

Р. Р. АБДРЕИМОВА, Ф. Х. ФАИЗОВА, Г. О. БУГУБАЕВА, А. К. БОРАНГАЗИЕВА

ОКИСЛЕНИЕ ФОСФИДА МЕДИ ТЕТРАХЛОРМЕТАНОМ В СПИРТЕ

Исследовано окислительное разложение фосфида меди в спиртово-пиридиновых растворах тетрахлорметана при 60–70 °С в инертной атмосфере. Основным продуктом реакции является моноалкилфосфит $P(O)N(OH)(OR)$. Обнаружен автокатализ реакции окислительного алкоголиза фосфида меди образующимся дихлоридом меди. Предложен механизм реакции, включающий стадии формирования поверхностных комплексов с переносом заряда путем окислительного присоединения тетрахлорметана к фосфидам меди и их последующего окислительно-восстановительного распада.

Фосфид меди, получаемый взаимодействием фосфорных шламов с сульфатом меди, обладает высокой химической стойкостью по отношению к минеральным кислотам, что затрудняет его химическую переработку. В настоящее время Cu_3P используется в основном в качестве припойного материала и раскислителя бронз, хотя является потенциальным сырьем для синтеза фосфорорганических соединений. Первым примером окислительной функционализации Cu_3P является его разложение в спиртово-солянокислом растворе катализатора $CuCl_2$ с образованием эфиров фосфорной и фосфористой кислот [1].

При проведении реакции в аэробных условиях роль окислителя фосфида меди выполнял кислород, а в анаэробных – дихлорид меди [2]. Ключевыми стадиями этого процесса являются кислотно-основная реакция образования полузамещенных фосфидов меди и окислительно-восстановительный распад поверхностных комплексов, образованных полузамещенными фосфидами с адсорбированными на них биядерными гетеровалентными димерами $CuCl-CuCl_2$.

Поиск новых окислителей Cu_3P представляет интерес как для развития малоизученной органической химии фосфидов переходных металлов,

так и для разработки новых процессов их конверсии в ценные фосфорорганические производные. Недавно нами найдено, что тетрахлорметан способен эффективно окислять фосфид меди без добавки металлокомплексного катализатора. Установлено, что в смешанном растворе, включающем тетрахлорметан, спирт и пиридин, протекает реакция окислительного алкоголиза Cu_3P с образованием преимущественно моноалкилфосфита. Целью настоящей работы является изучение кинетики накопления фосфорорганических продуктов и механизма реакции окисления Cu_3P тетрахлорметаном в *n*-бутаноле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предварительную осушку бутанола, тетрахлорметана, пиридина (Py) и толуола (PhMe) проводили по общепринятым методикам [3]. Аргон осушали, пропуская через хлорид кальция. Чистоту исходного фосфида меди определяли методами атомно-адсорбционной спектроскопии и лазерного микроанализа. Использованный для опытов Cu_3P содержал менее 1% примесей Si, Mn, Mg, Ca, Pb, Ag, Be. Максимальный диаметр частиц порошка Cu_3P и площадь поверхности, измеренные счетчиком Коултера, составляли соответственно 47,5 мкм и 841,4 см²/г.

Процесс окислительного алкоголиза Cu_3P изучали потенциометрическим и хроматографическим методами на замкнутой изотермической установке, состоящей из интенсивно встряхиваемого реактора, снабженного потенциометрическим устройством и соединенного с бюреткой, заполненной аргоном. Потенциал каталитического раствора измеряли при помощи устройства, состоящего из платинового и каломельного электродов со шлифом в качестве электролитического ключа. В реактор заливали *n*-BuOH, CCl_4 и Py, продували раствор аргоном, а затем вводили навеску фосфида меди. Общий объем раствора в реакторе составлял 10-15 мл. В ходе опыта измеряли потенциал реакционного раствора на текущий момент времени и отбирали небольшие пробы раствора для хроматографического анализа продуктов. Количественный анализ фосфорорганических продуктов 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

Установлено, что при добавлении Cu_3P в спиртово-пиридиновые растворы тетрахлорметана различного состава и интенсивном перемешивании полученных систем $\text{Cu}_3\text{P}/\text{CCl}_4/\text{BuOH}/\text{Py}$ при 60-70°C в течение 2-4 час в инертной атмосфере протекает прямое окисление фосфида меди тетрахлорметаном с образованием смеси дибутилфосфита **1**, монобутилфосфита **2** и трибутилфосфата **3** (Таблица).

Анализ газовой фазы над реакционным раствором показывает присутствие хлороформа – продукта восстановления тетрахлорметана. Первоначально бесцветный смешанный раствор, содержащий тетрахлорметан (3 мл, 30 об.%), пиридин (1 мл, 10 об.%), *n*-бутанол (4-6 мл, 40-60 об.%), толуол (0-2 мл, 0-20 об.%), после введения навески черного порошка фосфида меди быстро приобретает голубой цвет и редокс-потенциал, определяемый парой Cu(II)/Cu(I) и равный 0,45-0,50 В (Рис. 1). Быстрое навязывание потенциала платиновой проволоке свидетельствует о наличии в фосфиде меди примесей соединений Cu(II). В ходе опыта раствор постепенно зеленеет, черный порошок фосфида исчезает, вместо него появляется голубой осадок пиридиновых комплексов Cu(II). На потенциометрической кривой наблюдаются три участка: вначале редокс-потенциал реакционного раствора смещается в катодную область, затем постепенно возвращается в анодную сторону и в конце реакции приобретает постоянное значение (Рис. 1).

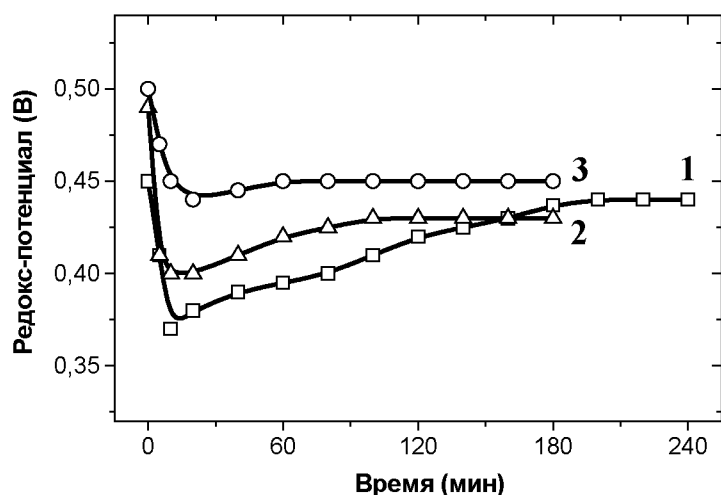
При 70°C навеска фосфида меди (0,1 г, 0,45 ммоль) полностью превращается в дибутилфосфит $\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{O}^i\text{Bu})_2$ **1** (12%), монобутилфосфит $\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{OH})(\text{O}^i\text{Bu})$ **2** (79%) и трибутилфосфат $\text{P}(\text{O})(\text{O}^i\text{Bu})_3$ **3** (9%) в течение 2 час (Таблица, опыт 1). Добавка дихлорида меди в реакционный раствор при молярном отношении $\text{CuCl}_2/\text{Cu}_3\text{P}$, равном 3, приводит к двукратному увеличению скорости окислительного разложения фосфида меди (опыт 2). Пиридин является необходимым компонентом реакционного раствора, поскольку он способствует окислению хлорида меди (см. ниже). В отсутствие Py реакция резко замедляется и суммарный выход фосфорорганических продуктов ($\eta\Sigma$) в течение 4 час достигает лишь 24 % (опыт 3). При 60°C скорость реакции закономерно снижается и полная конверсия Cu_3P

Окислительный алкоголиз фосфида меди в инертной атмосфере

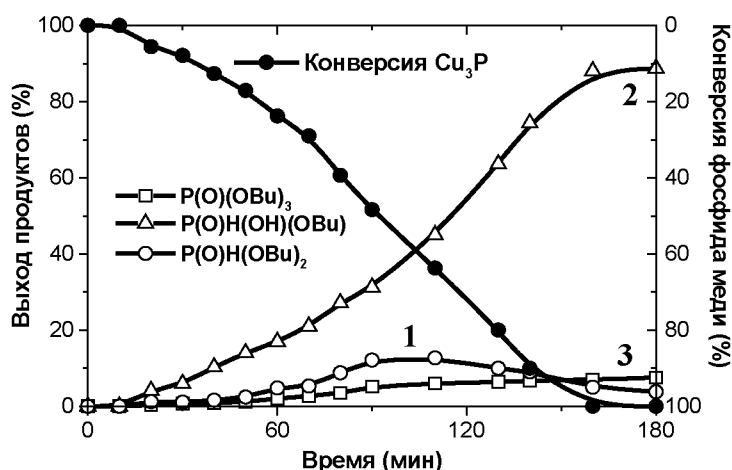
№	Cu ₃ P ммоль (г)	BuOH(мл)	ССl ₄ (мл)	Pу (мл)	PhMe (мл)	T (°C)	Время (час)	ηΣ (%)	1 ^a (%)	2 ^a (%)	3 ^a (%)
1	0,45 (0,1)	6	3	1	-	70	2	100	12	79	9
2 ^b	0,45 (0,1)	6	3	1	-	70	1	100	4	94	2
3	0,45 (0,1)	7	3	-	-	70	4	24	3	11	10
4	0,45 (0,1)	6	3	1	-	60	3	100	15	77	8
5	0,45 (0,1)	4	3	1	2	60	4	81	3	76	2
6	1,0 (0,22)	6	3	1	-	70	4	31	-	28	3
7	0,9 (0,2)	6	4,5	1,5	3	70	3	100	4	89	7
8.1	0,45 (0,1)	4	3	1	2	70	3	100	5	93	2
8.2	0,45 (0,1)	6	3	1	3	70	5	100	3	56	41
9.1	0,9 (0,2)	6	4,5	1,5	3	70	2	90	6	83	1
9.2	0,9 (0,2)	6	4,5	1,5	3	70	4	100	9	57	34

^a 1- дибутилфосфит P(O)H(OBu)₂; 2- монобутилфосфит P(O)H(OH)(OBu), 3 - трибутилфосфат P(O)(OBu)₃;

^b при добавлении CuCl₂ 1,35 ммоль (0,18 г).

Рис. 1. Зависимость редокс-потенциала реакционного раствора (CCl_4 3 мл, P_y 1 мл) от условий реакции

№ кривой	T (°C)	Cu_3P ммоль (г)	BuOH (мл)	PhMe (мл)
1	70	1,0 (0,22)	6	-
2	60	0,45 (0,1)	4	2
3	70	0,45 (0,1)	4	2

Рис. 2. Окисление Cu_3P тетрахлорметаном в *n*-бутаноле в инертной атмосфере. Условия: Cu_3P 0,9 ммоль (0,2 г); BuOH 6 мл; CCl_4 4,5 мл; P_y 1,5 мл; PhMe 3 мл; 70°C

осуществляется за 3 час (опыт 4). В зависимости от условий реакции, пробы реакционного раствора загустевали при комнатной температуре, что затрудняло их хроматографический анализ. При добавке толуола в реакционный раствор (2 мл, 20 об.%) проба оставалась жидкой, анализ облегчался, но скорость реакции при этом падала (опыт 5). При увеличении навески Cu_3P более, чем вдвое, (0,22 г, 1 ммоль) в отсутствие толуола раствор густел, реакция замедлялась и суммарный выход 1, 2 и 3 за 4 час составлял только 31% (опыт 6). При

увеличении объема реакционного раствора до 15 мл и добавке толуола (3 мл, 20 об.%) даже относительно большое количество Cu_3P (0,2 г, 0,9 ммоль) подвергалось полному окислительному алкохолизу в течение 3 час (опыт 7). В течение этого опыта был проведен мониторинг продуктов путем хроматографического анализа реакционного раствора каждые 10-20 мин, который показал, что выход дибутилфосфита 1 в ходе реакции проходит через максимум, а выход трибутилфосфата 3 медленно растет (Рис. 2).

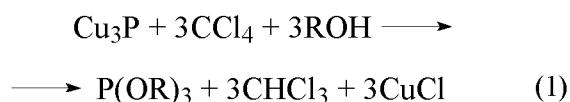
Основным продуктом реакции является монобутилфосфит **2**, зависимость выхода которого от времени имеет S-образный вид. Такой же вид имеет и конверсионная кривая, представляющая собой зависимость суммарного выхода фосфорорганических продуктов от времени реакции.

Большую навеску фосфида меди лучше добавлять не всю сразу, а частями. В опыте 8.1 сначала была полностью окислена первая половина общей навески Cu_3P (0,2 г, 0,9 ммоль) в течение 3 час, а затем в тот же реакционный раствор была добавлена вторая половина, которая окислилась за 2 час (опыт 8.2). Еще большее количество Cu_3P (0,4 г, 1,8 ммоль) было в два приема окислено за 4 час при увеличении объема реакционного раствора до 15 мл (Таблица, опыты 9.1-9.2). Как видно, вторая половина навески Cu_3P всегда окисляется быстрее, чем первая. На основании каталитического влияния добавки CuCl_2 , ускорения разложения второй порции Cu_3P , введенной в тот же самый реакционный раствор, и S-образного вида зависимости суммарного выхода фосфорорганических соединений от времени реакции сделан вывод об автокаталитическом характере реакции окисления Cu_3P тетрахлорметаном в спирте.

Известно, что основной предпосылкой окисления тетрахлорметаном белого фосфора и фосфид-ионов, полученных из P_4 путем присоединения различных нуклеофилов, является образование комплекса с переносом заряда (КПЗ) между CCl_4 и окисляемым субстратом [4, 5]. Можно предположить, что окисление другого неоргани-

ческого соединения низковалентного фосфора, такого как фосфид меди, протекает по аналогичной схеме (Рис. 3).

Молекула Cu_3P обладает достаточными нуклеофильными свойствами для формирования поверхностного комплекса с переносом заряда (А) путем окислительного присоединения тетрахлорметана. Двухэлектронный редокс-распад поверхностного КПЗ А, сопровождающийся восстановлением Cl^+ до Cl^- , приводит к выделению монохлорида меди и образованию поверхностного соединения Cu_2PCCl_3 . Это промежуточное соединение подвергается алкоголизу с формированием хлороформа и поверхностного соединения Cu_2POR , содержащего первую P-OR связь. В результате последующего двукратного повторения цикла образования и редокс-распада поверхностных КПЗ Б и В с последующим алкоголизмом промежуточных соединений CuP(OR)CCl_3 и $\text{P(OR)}_2\text{CCl}_3$ образуется промежуточное соединение P(OR)_3 . Реакция окислительного алкоголиза фосфида меди до триалкилфосфита описывается следующим стехиометрическим уравнением:



Выделяющийся монохлорид меди в присутствии аминов ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, BuNH_2) окисляются тетрахлорметаном до дихлорида меди [8]:

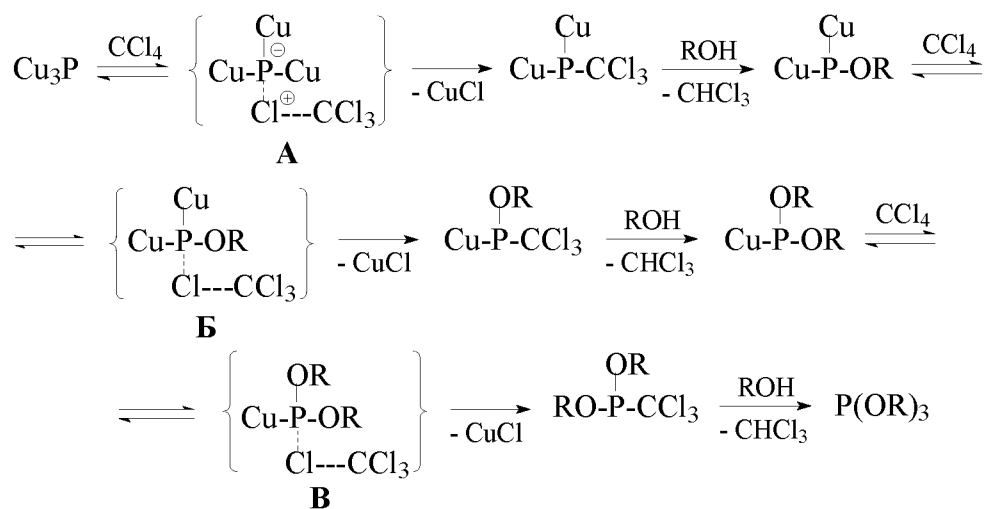
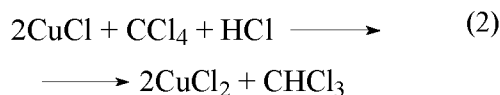
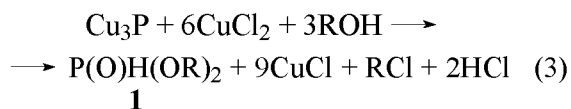


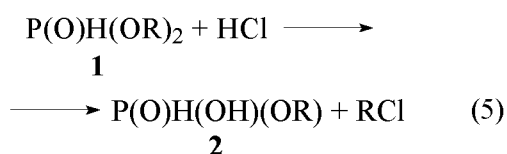
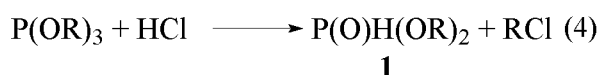
Рис. 3. Схема предполагаемого механизма окислительного алкоголиза фосфида меди до промежуточного триалкилфосфита

Наблюдаемый автокатализ реакции связан, очевидно, с увеличением в ходе реакции концентрации дихлорида меди, самостоятельно разлагающегося фосфид меди до фосфорорганического соединения [2]:

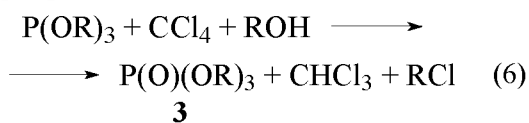


Редокс-потенциал реакционного раствора в основном определяется соотношением скоростей реакций окисления Cu(I) до Cu(II) тетрахлорметаном (2) и восстановления Cu(II) до Cu(I) фосфидом меди (3). В течение первых 5-10 мин, когда количество Cu₃P еще велико, скорость восстановления Cu(II) превышает скорость окисления Cu(I), но по мере протекания окислительного разложения Cu₃P скорость окисления Cu(I) начинает превалировать над скоростью восстановления Cu(II) (Рис. 1). Постоянное значение редокс-потенциала реакционного раствора свидетельствует о прекращении окислительно-восстановительных процессов в конце опыта.

Промежуточный триалкилфосфит не обнаруживается в растворе, поскольку он быстро превращается в основные продукты реакции при взаимодействии с компонентами реакционного раствора. Под действием выделяющейся *in situ* кислоты триалкилфосфит подвергается быстрому двухступенчатому ацидолизу с образованием диалкилфосфита 1 (4) и моноалкилфосфита 2 (5) [6, 7]:



При взаимодействии с тетрахлорметаном происходит окисление триалкилфосфита до триалкилфосфата 3 [4, 5]:

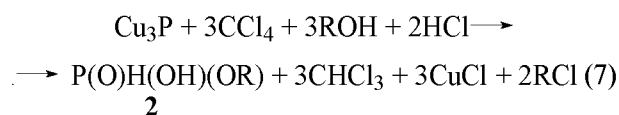


Как видно из кинетики накопления фосфорорганических продуктов (Рис. 2), суммарный выход производных фосфористой кислоты (1 и 2) больше 90%, а выход эфира фосфорной кислоты

(3) – меньше 10%, т. е. скорость ацидолиза триалкилфосфита приблизительно на порядок выше скорости его окисления тетрахлорметаном.

Реакция окисления Cu₃P тетрахлорметаном до эфиров фосфористой и фосфорной кислот стимулируется взаимной склонностью тетрахлорметана и фосфора к двухэлектронным окислительно-восстановительным реакциям, высокой энергией образующихся Cu-Cl, P-O и P=O связей (360, 335 и 544 кДж/моль, соответственно) и большими значениями стандартных редокс-потенциалов переходов CCl₄ в CHCl₃ (0,541 В) [9] и CuCl₂ в CuCl (0,538 В) [10].

Стехиометрическое уравнение реакции окисления Cu₃P тетрахлорметаном до основного продукта 2 может быть записано следующим образом:



В заключение следует отметить, что монозамещенные эфиры фосфористой кислоты известны давно, но их активное исследование началось только в последние годы, чему способствовало открытие удобного способа использования моноалкилфосфитов в синтезе нуклеиновых кислот и других сложных природных фосфатов [11]. Наиболее известными способами получения моноалкилфосфитов в настоящее время являются этерификация фосфористой кислоты при азеотропной отгонке воды с бензолом или толуолом [12] или щелочной гидролиз диалкилфосфитов с последующим подкислением продуктов этих реакций [13].

В этой работе нами впервые показано, что моноалкилфосфиты можно получать путем окислительного алкоголиза фосфида меди в спиртово-пиридиновых растворах тетрахлорметана. Установлен автокатализ реакции дихлоридом меди, образующимся в ходе процесса в результате окисления CuCl тетрахлорметаном. Найдены оптимальные условия реакции и составы реакционного раствора: 60-70°C; инертная атмосфера; ROH = 40-60 об.%; CCl₄ = 30-45 об.%; Py = 10-15 об.%; PhMe = 0-30 об.%. Предложен механизм реакции, включающий стадии формирования и разложения поверхностных комплексов с переносом заряда, образованных начальным и промежуточными фосфидами меди с тетрахлорметаном.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Дорфман Я. А., Петрова Т. В., Савельева Л. Д., Дорошкевич Д. М., Пахорукова О. М., Салтыков Ю. П., Семашко Т. С. // Ж. общ. хим. 1992. Т. 62. С. 1047.
2. Дорфман Я. А., Петрова Т. В., Савельева Л. Д. // Кин. кат. 1992. Т. 33. С. 304.
3. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1979. 541 с.
4. Леманн Г.-А. // Химия и применение фосфорорганических соединений: Тез. докл. юбилейной 6 конф. 1977. Киев: Наукова думка, 1981. С. 194.
5. Riesel L. // Z. Chem. 1979. В. 19. S. 161.
6. Fakhraian H., Mirzaei A. // Org. Proc. Res. Develop. 2004. V. 8. P. 401.
7. Каслина Н. А., Криницкая Л. В., Кессених А. В., Балашова Т. В., Решетников Ю. П. // Ж. общ. хим. 1992. Т. 62. С. 1531.
8. Летуций Я. А., Лаврентьев И. П., Хидекель М. Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. Т. 6. С. 1399.

9. Абдреймова Р. Р., Фаизова Ф. Х., Шахманов О. П., Полымбетова Г. С. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2007. № 1. С. 68.
10. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987. 696 с.
11. Ducret J., Lacroix G., Gaulliard J. Франц. заявка 2254276 (1975); РЖХим, 1976, 170419.
12. Нуфантаев Э. Е., Кильдишева В. Р., Насоновский И. С. // Ж. прикл. хим. 1969. Т. 42. С. 2590.
13. Корбридж Д. Основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1982, 680 с.

Резюме

Тетрахлорметанный спиртти-пиридин ерітінділерінде 60-70 °С температурада инертті атмосферада мыс фосфидінің тотығып ыдырауы зерттелді. Реакцияның негізгі өнімі моноалкилфосфит $P(O)H(OH)(OR)$ болып табылады. Мыс фосфидінің тотығу алкоголиз реакциясының түзілген мыс дихлоридімен автокатализі анықталды. Тетрахлорметанның мыс фосфидіне заряд ауысуы арқылы тотыға қосылып беттік комплекстердің түзілуі және олардың келесі редоксыдырау сатыларынан тұратын реакция механизмі ұсынылды.

*Институт органического катализа
и электрохимии им. Д. В. Сокольского МОН РК,
г. Алматы* *Поступила 26.06.2007 г.*