

УДК 541.128.12:547.241

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

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ Р-О СОЧЕТАНИЕ ФОСФИДА ЦИНКА СО СПИРТОМ В ПРИСУТСТВИИ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ГАЛИДОВ Cu(II) . Сообщение 3.

Наноразмерные катализаторы, синтезированные из галидов Cu(II) и полимеров, испытаны в реакции окислительного алкоголиза фосфида цинка в спиртово-пиридиновых растворах тетрахлорметана. Найдено, что основными продуктами реакции являются эфиры фосфористой кислоты. Показано, что каталитический процесс протекает через ключевые реакции восстановления полимер-медного комплекса фосфидом цинка до Cu(0) с образованием фосфорорганических продуктов и окисления Cu(0) тетрахлорметаном до Cu(II) комплекса.

Известно, что галиды Cu(II) ускоряют реакции окислительного разложения фосфидов переходных металлов в спиртовых растворах при использовании дикислорода в качестве окислителя [1-4]. Недавно нами найдено, что и при замене окислителя на тетрахлорметан галиды Cu(II) и нанокатализаторы, полученные при их иммобилизации на полимерах и неорганических носителях, являются эффективными катализаторами реакции окислительного Р-О сочетания фосфида цинка со спиртом с образованием эфиров фосфористой кислоты. Целью настоящей работы является исследование наноразмерных катализаторов, приготовленных из Cu(II) галидов, и определение их влияния на скорость и селективность реакции окислительного алкоксилирования фосфида цинка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления катализаторов использовали галиды меди – CuCl_2 , CuBr_2 , полимеры-модификаторы – поливинилпирролидон (ПВПД), полиэтиленгликоль (ПЭГ), полигексаметиленгуанидин-хлорид (ПГМГ), полигалактуронан (ПГУ), поли-2-винилпиридин (П2ВП), поли-2-метил-5-винилпиридин (ПМВП) и неорганические носители – ZnO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , Siral-40%. Рассчитывали навеску соли меди, необходимую для получения 10%-ного по меди катализатора, а количество полимера брали из расчета 1 повторяющееся молекулярное звено на 1 атом меди. Медные катализаторы готовили по такой же методике, как и известные палладиевые катализаторы гидрирования [5]. В водную суспензию неорганического носителя при постоянном переме-

шивании вводили раствор полимера, через 2 час добавляли раствор CuCl_2 . Смесь перемешивали еще 3 час до полного связывания Cu(II) с полимером и образования осадка. Полученный катализатор выдерживали в маточном растворе не менее 2 час. Голубой осадок промывали 10-кратным объемом воды, сушили и хранили на воздухе при комнатной температуре. Методы исследования катализаторов и описание методики эксперимента представлены в сообщении 1 [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано ранее [6], в отсутствие медного катализатора реакция окислительного Р-О сочетания Zn_3P_2 с *n*-BuOH идет очень медленно, за 4 час образуется лишь 16% бутилфосфита 3 (Табл. 1, опыт 1). Предварительно высушенный до коричневого цвета CuCl_2 хорошо растворяется в смеси BuOH- CCl_4 -PhMe с образованием прозрачного зеленого раствора. При добавлении Ru из раствора выпадает обильный голубой осадок пиридиновых комплексов меди(II), ЭПР-сигналы которых были одинаковы по форме с сигналами образцов осадков, полученных из Cu и CuI [6, 7]. При введении фосфида цинка в эту реакционную систему при молярном отношении $\text{CuCl}_2/\text{Zn}_3\text{P}_2$, равном 2,9, протекает реакция окислительного Р-О сочетания Zn_3P_2 с *n*-BuOH с образованием следового количества трибутилфосфита P(OBu)_3 1, дибутилфосфита P(O)H(OBu)_2 2 (21%), бутилфосфита P(O)H(OH)OBu 3 (42%) и трибутилфосфата P(O)(OBu)_3 4 (4%) в течение 2 час (Табл. 1, опыт 2). Анализ газовой фазы над реакционным раствором показывает присутствие хлороформа – про-

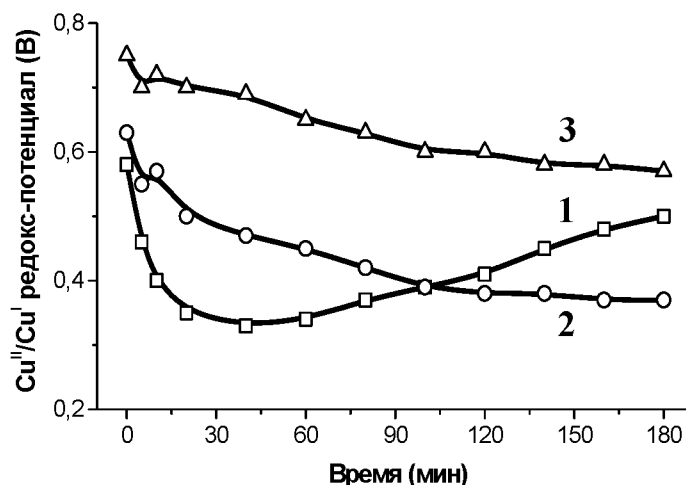
Таблица 1. Окислительный алкоголиз Zn_3P_2 в присутствии галидов $Cu(II)$ и полимеров

| № оп. | CuX_2 (г) | Полимерг (мол. звено) | Время (час) | $\eta\Sigma$ (%) | 2 ^a (%) | 3 ^a (%) | 4 ^a (%) |
|-----------------|---------------|--------------------------|-------------|------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1 | - | - | 4 | 16 | - | 16 | - |
| 2 | $CuCl_2$ 0,15 | - | 2 | 67 | 21 | 42 | 4 |
| 3 | $CuCl_2$ 0,15 | ПВДП 0,12 (1) | 2 | 55 | 42 | 13 | - |
| 4 | $CuBr_2$ 0,25 | ПВДП 0,12 (1) | 2 | 47 | - | 47 | - |
| 5 | $CuCl_2$ 0,15 | ПГУ 0,21 (1) | 4 | 73 | 16 | 57 | - |
| 6 | $CuCl_2$ 0,15 | ПЭГ 0,1 (2,2) | 4 | 47 | 27 | 16 | 4 |
| 7 ^б | $CuCl_2$ 0,15 | - | 2 | 38 | 24 | 14 | - |
| 8 ^б | $CuCl_2$ 0,15 | ПВДП 0,1 (0,8) | 2 | 90 | 57 | 21 | 2 |
| 9 ^б | $CuCl_2$ 0,15 | ПВДП 0,2 (1,6) | 2 | 86 | 45 | 35 | 7 |
| 10 ^б | $CuCl_2$ 0,15 | ПВДП 0,3 (2,4) | 2 | 65 | 36 | 21 | 8 |

Условия реакции: $ВuOH$ 50 об.%; Тoluол 20 об.%; CCl_4 20 об.%; Пиридин 10 об.%;
 CuX_2 1,1 ммоль; Zn_3P_2 0,1 г, 0,38 ммоль; 60°C; аргон.

^a **2** – дибутилфосфит, **3** – бутилфосфит, **4** – трибутилфосфат.

^б атмосфера воздуха.



Условия реакции: $ВuOH$ 50 об.%; CCl_4 20 об.%; Пиридин 10 об.%; Тoluол 20 об.%; CuX_2 1,1 ммоль; Zn_3P_2 0,1 г, 0,38 ммоль; 60°C; атмосфера аргона.

| № кривой | CuX_2 (г) | ПВДП г (мол. звено) |
|----------|-----------------|---------------------|
| 1 | $CuCl_2$ (0,15) | - |
| 2 | $CuCl_2$ (0,15) | 0,12 (1) |
| 3 | $CuBr_2$ (0,25) | 0,12 (1) |

Рис. 1. Потенциометрические кривые окислительного алкоголиза фосфида цинка в присутствии галидов $Cu(II)$ и полимера

дукта восстановления тетрахлорметана. Принимая во внимание в четыре раза больший суммарный выход фосфорорганических соединений ($\eta\Sigma$) за вдвое меньшее время реакции, можно сделать вывод о том, что в присутствии $CuCl_2$ скорость реакции возрастает приблизительно в 8 раз.

Начальный редокс-потенциал реакционного раствора в присутствии $CuCl_2$ равен 0,59 В. После добавления навески фосфида цинка потенциал каталитического раствора в течение 50 мин смещается в катодную область до 0,32 В, а за-

тем потенциал постепенно возвращается в анодную сторону до 0,59 В (Рис. 1, кривая 1). В конце опыта в реакторе остается зеленый раствор с голубым осадком пиридиновых комплексов $Cu(II)$.

Ранее было показано, что реакция окислительного алкоголиза фосфида цинка в присутствии галидов $Cu(II)$ протекает через стадии образования и окислительно-восстановительного распада промежуточных комплексов, образованных в результате координации молекул Zn_3P_2 и спирта к $Cu(II)$ -иону [3].



Рис. 2. Электронная микрофотография Cu(II)/ПВПД катализатора

Добавка одного молекулярного звена поливинилпирролидона, хорошо растворимого в реакционном растворе, несколько снижает скорость, но повышает селективность реакции, за то же время образуются только производные фосфористой кислоты – **2** (42%) и **3** (13%) (Табл. 1, опыт 3). Такая же закономерность наблюдается при добавке ПВДП в спиртовой раствор CuBr_2 . В этом случае селективно образуется бутилфосфит **3** (Табл. 1, опыт 4). Редокс-потенциал каталитического раствора в присутствии полимера отличается постепенным смещением в катодную область в ходе реакции (Рис. 1, кривые 2, 3). Это происходит в результате иммобилизации Cu(II)-ионов на полимере, сопровождающейся замещением галид-ионов и образованием полимер-

медного катализатора Cu(II)/ПВПД. Данные электронной микроскопии свидетельствуют о формировании в растворе полимерных пленок с закрученными краями и дырками, на которых наблюдаются плотные частицы размером около 10 нм (Рис. 2).

При добавке полигалактуронана, меньше растворимого в спирте, суммарный выход дибутылфосфита **2** и бутилфосфита **3**, равный 73%, достигается за 4 час (Табл. 1, опыт 5). Введение 2,2 молекулярного звена ПЭГ, не растворимого в спирте, резко снижает конверсию Zn_3P_2 (Табл. 1, опыт 6). Влияние количества вводимого полимера на активность катализатора было изучено в атмосфере воздуха. Видно, что при добавке 0,8-1,6 молекулярного звена ПВДП в растворе образуется активный полимер-медный катализатор, а при дальнейшем увеличении количества полимера активность катализатора падает, очевидно, из-за уменьшения концентрации доступных приповерхностных Cu(II)-центров полимерметаллического комплекса (Табл. 1, опыты 7-10).

На основании данных ЭПР-спектроскопии, электронной микроскопии и потенциометрии мы предполагаем, что процесс окислительного алкоголиза Zn_3P_2 в присутствии CuX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) и синтетического полимера протекает через ключевые реакции восстановления полимер-медного катализатора фосфидом цинка до меди с формированием основного фосфорорганического продукта **3** (1) и окисления меди тетрахлорметаном до CuX_2 (2) с последующей его иммобилизацией на полимере:

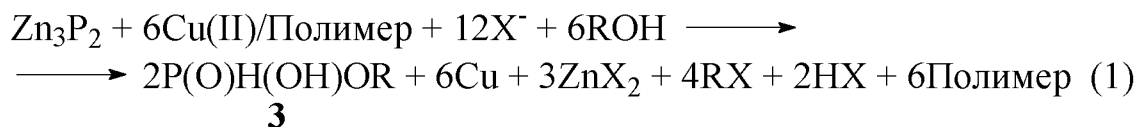
Таблица 2. Окислительный алкоголиз Zn_3P_2 в присутствии медных и полимер-медных катализаторов на неорганических носителях

| № оп. | Катализатор (г) | Время (час) | η_{Σ} (%) | 2 ^a (%) | 3 ^a (%) |
|----------------|---|-------------|---------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1 | $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$ 0,16 | 3 | 47 | 32 | 15 |
| 2 | $\text{CuCl}_2/\text{ПГМГ}/\text{SiO}_2$ 0,16 | 3 | 67 | - | 67 |
| 3 | $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 0,12 | 4 | 55 | 8 | 47 |
| 4 | $\text{CuCl}_2/\text{ПГУ}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 0,17 | 4 | 63 | - | 63 |
| 5 | $\text{CuCl}_2/\text{ПВПД}/\text{ZnO}$ 0,2 | 4 | 64 | 50 | 14 |
| 6 | $\text{CuCl}_2/\text{ПГМГ}/\text{ZnO}$ 0,2 | 4 | 46 | 25 | 21 |
| 7 ^б | $\text{CuCl}_2/\text{ПЭГ}/\text{ZnO}$ 0,2 | 4 | 45 | 27 | 18 |
| 8 ^б | $\text{CuCl}_2/\text{ПВПД}/\text{ZnO}$ 0,2 | 4 | 84 | - | 84 |
| 9 | $\text{CuCl}_2/\text{П2ВП}/\text{MgO}$ 0,8 | 2 | 30 | - | 30 |
| 10 | $\text{CuCl}_2/\text{ПМВП}/\text{Sir40}$ 0,2 | 3 | 90 | - | 90 |
| 11 | $\text{CuBr}_2/\text{ПМВП}/\text{Sir40}$ 0,05 | 4 | 51 | - | 51 |

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

^a **2** – дибутылфосфит, **3** – бутилфосфит.

^б Два молекулярных звена ПЭГ на атом меди; ^б свежеприготовленный катализатор.



В свою очередь, реакция (1) протекает через стадии координации молекул Zn_3P_2 и ROH к Cu(II) и редокс-распада промежуточного комплекса. В уравнении (1) для краткости представлена стехиометрия реакции окисления фосфида цинка до алкилфосфита **3**. Однако ранее нами было показано, что сначала из Zn_3P_2 образуется триалкилфосфит **1**, который затем подвергается двухступенчатому ацидолизу с формированием алкилфосфита **3** [6]. Элементарная медь легко окисляется по уравнению (2) в присутствии пиридина [8]. Следует отметить, что комплексы CuX_2 с кислородсодержащими лигандами ($\text{X} = \text{асас}, \text{CH}_3\text{CO}_2, \text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2, \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2$) не проявляют каталитической активности в реакции окислительного алкоголиза фосфида цинка, как в отсутствие, так и в присутствии полимера. Очевидно, объемные ацетилацетонат- и карбоксилат-лиганды препятствуют координации Zn_3P_2 к Cu(II) -иону и значительно труднее замещаются полимером.

В Табл. 2 представлены результаты испытания медных катализаторов на неорганических носителях в реакции окислительного алкоголиза фосфида цинка. В присутствии гетерогенного катализатора $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$ за 3 час образуются эфиры **2** и **3** с общим выходом 47% (Табл. 2, опыт 1). Добавка полимера в состав катализатора в количестве одного молекулярного звена на атом меди приводит к увеличению селективности и скорости реакции. На модифицированном $\text{CuCl}_2/\text{ПГМГ}/\text{SiO}_2$ катализаторе за то же самое время селективно образуется бутилфосфит **3** с выходом 67% (Табл. 1, опыт 2). Аналогичное увеличение конверсии Zn_3P_2 и селективности реакции наблюдается и при сопоставлении каталитического воздействия $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuCl}_2/\text{ПГУ}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов (Табл. 2, опыты 3, 4).

Известно, что иммобилизованные на полигалактуронане комплексы Cu(II) , закрепленные на оксиде алюминия, проявляют достаточно высокую активность и в других окислительных процессах. Так, реакция окисления циклогексана

пероксидом водорода в мягких условиях ускоряется приблизительно на порядок в присутствии катализатора $\text{CuCl}_2/\text{ПГУ}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [9, 10]. Электронно-микроскопическое исследование показало, что введение Cu(II) в макромолекулу полигалактуронана, характеризующегося объемной рыхлой глобулярной структурой, приводит к появлению структур капельного типа размером 10 нм [10].

Из сравнения испытанных нами полимер-медных катализаторов на неорганических носителях (Табл. 2, опыты 4-7) видно, что полигалактуронан и поливинилпирролидон обладают более сильными модифицирующими свойствами, чем полигексаметиленгуанидин-хлорид или полиэтиленгликоль. Свежеприготовленный катализатор характеризуется большей каталитической активностью (Табл. 5, сравнить опыты 5 и 8). Катализатор $\text{CuCl}_2/\text{поли-2-винилпиридин}/\text{MgO}$ обеспечивает селективное образование **3** с умеренной скоростью (Табл. 2, опыт 9). Учитывая разное количество взятых в реакцию хлоридов и бромидов меди (II), закрепленных на модифицированном поли-2-метил-5-винилпиридином Siral 40%, можно сделать вывод, что они обладают приблизительно одинаковой каталитической активностью (Табл. 5, опыты 10, 11). Это свидетельствует о полном замещении галид-ионов полимером и образовании в обоих случаях катализатора $\text{Cu(II)}/\text{ПМВП}/\text{Sir40}$. Результаты электронно-микроскопических исследований показали, что при нанесении меди на оксид цинка, модифицированный поливинилпирролидоном, на плотных кристаллах ZnO с прямоугольной огранкой формируются скопления полупрозрачных агрегатов округлой формы, составленные из частиц размером 5 нм (Рис. 3).

В присутствии таких катализаторов процесс окислительного P-O сочетания Zn_3P_2 и спирта протекает через те же ключевые реакции (1, 2), с тем отличием, что с фосфидом цинка взаимодействуют полимер-медные комплексы, закрепленные на неорганических носителях. Из сопоставления различных катализаторов, представлен-

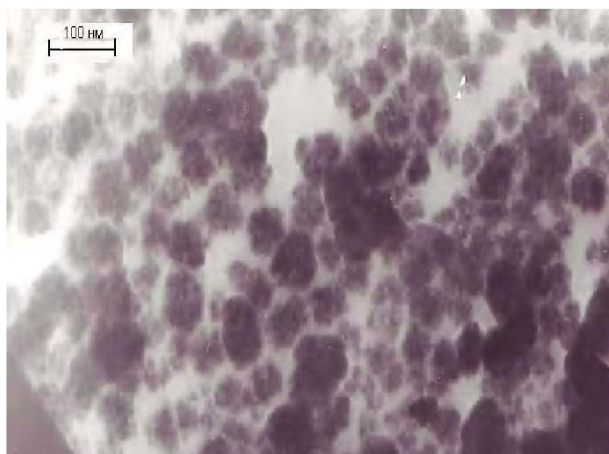


Рис. 3. Электронная микрофотография Cu(II)/ПВПД/ZnO катализатора

лимер-медные системы, показавшие себя активными катализаторами реакции окислительного P-O сочетания фосфида цинка со спиртом с образованием алкилфосфита и диалкилфосфита. Показано, что при использовании полимер-медных катализаторов, закрепленных на неорганических носителях, селективно образуется алкилфосфит. Найдено, что оптимальные условия реакции в присутствии каталитических систем на основе Cu(II) близки к условиям на Cu(0)- и Cu(I)-катализаторах и равны: Cu(II)/Zn₃P₂ – 0,7÷3; CCl₄ – 20 об.%; Py – 10 об.%; ROH – 50 об.%; PhMe – 20 об.%. Установлено, что каталитический процесс окислительного алкоксилирования Zn₃P₂ протекает через ключевые реакции восстановления полимер-медных комплексов фосфидом цинка до Cu(0) с образованием фосфорорганического продукта и окисления Cu(0) тетрахлорметаном до Cu(II) комплексов.

ных в Табл. 2, видно, что наибольшей каталитической активностью в реакции окислительного алкоксилирования Zn₃P₂ характеризуются CuCl₂/ПГМГ/SiO₂, CuCl₂/ПГУ/Al₂O₃, CuCl₂/ПВПД/ZnO и CuCl₂/ПГМГ/SiO₂. Эти катализаторы обеспечивают также селективное образование алкилфосфита, используемого в последнее время для синтеза нуклеиновых кислот и других сложных природных фосфатов [11]. Преимуществом синтезированных нами полимер-модифицированных медных катализаторов на неорганических носителях по сравнению с полимер-медными катализаторами, представленными в Табл. 1, является в 3-4 раза меньшее содержание меди.

Таким образом, из галидов меди Cu(II) и полимеров нами синтезированы наноразмерные полимер-медные системы,

ЛИТЕРАТУРА

1. Дорфман Я. А., Петрова Т. В., Сагандыкова Р. Р., Ибраимова Ж. У., Левина Л. В. // Ж. общ. хим. 1989. Т. 59. С. 1452.
2. Дорфман Я. А., Петрова Т. В., Савельева Л. Д., Ибраимова Ж. У., Сагандыкова Р. Р. // Кин. кат. 1990. Т. 31. С. 480.
3. Дорфман Я. А., Петрова Т. В., Сагандыкова Р. Р., Дорошкевич Д. М. // Ж. общ. хим. 1992. Т. 62. С. 2026.
4. 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.
5. Жармагамбетова А. К., Тастанова Л. К., Заманбекова А., Селенова Б. С. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2007, № 2. С. 84.
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 1. «Окислительный алкоксилирование фосфида цинка в присутствии нанокатализаторов на основе элементной меди».
7. 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 2. «Окислительное алкоксилирование фосфида цинка в присутствии нанокатализаторов на основе галидов Cu(I)».
8. Летуций Я. А., Лаврентьев И. П., Хидекель М. Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. Т. 6. С. 1399.
9. Токтабаева Ф. М., Жармагамбетова А. К., Мухамеджанова С. Г., Джумекеева А. И. // Тезисы докл. II междунаучно-практ. конф. «Теоретическая и экспериментальная химия». Караганда, 2004. С. 228.
10. Токтабаева Ф. М., Жармагамбетова А. К., Мухамеджанова С. Г., Джумекеева А. И., Молдабеков А. К. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2005, № 3. С. 78.
11. Нифантьев Э. Е. // Соросовский образовательный журнал. 1996, № 7. С. 39.

Резюме

Cu(II) галидтері мен полимерлерден синтезделген наноөлшемді катализаторлар тетрахлорметанның спирт-пиридинді ерітінділерінде мырыш фосфидінің тотықтырғыш алкоксилирование реакциясында сыналды. Реакцияның негізгі өнімдері ретінде фосфорлы қышқылдың эфирлері болатыны табылды. Каталитикалық процесс төмендегідей түйінді реакциялар арқылы жүреді: мыс-полимер комплексінің мырыш фосфидімен Cu(0)-ге фосфорорганикалық қосылыстар түзе тотықсыздануы және Cu(0)-дін тетрахлорметанмен Cu(II)-ге дейін тотығуы.

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

Получена: 08.01.2008 г.