

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-

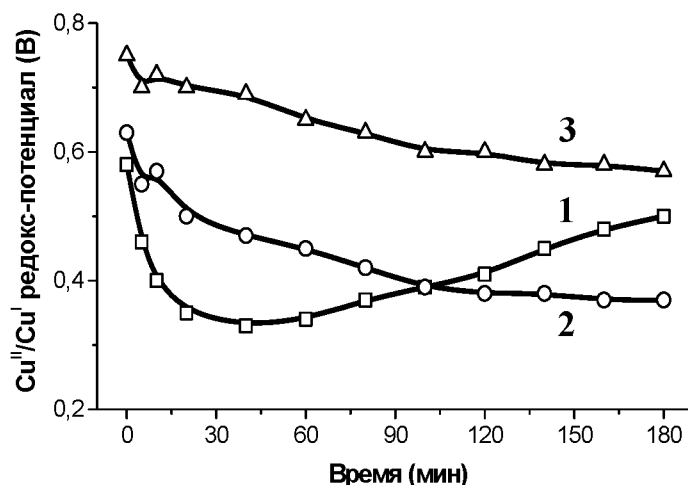
Таблица 1. Окислительный алкоголиз Zn_3P_2 в присутствии галидов $Cu(II)$ и полимеров

№ 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:

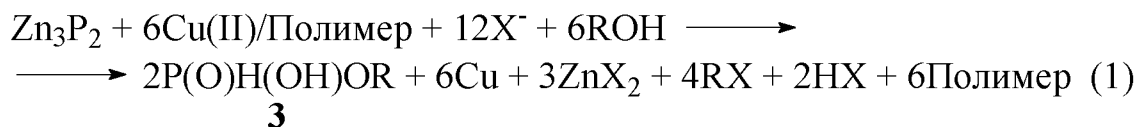
Таблица 2. Окислительный алкоголиз Zn_3P_2 в присутствии медных и полимер-медных катализаторов на неорганических носителях

№ 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 ^b	$\text{CuCl}_2/\text{ПЭГ}/\text{ZnO}$ 0,2	4	45	27	18
8 ^b	$\text{CuCl}_2/\text{ПВПД}/\text{ZnO}$ 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.

^b Два молекулярных звена ПЭГ на атом меди; ^b 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-

