

*Р. Р. АБДРЕИМОВА, Ф. Х. ФАИЗОВА, Ж. У. ИБРАИМОВА,  
А. К. БОРАНГАЗИЕВА, А. А. КАРИМОВА, Л. В. КОМАШКО, Г. С. ПОЛИМБЕТОВА*

## **ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ АЛКОКСИЛИРОВАНИЕ ФОСФИДА ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ГАЛИДОВ $\text{Cu(I)}$ . Сообщение 2.**

Наноразмерные катализаторы, синтезированные из галидов  $\text{Cu(I)}$ , пиридина и поливинилпирролидона, испытаны в реакции окислительного алкоголиза фосфида цинка в спиртово-пиридиновых растворах тетрахлорметана. Найдено, что в зависимости от природы галида основными продуктами реакции являются эфиры фосфорной или фосфористой кислоты. Показано, что каталитический процесс протекает через ключевые реакции восстановления полимер-медного комплекса фосфидом цинка до  $\text{Cu(0)}$  с образованием фосфорорганических продуктов и окисления  $\text{Cu(0)}$  тетрахлорметаном до  $\text{Cu(II)}$  комплекса.

В отличие от ацидокомплексов  $\text{Cu(II)}$  соли одновалентной меди не проявляют каталитической активности в реакции окислительного алкоксирования фосфидов переходных металлов при использовании дикислорода в качестве окислителя [1]. Недавно нами найдено, что при добавке галидов  $\text{Cu(I)}$  в спиртово-пиридиновые растворы тетрахлорметана образуются наноразмерные системы, каталитически активные в реакции окислительного алкоголиза фосфида цинка с образованием эфиров кислот фосфора. При дополнительном введении поливинилпирролидона формируется полимер-медный комплекс, повышающий селективность реакции. Установлено, что в зависимости от природы используемого галида

$\text{Cu(I)}$  реакция может быть направлена в сторону селективного формирования  $\text{P(III)}$  или  $\text{P(V)}$  эфиров. Целью настоящей работы является исследование влияния оснований на образование наноразмерных катализаторов из галидов  $\text{Cu(I)}$  и изучение зависимости скорости, селективности и направления реакции окислительного алкоксирования  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  от природы галида  $\text{Cu(I)}$ . Методика эксперимента и способы исследования катализаторов представлены в предыдущем сообщении [2].

### **РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Установлено, что в присутствии иодида меди в зависимости от условий реакции окислитель-

Таблица 1. Окислительный алкоголиз  $Zn_3P_2$  в присутствии  $CuI$ 

№оп.	$CCl_4$ (об.%)	$Pu$ (об.%)	$CuI$ г (ммоль)	$\eta\Sigma$ (%)	<b>2</b> <sup>a</sup> (%)	<b>3</b> <sup>a</sup> (%)	<b>4</b> <sup>a</sup> (%)
1	20	20	-	11	2	8	1
2	20	20	0,1 (0,5)	53	-	9	44
3	20	20	0,15 (0,8)	78	-	11	67
4	20	20	0,21 (1,1)	100	3	12	85
5	20	20	0,27 (1,4)	100	-	12	88
6	40	-	0,21 (1,1)	7	-	4	3
7	30	10	0,21 (1,1)	82	1	18	63
8 <sup>б</sup>	30	10	0,21 (1,1)	100	-	21	79
9 <sup>в</sup>	-	20	0,21 (1,1)	2	-	-	2
10 <sup>г</sup>	20	20	0,21 (1,1)	100	-	23	77

Условия реакции:  $BuOH$  40 об.%; Тoluол 20 об.%;  $Zn_3P_2$  0,1 г, 0,38 ммоль; 60°C; аргон; время реакции 3 час.

<sup>a</sup> **2** – дибутилфосфит, **3** – бутилфосфит, **4** – трибутилфосфат.

<sup>б</sup> при 70°C; <sup>в</sup> Тoluол 40 об.%; <sup>г</sup>  $Zn_3P_2$  0,15 г, 0,57 ммоль.

ного алкоголиза  $Zn_3P_2$  образуются следовые количества трибутилфосфита  $P(OBu)_3$  **1** и дибутилфосфита  $P(O)H(OBu)_2$  **2**, бутилфосфит  $P(O)H(OH)OBu$  **3** (10-20%) и трибутилфосфат  $PO(OBu)_3$  **4** (70-80%) (Табл. 1). Продуктом восстановления тетрахлометана является хлороформ, обнаруженный в газовой фазе над реакционным раствором. Без  $CuI$  реакция идет очень медленно, суммарный выход фосфорорганических соединений ( $\eta\Sigma$ ) за 3 час составляет лишь 11% (Табл. 1, опыт 1).

При возрастании молярного отношения  $CuI/Zn_3P_2$  от 1,3 до 2,9 конверсия фосфида цинка за 3 час возрастает приблизительно от 5 до 10 раз (Табл. 1, опыты 2-4). Дальнейшее увеличение количества  $CuI$  нецелесообразно, поскольку не приводит к росту скорости реакции (Табл. 1, опыт 5).

В отсутствие пиридина конверсия  $Zn_3P_2$  падает до 7 % (Табл. 1, опыт 6). Хотя пиридин не участвует непосредственно в целевой реакции, он способствует регенерации катализатора и диссоциации спирта. При добавке всего 1 мл (10 об.%) пиридина суммарный выход фосфорорганических продуктов увеличивается до 82% (Табл. 1, опыт 7). При увеличении температуры до 70°C достигается полная конверсия 0,1 г (0,38 ммоль) фосфида цинка в 10 мл каталитического раствора (Табл. 1, опыт 8). В отсутствие  $CCl_4$  реакция окислительного алкоксилирования  $Zn_3P_2$  практически не идет (Табл. 1, опыт 9). Это свидетельствует о неспособности иодида меди самостоятельно окислять фосфид цинка. Высо-

кая скорость конверсии  $Zn_3P_2$  сохраняется и при введении 0,15 г (0,57 ммоль)  $Zn_3P_2$  в 10 мл каталитического раствора (Табл. 1, опыт 10). Дальнейшее увеличение количества фосфида цинка приводит к загустеванию раствора и затруднению хроматографического анализа продуктов.

В отличие от экспериментов с элементной медью [2], после введения светло-бежевого порошка  $CuI$  в бесцветный раствор, содержащий тетрахлометан, пиридин, *n*-бутанол и толуол при 60-70°C, раствор становится не зеленым, а коричневым. Этот цвет сохраняется в течение всего каталитического процесса окислительного алкоголиза  $Zn_3P_2$ , после которого в реакторе остаются темно-коричневые растворы с голубыми осадками пиридиновых комплексов  $Cu(II)$ . Это заключение сделано на основании ЭПР-сигналов голубых осадков, которые были совершенно одинаковы по форме с сигналами образцов, полученных при использовании медного порошка [2].

По данным электронно-микроскопических исследований при окислении  $CuI$  в спиртово-пиридиновом растворе тетрахлометана образуются две фазы: плотные с прямоугольной огранкой кристаллики размером до 50 нм (частично окисленный иодид меди) и скопление округлых частиц размером до 10 нм (пиридиновые комплексы двухвалентной меди) (рис. 1).

Данные хроматографического анализа о преимущественном образовании триалкилфосфата **4** и визуальные наблюдения коричневого цвета каталитического раствора позволяют нам предположить выделение свободного иода в ходе реак-



Рис. 1. Электронная микрофотография фаз, образующихся при окислении CuI

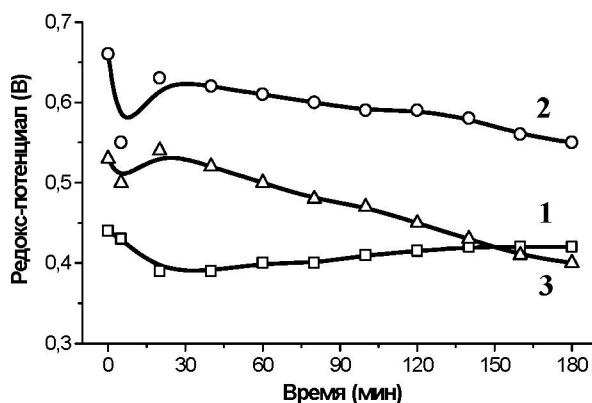


Рис. 2. Потенциметрические кривые окислительного алкохолиза фосфида цинка в присутствии CuI

Условия реакции: CuI 0,21 г, 1,1 ммоль; Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 0,1 г, 0,38 ммоль; Тoluол 20 об.%; 60°C; атмосфера аргона.

№ кривой	BuOH (об.%)	CCl <sub>4</sub> (об.%)	Pу (об.%)	ПВДП (мол. звено)
1	40	15	25	-
2	50	20	10	0,5
3	50	20	10	1

ции. Из литературы известно, что соли Cu(I) окисляются тетрахлорметаном в присутствии пиридина, хотя и медленнее, чем элементная медь [3]. Очевидно, CuI окисляется тетрахлорметаном до смешанного иодидхлорида меди (1), который разлагается с образованием монохлорида меди и иода (2). Молекулярный иод, являющийся более сильным, чем Cu(II), двухэлектронным окислителем со стандартным потенциалом восстановления I<sub>2</sub> до 2I<sup>-</sup>, равным 0,536 В [4], способен окислить Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> до P(V) продукта 4 (3). Монохлорид меди реагирует с тетрахлорметаном с образованием дихлорида (4). Иод возвращается на стадию (3) в результате обменной реакции CuCl<sub>2</sub> с иодоводородом (5).

Дихлорид меди также образует с пиридином наблюдаемый голубой осадок пиридиновых комплексов Cu(II). Редокс-потенциал коричневого каталитического раствора, равный изначально 0,44 В, после добавления навески фосфида цинка в течение 20 мин смещается в катодную область до 0,39 В, а затем медленно возвращается в анодную сторону до 0,42 В (Рис. 2, кривая 1).

В этом растворе присутствуют две потенциалообразующие пары: I<sub>2</sub>/2I<sup>-</sup> и Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup>. В условиях равновесия редокс-потенциалы обеих пар равны между собой, однако в стационарных условиях одна из пар навязывает свой потенциал платиновому электроду быстрее другой [5]. Судя по форме потенциметрической кривой, характери-

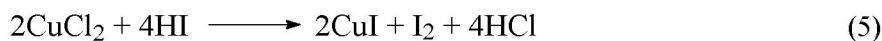
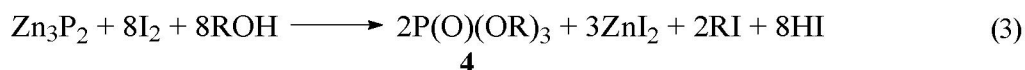
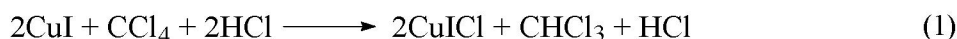


Таблица 2. Окислительное алкоксилирование  $Zn_3P_2$  в присутствии галидов Cu(I) и полимера

№ оп.	CuX (г)		ПВДП-40000 г (мол. зв.)	Время (час)	$\eta\Sigma$ (%)	<b>2</b> <sup>a</sup> (%)	<b>3</b> <sup>a</sup> (%)	<b>4</b> <sup>a</sup> (%)
1	CuBr	0,16	-	3	46	13	33	-
2	CuBr	0,16	0,12 (1)	3	20	-	20	-
3 <sup>o</sup>	CuBr	0,16	0,12 (1)	3	22	-	22	-
4	CuI	0,21	0,06 (0,5)	2	83	-	83	-
5	CuI	0,21	0,12 (1)	2	92	45	47	-
6	CuI	0,21	0,14 (1,2)	2	29	-	27	2
7	CuI	0,21	0,12 (1)	2	86	-	82	4
8 <sup>b</sup>	CuI	0,21	0,12 (1)	2	46	11	22	13

Условия реакции: BuOH 50 об.%; Тoluол 20 об.%;  $CCl_4$  20 об.%; Пиридин 10 об.%;  
CuX 1,1 ммоль;  $Zn_3P_2$  0,1 г, 0,38 ммоль; 60°C; аргон.

<sup>a</sup> **2** – дибутилфосфит, **3** – бутилфосфит, **4** – трибутилфосфат.

<sup>b</sup> при 70°C; <sup>a</sup> ПВДП-24000.

зующейся меньшим значением начального потенциала и менее выраженным минимумом, чем в присутствии медных катализаторов [2, 6], потенциалообразующей парой в данном случае является  $I_2/2I^-$ .

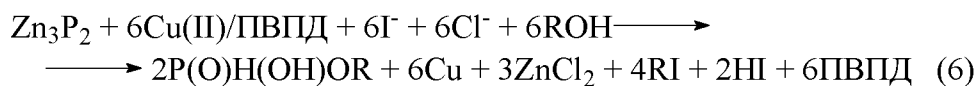
В присутствии монобромид меди при молярном отношении CuBr/ $Zn_3P_2$ , равном 2,9, фосфид цинка подвергается окислительному алкоголизу при 60°C в смешанном растворе тетрахлорметана, бутанола и пиридина с образованием дибутилфосфита **2** (13%) и бутилфосфита **3** (33%) за 3 час (Табл. 2, опыт 1). По сравнению с опытом без катализатора (Табл. 1, опыт 1) реакция ускоряется приблизительно в 4 раза.

Найдено, что добавка одного молекулярного звена ПВДП-40000 к CuBr замедляет скорость, но повышает селективность процесса (Табл. 2, опыт 2). Повышение температуры до 70°C практически не влияет на скорость реакции в присутствии CuBr и полимера (Табл. 2, опыт 3). В отличие от опытов с использованием иодида меди, при совместном введении CuI и ПВДП-40000 в реакционный раствор основным продуктом реакции окислительного алкоксилирования  $Zn_3P_2$  становится бутилфосфит **3** (Табл. 2, опыты 4-7). Конверсия  $Zn_3P_2$  за 2 час составляет 83 и 92% при добавке 0,5 и 1 молекулярного звена ПВДП соответственно (Табл. 2, опыты 4, 5). Однако незначительное увеличение навески ПВДП более 1 молекулярного звена приводит к появлению объемного вязкого осадка и резкому снижению содержания фосфорорганических продуктов в жидкой фазе (Табл. 2, опыт 6). Увеличение температуры опыта до 70°C не приводит к ускорению реакции окислительного алкоголиза  $Zn_3P_2$

(Табл. 2, опыт 7). При замене ПВДП-40000 на ПВДП-24000 происходит двукратное снижение скорости реакции (Табл. 2, опыты 5 и 8). Следует отметить, что в этих экспериментах не наблюдается характерного «иодного» окрашивания каталитического раствора. По завершении опытов в присутствии CuI и полимера в реакторе остаются зеленые растворы с голубым осадком.

Редокс-потенциал каталитического раствора, содержащего ПВДП, вначале проходит через небольшой минимум, а затем в ходе реакции смещается в катодную область тем сильнее, чем больше количество добавленного полимера (Рис. 2, кривые 2, 3). Форма этих потенциометрических кривых аналогична форме зависимости потенциала от времени процесса окислительного алкоголиза  $Zn_3P_2$  в присутствии медного порошка и ПВДП [2]. Очевидно, в обоих случаях происходит связывание свободных Cu(II)-ионов полимером.

Из потенциометрических данных и визуальных наблюдений следует, что при совместном присутствии в реакционном растворе иодида меди и полимера молекулярный иод не выделяется. После окисления CuI тетрахлорметаном (1) галид-ионы в образующемся CuCl быстро замещаются поливинилпирролидоном с образованием полимер-медного катализатора Cu(II)/ПВДП. Имобилизованные на полимере ионы окисленной меди взаимодействуют с фосфидом цинка с образованием основного фосфорорганического продукта – алкилфосфита **3** (6). Восстановленная медь окисляется тетрахлорметаном до иодидхлорида меди (7), который опять связывается полимером.



Таким образом, реакция окислительного алкоксилирования  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  в присутствии  $\text{CuI}$  и полимера осуществляется путем чередования и непрерывного повторения ключевых стадий восстановления полимер-медного катализатора фосфидом цинка (6) и окисления меди тетрахлорметаном с образованием комплекса  $\text{Cu(II)}$  (7).

В данном исследовании нами подобраны условия, при которых галиды  $\text{Cu(I)}$  становятся катализаторами реакции окислительного алкоксилирования фосфида цинка. Найдено, что в зависимости от природы галида –  $\text{CuI}$  или  $\text{CuBr}$ , основными продуктами реакции являются триалкилфосфат или алкилфосфит соответственно. Показано, что при окислении  $\text{CuI}$  в спиртово-пиридиновом растворе тетрахлорметана выделяется  $\text{I}_2$  и образуются наноразмерные частицы пиридиновых комплексов  $\text{Cu(II)}$ . Молекулярный иод, являющийся более сильным окислителем, чем  $\text{Cu(II)}$ , обеспечивает превращение фосфида цинка в  $\text{P(V)}$  эфир. В присутствии  $\text{CuBr}$  ответственными за окислительное алкоксилирование фосфида цинка до  $\text{P(III)}$  эфиров являются образующиеся комплексы меди (II). При добавке поливинилпирролидона к галидам  $\text{Cu(I)}$  в реакционном растворе формируется полимер-медный комплекс, способствующий реакции окислительного алкоксилирования фосфида цинка до  $\text{P(III)}$  эфиров. Найдены оптимальные условия реакции окислительного алкоксилирования  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  в присутствии наноразмерных каталитических систем на основе галидов  $\text{Cu(I)}$ :  $60^\circ\text{C}$ ; инертная атмосфера;  $\text{Cu(I)}/\text{Zn}_3\text{P}_2 = 2\div 3$ ;  $\text{CCl}_4 = 20\div 30$  об.%;  $\text{Py} = 10\div 20$  об.%;  $\text{ROH} = 40\div 50$  об.%;  $\text{PhMe} = 10\div 20$  об.%. Установлено, что процесс окисления фосфида цинка тетрахлорметаном в присутствии полимер-медного комплекса  $\text{Cu(II)}$ , полученного из галидов  $\text{Cu(I)}$ , протекает через ключевые реакции восстановления поли-

мер-медного комплекса фосфидом цинка с образованием  $\text{Cu(0)}$  и фосфорорганического продукта и окисления  $\text{Cu(0)}$  тетрахлорметаном с регенерацией полимер-медного комплекса.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дорфман Я.А., Алешкова М.М., Полимбетова Г.С., Левина Л.В., Петрова Т.В., Абдреймова Р.Р., Дорошкевич Д.М. // Усп. хим. 1993. Т. 62, № 9, С. 928.
2. Абдреймова Р.Р., Фаизова Ф.Х., Ибраимова Ж.У., Борангазиева А.К., Каримова А.А., Комашко Л.В., Полимбетова Г.С. // Изв. НАН РК. Сер. хим. Сообщение 1. «Окислительный алкоксилиз фосфида цинка в присутствии нанокатализаторов на основе элементной меди».
3. Летучий Я.А., Лаврентьев И.П., Хидекель М.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. Т. 6. С. 1399.
4. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987. 696 с.
5. Vetter K. Electrochemische Kinetik. Berlin: Springer-Verlag, 1961. 910 s.
6. Абдреймова Р.Р., Фаизова Ф.Х., Ибраимова Ж.У., Борангазиева А.К., Каримова А.А., Комашко Л.В., Полимбетова Г.С. // Изв. НАН РК. Сер. хим. Сообщение 3. «Окислительное P-O сочетание фосфида цинка со спиртом в присутствии нанокатализаторов на основе галидов  $\text{Cu(II)}$ ».

#### Резюме

$\text{Cu(I)}$  галидтерінен, пиридин және поливинилпирролидоннан синтезделген наноөлшемді катализаторлар тетрахлорметанның спирт-пиридинді ерітінділерінде мырыш фосфидінің тотықтырғыш алкоксилиз реакциясында сыналды. Галидтің табиғатына байланысты реакцияның негізгі өнімдері ретінде фосфор және фосфорлы қышқылдардың эфирлері болатыны табылды. Каталитикалық процестің төмендегідей түйінді реакциялар арқылы өтетіні көрсетілді: мыс-полимерлі комплекстің мырыш фосфидімен  $\text{Cu(0)}$ -ге дейін фосфорорганикалық өнімдер түзу арқылы тотықсыздануы және  $\text{Cu(0)}$ -дің  $\text{Cu(II)}$ -ге дейін тетрахлорметанмен тотығуы.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского МОН РК,  
г. Алматы  
Поступила: 08.01.2008 г.