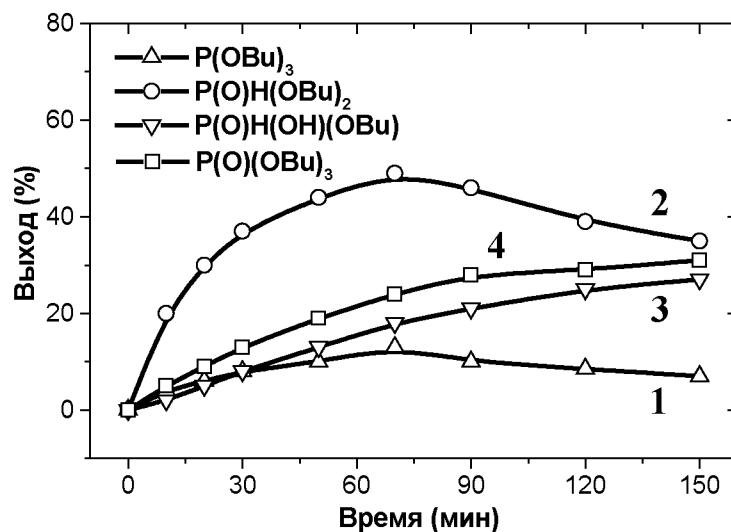
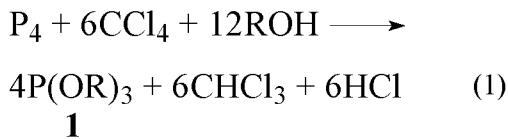


Рис. 2. Кинетика накопления продуктов окислительного алcoxилирования белого фосфора в присутствии ацетилацетоната меди (II) при 60°C. Условия реакции: катализитический раствор [1-BuOH 6 мл; $Cu(acac)_2$, 87 мг, 0,33 ммоль; P_4 0,11 М раствор в толуоле, 3 мл, 0,33 ммоль; CCl_4 3,75 мл; Ру 2,25 мл] интенсивно перемешивается в атмосфере аргона.

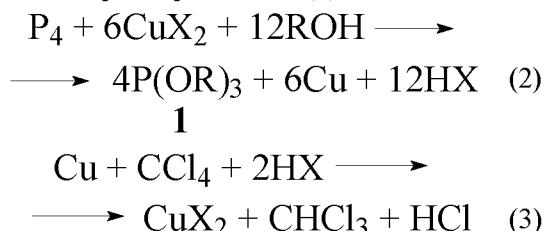
протекают с приблизительно одинаковой скоростью и близкими выходами фосфорорганических продуктов. При дальнейших добавках раствора P_4 скорость реакции окислительного алкоксилирования белого фосфора замедляется из-за разбавления катализитического раствора толуолом, вводимым с каждой порцией белого фосфора.

При замене 1-BuOH на низший спирт (MeOH) и увеличении молярного отношения $CuCl_2/P_4$ до 10 реакция окислительного алкоксилирования P_4 протекает при 50°C и завершается в течение часа с образованием диметилфосфита, монометилфосфита и триметилфосфата с выходами 47, 15 и 38 %, соответственно (опыт 15). Хотя триалкилфосфит $P(OR)_3$ 1 зачастую отсутствует в конечных продуктах реакции, он является первым продуктом окислительного разложения P_4 и прекурсором других эфиров, образующихся в результате окисления или деалкилирования 1. Катализитический процесс окисления P_4 тетрахлорметаном в спирте до 1 описывается стехиометрическим уравнением:



Ранее нами было показано, что в отсутствие катализатора реакция (1) протекает путем чередования стадий формирования комплексов с переносом заряда из фосфид-анионов и тетрахлор-

метана и их двухэлектронного окислительно-восстановительного распада [2]. Как следует из экспериментальных данных, в присутствии медного катализатора механизм реакции кардинально меняется. Тетрахлорметан остается формальным окислителем P_4 , но ответственным за непосредственное взаимодействие с белым фосфором становится комплекс $Cu(II)$, выполняющий роль катализатора-переносчика электронов от P_4 на CCl_4 . Ключевыми реакциями катализитического процесса (1) являются восстановление CuX_2 тетрафосфором с образованием 1 (2) и окисление меди тетрахлорметаном (3):



Многостадийный процесс 12-ти электронного окисления P_4 до 1 комплексами CuX_2 (2) начинается с координации P_4 и ROH на ионе $Cu(II)$ [9, 10]. Квантовохимические расчеты спиртово-тетрафосфорных комплексов $Cu(II)$ методом ППДП [11, 12] показали, что в промежуточном комплексе А оба реагента активируются: появляются эффективные положительные заряды на P-атомах, селективно ослабляется одна из шести P-P связей P_4 -лиганда, сильно поляризуется O-H связь ROH-лиганда (рис. 3).

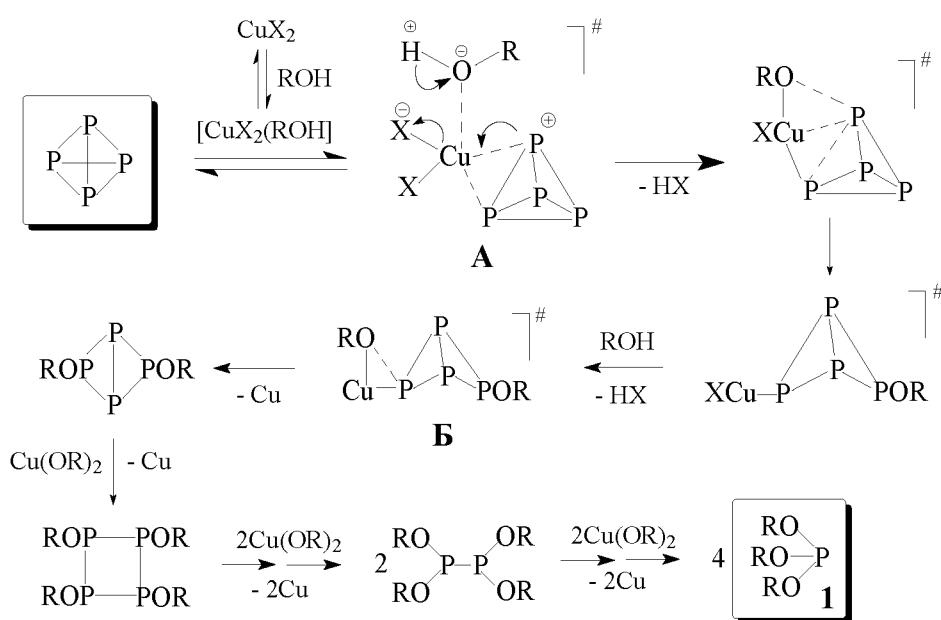
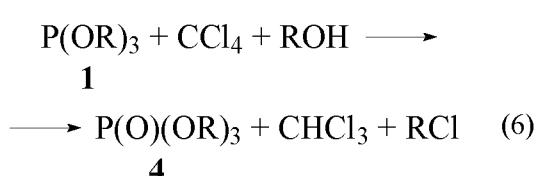
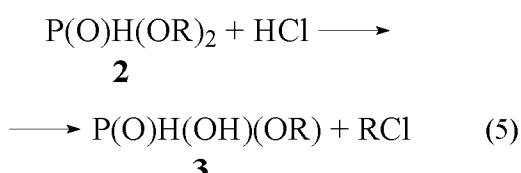
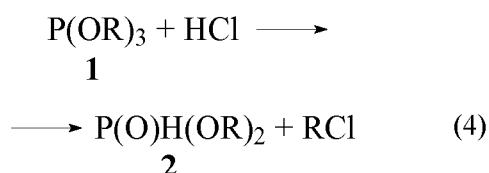


Рис. 3. Схема предполагаемого механизма реакции окисления белого фосфора ацетокомплексами $Cu(II)$ в спирте.

Нуклеофильная атака образовавшегося аллоксидного лиганда на положительно заряженный Р-атом приводит к расщеплению первой Р-Р связи и формированию $P_4(OR)$ -лиганда. Присоединение второй молекулы спирта с выделением второй молекулы кислоты приводит к формированию промежуточного комплекса **Б**, последующий распад которого сопровождается восстановительным элиминированием меди и сочетанием $P_4(OR)$ - и RO-лигандов с образованием фосфороганического интермедиата $P_4(OR)_2$. Последний опять формирует комплекс с аллоксидными комплексами Cu(II), в котором происходит разрыв второй Р-Р связи. Таким образом, шестикратное повторение стадий комплексообразования и редокс-распада промежуточных комплексов приводит к расщеплению всех шести Р-Р связей тетраэдрической молекулы P_4 и образованию двенадцати Р-О связей с формированием четырех молекул $P(OR)_3$ **1** (Рис. 3). Каталитический цикл замыкается в результате окисления образующейся элементной меди тетрахлорметаном по реакции (3). В присутствии пиридина эта реакция идет достаточно легко [13].

Триалкилфосфит **1** активно реагирует с компонентами каталитического раствора. В присутствии кислоты, генерированной *in situ* (3), **1** легко подвергается двухступенчатому ацидолизу по реакциям (4, 5) с образованием ди- иmonoалкилфосфитов **2** и **3** [14]. Триалкилфосфат **4** формируется в результате окисления **1** тетрахлорметаном (6) [15].



Кatalитическая реакция окисления P_4 тетрахлорметаном до эфиров фосфористой и фосфорной кислот стимулируется взаимной склонностью восстановителя и окислителя к двухэлектронным окислительно-восстановительным реакциям, более высокой энергией формирующихся Р-О и Р=О связей по сравнению с энергией расщепляющихся Р-Р связей тетрафосфора (335, 544 и 201 кДж/моль, соответственно) и большими значениями стандартных редокс-потенциалов переходов CCl_4 в $CHCl_3$ (0,541 В) [2] и Cu(II) в Cu (0,337 В) [16].

Таким образом, скорость каталитической реакции окисления белого фосфора тетрахлорметаном в спиртово-пиридиновых растворах ацидо-комплексов Cu(II) и распределение между полученными P(III) и P(V) эфирами определяются природой ацидо-лигандов медных комплексов. Комплексы Cu(II) с неорганическими лигандами (сульфат, хлорид и бромид) ускоряют реакцию приблизительно вдвое, а при замене лигандов на органические (ацетат, бутират, стеарат, ацетилацетонат) скорость реакции возрастает на порядок. Основным продуктом реакции в присутствии всех катализаторов (кроме $CuBr_2$) является диалкилфосфит $P(O)H(OR)_2$ **2** (до 60%). Кроме **2**, образуются также приблизительно равные количества monoалкилфосфита $P(O)H(OH)(OR)$ **3** и триалкилфосфата $P(O)(OR)_3$ **4**. При использовании в качестве катализатора дигидрофторида меди образуется преимущественно триалкилфосфат **4** (70-80%). Установлено промежуточное формирование триалкилфосфита $P(OR)_3$ **1**, который в ходе реакции превращается в основные фосфороганические продукты. Найдены оптимальные условия реакции и составы каталитического раствора, при которых достигается полная конверсия P_4 в фосфороганические соединения: 60-70°C; инертная атмосфера; $CuX_2/P_4 = 1-3$; $CCl_4 = 25-30$ об.%; PhMe = 10-20 об.%; Py = 10-20 об.%; ROH = 40-50 об.%. Каталитическая реакция окислительного аллоксилирования P_4 протекает через ключевые стадии восстановления Cu(II) белым фосфором с образованием фосфороганических продуктов и окисления выделяющейся меди тетрахлорметаном.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Riesel L., Kant M., Helbing R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1990. В. 580. S. 217.
2. Абдреимова Р. Р., Фаизова Ф. Х., Шахманов О. П., Полимбетова Г. С. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2007. № 1. С. 68.
3. Emsley J. The shocking history of phosphorus. A biography of the devil's element. Oxford: Pan McMillan, 2000. 342 p.
4. Термическая фосфорная кислота, соли и удобрения на ее основе // Сб. под ред. Постникова Н.Н. М.: Химия, 1976. 336 с.
5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1979. 541 с.
6. Будникова Ю. Г., Кафиятуллина А. Г., Синяшин О. Г., Абдреимова Р. Р. // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 4. С. 882.
7. Okamoto Y., Kusano T., Takatoku S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988. V. 61. P. 3359.
8. Дорфман Я. А., Петрова Т. В., Савельева Л. Д. // Кин. кат. 1992, Т. 33. С. 304.
9. Дорфман Я. А., Абдреимова Р. Р. // Ж. общ. хим. 1993. Т. 63. С. 289.
10. Дорфман Я. А., Абдреимова Р. Р., Акбаева Д. Н. // Кин. кат. 1995. Т. 36, № 1. С. 103.
11. Дорфман Я. А., Абдреимова Р. Р., Дорошкевич Д. М. // Теор. экспер. хим. 1991. Т. 27, № 6. С. 659.
12. Дорфман Я. А., Абдреимова Р. Р., Дорошкевич Д. М. // Коорд. хим. 1994. Т. 20, № 4. С. 304.
13. Летучий Я. А., Лаврентьев И. П., Хидекель М. Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. Т. 6. С. 1399.
14. Fakhraian H., Mirzaei A. // Org. Proc. Res. Develop. 2004. V. 8. P. 401.
15. Лемани Г.-А. // Химия и применение фосфорорганических соединений: Тез. докл. юбилейной б конф. 1977. Киев: Наукова думка, 1981. С. 194.
16. Хью Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987. 696 с.

Резюме

Спиртті-пиридин ерітінділерде ақ фосфордың тетрахлорметанмен тотығу жылдамдығы мыс (II) ацидо-комплекстерін қосқанда едәүір артатыны анықталды. Реакцияның қолайлы жағдайлары табылып, фосфорлы және фосфор қышқылдары эфиirlерінің түзілу, жинақталу кинетикасы зерттелді. Cu(II)-нің ақ фосформен фосфорорганикалық енімдер тузу арқылы тотықсыздандыу және мыстың тетрахлорметанмен тотығуы негізгі сатыларынан тұратын каталитикалық реакцияның механизмі ұсынылды.

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

Поступила 26.06.2007 г.