

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*

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АЛКОГОЛИЗ ФОСФИДА ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТНОЙ МЕДИ. Сообщение 1.

Наноразмерные катализаторы, синтезированные из элементной меди 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 окисления меди тетрахлорметаном до дихлорида меди, его иммобилизации на полимере и восстановления полимер-медного комплекса фосфидом цинка с образованием фосфорорганического продукта.

Фосфид цинка, производимый в промышленном масштабе путем взаимодействия цинковой пыли с красным фосфором в вакууме при 500°C, является относительно дешевым, безвредным, пожаро- и взрывобезопасным веществом – потенциальным стартовым материалом для синтеза фосфорорганических соединений. Однако в отличие от фосфидов щелочных и щелочноземельных металлов малополярная молекула Zn_3P_2 характеризуется низкой реакционной способностью и не используется в органических синтезах. Фосфид цинка больше известен как исходное вещество для получения фосфина в реакциях кислотного гидролиза, на чем основано использование Zn_3P_2 для борьбы с грызунами. Первым примером окислительной функционализации фосфида цинка является его разложение в спиртовом растворе $CuCl_2$ с образованием эфиров фосфорной и фосфористой кислот [1-3]. При проведении реакции в аэробных условиях роль окислителя фосфида меди выполняет кислород, а в анаэробных – дихлорид меди. Ключевыми стадиями этого процесса являются реакции кислотной активации поверхности Zn_3P_2 с образованием водородфосфида цинка $Zn_2H_2P_2$, восстановления хлороспиртовых комплексов $Cu(II)$ до $Cu(I)$ водородфосфидом цинка с образованием фосфорорганических продуктов и окисления $Cu(I)$ до $Cu(II)$ кислородом.

Поиск новых катализаторов и окислителей для проведения реакции окислительного алкоксирования Zn_3P_2 представляет большой интерес для развития малоизученной органической химии фосфидов переходных металлов и разра-

ботки синтеза ценных фосфорорганических соединений из доступного и безвредного сырья. Недавно нами найдено, что тетрахлорметан (CCl_4) способен окислять фосфид цинка без кислотной активации его поверхности, что было необходимо в случае ранее применяемых окислителей. Установлено, что наноразмерные катализаторы на основе элементной меди и ее производных эффективно ускоряют реакцию окисления Zn_3P_2 тетрахлорметаном в спиртово-пиридиновых растворах с образованием эфиров фосфористой кислоты. Целью настоящей работы является исследование наноразмерных катализаторов, приготовленных из медного порошка, и определение их влияния на скорость и селективность реакции окислительного алкоголиза фосфида цинка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления нанокатализаторов из элементной меди использовали неорганический носитель ZnO и различные полимеры-модификаторы – поливинилпирролидон (ПВПД), полигалактуронан (ПГУ), полиэтиленгликоль (ПЭГ) и полигексаметиленгуанидин-хлорид (ПГМГ). Эти синтетические полимеры имеют N-замещенные амидные, спиртовые и другие группы, необходимые для предохранения частиц катализатора от агрегации и стабилизации наноразмерных частиц [4]. Элементную медь использовали в виде готового медного порошка или свежеприготовленного образца, полученного после восстановления водного раствора $CuCl_2$ гидразином с последующей промывкой и осушкой темно-коричневого осадка.

При приготовлении катализаторов, закрепленных на полимер-модифицированном оксиде цинка, рассчитывали навеску CuCl_2 , необходимую для получения 10%-ного по меди катализатора, а количество полимера брали из расчета 1 повторяющееся молекулярное звено на 1 атом меди. В водную суспензию ZnO при постоянном перемешивании добавляли раствор полимера, а через 2 час вводили раствор CuCl_2 . Образовавшийся через 3 час бесцветный раствор с голубым осадком барботировали аргоном и добавляли концентрированный водный раствор гидразина. Смесь перемешивали еще 3 час до полного восстановления связанного Cu(II) в Cu(0) и изменения цвета осадка на коричневый. Полученный катализатор выдерживали в маточном растворе не менее 2 час в атмосфере аргона. Коричневый осадок промывали 10-кратным объемом воды, сушили в токе аргона и хранили в герметичном бюксе при комнатной температуре.

Комплексы меди изучали методом ЭПР-спектроскопии на приборе JESMESR JEOL. Образцы синтезированных катализаторов исследовали при помощи электронного микроскопа ЭМ-125К в виде суспензий методом съемки на просвет с применением микродифракции. Гранулометрический состав и поверхность фосфида цинка определяли счетчиком Коултера. В образце Zn_3P_2 преобладали частицы диаметром 13,7 мкм. Удельная поверхность Zn_3P_2 составляла 962 $\text{см}^2/\text{г}$. Методом эмиссионного спектрального анализа показали, что использованный для опытов фосфид цинка, содержащий примеси Si (< 1%) и Mg , Ca , Cu (все < 0,1%), достаточно чистый для проводимых исследований. Предварительную осушку *n*-бутанола, тетрахлорметана, пиридина (Py) и толуола (PhMe) проводили по общепринятым методикам [5]. Аргон осушали, пропуская через хлорид кальция.

Каталитический процесс окислительного алкоголиза Zn_3P_2 изучали потенциметрическим и хроматографическим методами в интенсивно встряхиваемом реакторе, снабженном потенциметрическим устройством и соединенном с бюреткой, заполненной аргоном. Постоянную температуру в реакторе и бюретке поддерживали при помощи термостата. Потенциал каталитического раствора измеряли при помощи устройства, состоящего из платинового и каломель-

ного электродов со шлифом в качестве электролитического ключа. В реактор заливали *n*- BuOH , CCl_4 и Py , добавляли катализатор, продували раствор аргоном, а затем вводили навеску фосфида цинка. Общий объем раствора в реакторе составлял 10 мл. В ходе опыта измеряли потенциал реакционного раствора на текущий момент времени и отбирали пробы раствора на хроматографический анализ продуктов. Количественный анализ фосфорорганических продуктов по отношению к стандартным образцам осуществляли на газовых хроматографах с пламенно-ионизационными детекторами: Chrompack 9002 с капиллярной колонкой CP SIL 19CB длиной 25 м, диаметром 0,25 мм и модель 3700 с набивной колонкой длиной 3 м, заполненной фазой 5% Apiezon-L на Chromaton-N-AW-DMCS.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что медный порошок ускоряет реакцию окислительного алкоксилирования фосфида цинка в смешанном растворе, содержащем бутанол, пиридин, тетрахлорметан и толуол. Последний не участвует в процессе, но вводится в реакционный раствор для предотвращения возможного загустевания раствора. В зависимости от условий реакции образуются от одного до четырех эфиров различных кислот фосфора: трибутилфосфит P(OBu)_3 **1**, дибутилфосфит P(O)H(OBu)_2 **2**, бутилфосфит P(O)H(OH)OBu **3** и трибутилфосфат P(O)(OBu)_3 **4** (Табл. 1). В отсутствие медного порошка реакция идет очень медленно, за 4 час образуется лишь 16% бутилфосфита **3** (Табл. 1, опыт 1). При добавке меди в тот же раствор при отношении $\text{Cu}/\text{Zn}_3\text{P}_2$, равном 2,9, за то же время получили дибутилфосфит **2** (22%), бутилфосфит **3** (50%) и следовое количество трибутилфосфата **4** (Табл. 1, опыт 2). Суммарный выход фосфорорганических соединений ($\eta\Sigma$) в присутствии медного катализатора составляет 74%, скорость реакции возрастает приблизительно в 5 раз. Анализ газовой фазы над реакционным раствором показывает присутствие хлороформа – продукта восстановления тетрахлорметана. Увеличение концентрации пиридина вдвое приводит к еще большему ускорению реакции и достижению суммарного выхода фосфорорганических продуктов, равного 82%, уже за 3 час (Табл. 1, опыт 3). Пиридин является необходимым компонентом реакционного раствора, по-

Таблица 1. Окислительный алкоголиз Zn_3P_2 в присутствии медного порошка

№оп.	BuOH (об.%)	CCl_4 (об.%)	Pу (об.%)	Время (час)	$\eta\Sigma$ (%)	1 ^a (%)	2 ^a (%)	3 ^a (%)	4 ^a (%)
1 ^б	50	20	10	4	16	-	-	16	-
2	50	20	10	4	74	-	22	50	2
3	40	20	20	3	82	11	20	38	13
4	50	30	-	4	27	-	-	24	3
5	40	30	10	4	100	-	11	81	8
6 ^в	40	30	10	4	27	-	9	15	3
7 ^г	40	30	10	4	100	2	13	52	33
8 ^г	40	25	15	4	89	5	14	44	26
9 ^г	40	20	20	4	82	11	20	38	13

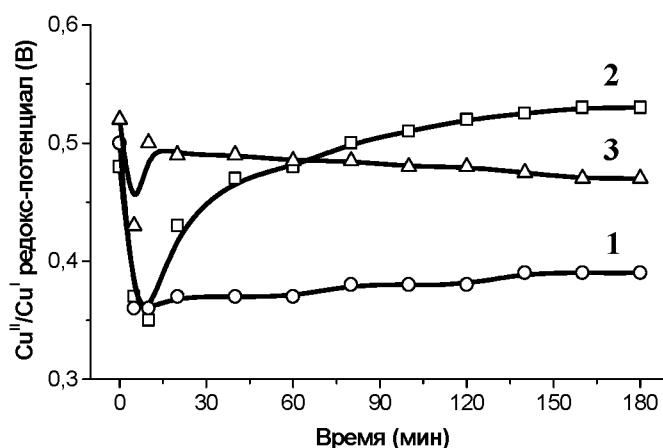
Условия реакции: Тoluол 20 об.%; Cu 0,07 г, 1,1 мг-атом; Zn_3P_2 0,1 г, 0,38 ммоль; 60°C; аргон. ^a 1 – трибутилфосфит, 2 – дибутилфосфит, 3 – бутилфосфит, 4 – трибутилфосфат. ^б без катализатора; ^в при 50°C; ^г при 70°C.

сколькo он способствует диссоциации спирта и регенерации катализатора. В отсутствие пиридина суммарный выход продуктов реакции резко падает (Табл. 1, опыт 4). При увеличении содержания тетрахлорметана в каталитическом растворе до 30 об.% (3 мл) достигается полная конверсия навески Zn_3P_2 в фосфорорганические соединения (Табл. 1, опыт 5).

Скорость каталитической реакции окислительного алкоксилирования Zn_3P_2 падает приблизительно втрое при снижении температуры с 60 до 50°C (Табл. 1, опыты 5 и 6). Увеличение температуры опыта до 70°C при различных составах реакционного раствора не приводит к суще-

ственному увеличению скорости реакции (Табл. 1, опыты 7-9).

Полученные зависимости значения редокс-потенциала реакционного раствора от времени позволили сделать заключение о ключевых стадиях каталитического процесса окислительного алкоксилирования фосфида цинка. Первоначально бесцветный смешанный раствор, содержащий тетрахлорметан, пиридин, *n*-бутанол и толуол, после введения красного порошка меди быстро приобретает голубой цвет и редокс-потенциал, определяемый парой Cu(II)/Cu(I) и равный 0,48-0,50 В (Рис. 1, кривые 1, 2). Навязывание потенциала платиновой проволоке свидетельствует о



Условия реакции: Пиридин 10 об.%; Тoluол 20 об.%; Cu(0) 0,07 г, 1,1 ммоль; Zn_3P_2 0,1 г, 0,38 ммоль; 60°C; атмосфера аргона.

№ кривой	BuOH (об.%)	CCl_4 (об.%)	ПВПД г (мол. звено)
1	60	10	-
2	50	20	-
3	50	20	0,12 (1)

Рис. 1. Потенциометрические кривые окислительного алкоголиза фосфида цинка в присутствии медного порошка

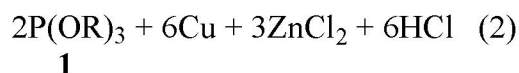
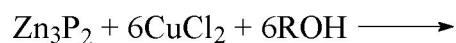
быстром окислении Cu тетрахлорметаном до Cu(II) ионов. Известно, что в присутствии аминов (BuNH_2 , Py) элементная медь и соли меди(I) окисляются тетрахлорметаном до дихлорида меди [6]. После добавления навески фосфида цинка редокс-потенциал каталитического раствора в течение 5-10 мин смещается в катодную область, а затем постепенно возвращается в анодную сторону. При высокой концентрации CCl_4 финальная величина редокс-потенциала каталитического раствора выше его начального значения (Рис. 1, кривая 2), что свидетельствует о повышении концентрации соединений Cu(II) в растворе.

В ходе опыта раствор постепенно зеленеет, черный осадок Zn_3P_2 исчезает, и по завершении реакции остаются темно-зеленые растворы с голубыми осадками. Установлено, что эти осадки имеют ЭПР-сигналы, характерные для поликристаллических образцов, содержащих ионы Cu(II) в случае анизотропии g-фактора при аксиальной симметрии внутреннего молекулярного поля. g-Факторы ЭПР-спектров составляли $g_1 = 2,049$ и $g_2 = 2,198$. Схожие ЭПР-спектры имеют многие комплексные соединения Cu(II) с органическими лигандами. Учитывая состав реакционного раствора, можно сделать заключение, что образуются комплексы Cu(II) с пиридином.

По данным электронно-микроскопических исследований готовый порошок меди состоит из крупных агрегатов из плотных частиц размером от 100 до 1000 нм. В процессе окисления элементной меди в спиртово-пиридиновом растворе тетрахлорметана наблюдается переход от

крупных агрегатов меди к образованию двух фаз, состоящих из скопления полупрозрачных частиц пластинчатого типа удлиненной формы, достигающих в поперечнике 30-100 нм (Рис. 2а), и скопления полупрозрачных округлых частиц размером 5-10 нм (Рис. 2б).

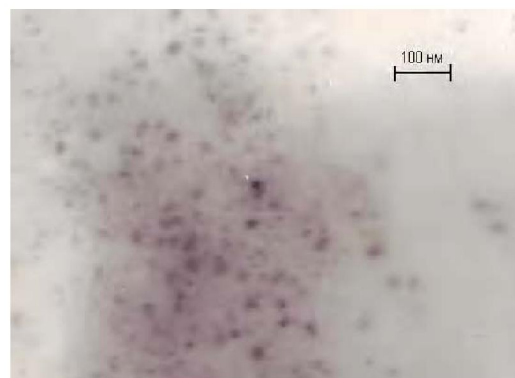
Очевидно, первая фаза представляет собой частично окисленную медь, вторая – пиридиновые комплексы Cu(II). На основании данных редокс-потенциометрии и ЭПР-спектроскопии сделан вывод о том, что истинные катализаторы реакции окислительного алкоголиза Zn_3P_2 – комплексы Cu(II) – формируются *in situ* путем окисления металлической меди тетрахлорметаном (1). Как было установлено ранее, комплексы Cu(II) являются ответственными за окисление фосфида цинка до фосфорорганических соединений [1-3]. Исходя из данных хроматографического анализа продуктов, мы полагаем, что при взаимодействии Zn_3P_2 с CuCl_2 в спирте образуется триалкилфосфит 1 (2).



По данным табл. 1 эфир 1 образуется с малым выходом или отсутствует в продуктах реакции. Это объясняется тем, что в зависимости от условий реакции триалкилфосфит 1 частично

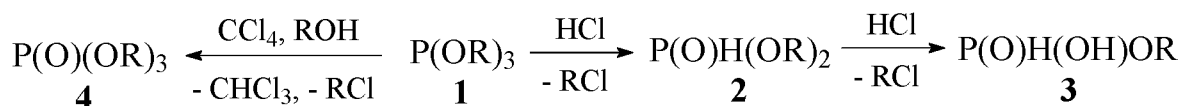


(a)



(б)

Рис. 2. Электронная микрофотография фаз, образующихся при окислении медного порошка

Рис. 3. Схема формирования продуктов реакции **2**, **3**, **4** из триалкилфосфита **1**

или нацело превращается в другие продукты при взаимодействии с компонентами реакционного раствора (Рис. 3).

Под действием образующейся кислоты триалкилфосфит **1** подвергается быстрому двухступенчатому ацидололизу с образованием диалкилфосфита **2** и алкилфосфита **3** [7, 8]. При взаимодействии с тетрахлорметаном происходит окисление **1** до триалкилфосфата **4** [9, 10].

С целью проверки возможности формирования полимер-медного комплекса в каталитическую систему добавляли полимеры ПВПД и ПГУ в количестве одного молекулярного звена по отношению к меди (Табл. 2). Известно, что поливинилпирролидон характеризуется ярко выраженной склонностью к комплексообразованию и хорошими адгезионными свойствами, а полигалактуронан, являющийся линейным гетерополисахаридом, обладает высокой адсорбционной способностью по отношению к ионам многих металлов [4]. Установлено, что при добавлении ПВПД-40000 в каталитический раствор конверсия Zn_3P_2 возрастает незначительно, но увеличивается селективность реакции. Если в отсутствие полимера формируются три продукта **2**, **3** и **4** (Табл. 2,

опыт 1, это повтор опыта 2 из Табл. 1), то при введении ПВПД-40000 единственным продуктом реакции является бутилфосфит **3** с выходом 83% (Табл. 2, опыт 2).

В конце опытов с добавкой полимеров в реакторе остаются зеленые растворы с голубыми осадками. Редокс-потенциал каталитического раствора в присутствии полимера отличается постепенным смещением в катодную область в ходе реакции (Рис. 1, кривая 3). Очевидно, снижение концентрации Cu(II) -ионов в окислительной среде происходит за счет их иммобилизации на полимере и образования в растворе полимер-медного катализатора Cu(II)/ПВПД . Это предположение было подтверждено данными электронной микроскопии голубого осадка, свидетельствующими о том, что он состоит из плотного агрегата частиц, по краю которого наблюдаются полимерные пленки с частицами размером от 10 до 30 нм (Рис. 4).

Активность образующегося полимер-медного катализатора определяется природой полимера. В отличие от ПВПД-40000, добавка поливинилпирролидона с меньшим молекулярным весом (ПВПД-24000) практически не влияет на

Таблица 2. Окислительный алкоголиз Zn_3P_2 в присутствии медного порошка и полимеров

№оп.	Катализатор г (мг-атом)	Полимер (г)	Время (час)	η_{Σ} (%)	2 ^a (%)	3 ^a (%)	4 ^a (%)
1	Cu	0,07 (1,1)	-	4	74	22	502
2	Cu	0,07 (1,1)	ПВПД-40000 0,12	4	83	-	83-
3	Cu	0,07 (1,1)	ПВПД-24000 0,12	4	72	39	33-
4	Cu	0,07 (1,1)	ПГУ-20000 0,21	4	100	10	90-
5 ^б	Cu ^{свеж.}	0,07 (1,1)	-	2	100	54	46-
6 ^б	Cu ^{свеж.}	0,07 (1,1)	ПВПД-40000 0,12	2	100	58	42-
7 ^б	Cu ^{свеж.}	0,03 (0,5)	-	3	86	48	344
8 ^б	Cu ^{свеж.}	0,03 (0,5)	ПВПД-40000 0,05	3	100	65	35-
9	Cu/ПВПД/ZnO	0,2	-	4	93	-	93-
10 ^б	Cu/ПЭГ/ZnO	0,2	-	4	88	-	88-
11	Cu/ПГМГ/ZnO	0,2	-	4	80	22	58-

Условия реакции: CuOH 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 Выход продуктов определен методом газовой хроматографии: **2** – дибутилфосфит,

3 – бутилфосфит, **4** – трибутилфосфат.

^б Медь свежеприготовленная; ^б два молекулярных звена ПЭГ на атом меди.



Рис. 4. Электронная микрофотография Cu(II)/ПВПД катализатора, полученного из медного порошка

скорость и селективность процесса окислительного алкоксилирования Zn_3P_2 (Табл. 2, опыт 3). При введении полигалактуронана за 4 час достигается полная конверсия фосфида цинка, образуются дибутилфосфит **2** и бутилфосфит **3** с выходами 10 и 90% соответственно (Табл. 2, опыт 4).

Свежеприготовленная медь отличается значительно большей каталитической активностью по сравнению с готовым медным порошком. Она обеспечивает полную конверсию Zn_3P_2 за вдвое меньшее время реакции, как в отсутствие, так и в присутствии полимера (Табл. 2, опыты 5, 6). Повышенная активность объясняется увеличенной дисперсностью меди, полученной восстановлением раствора $CuCl_2$ гидразином. По результатам электронной микроскопии образец свежеприготовленной меди представляет собой плотное скопление дисперсных частиц размером 5-10 нм.

Модифицирующее влияние ПВПД становится более заметным при снижении отношения Cu/Zn_3P_2 до значения 1,2 (Табл. 2, опыты 7, 8). При этом условии суммарный выход фосфорорганических соединений, равный в отсутствие полимера 86%, возрастает до 100% (Табл. 2, опыт 8). Достаточно высокой активностью характеризуются 10%-ные медные катализаторы, закрепленные на оксид цинка, модифицированный поливинилпирролидоном, полиэтиленгликолем или полигексаметиленгуанидин-хлоридом (Табл. 2, опыты 9-11). В присутствии катализаторов, включающих в свой состав ПВПД-40000 и ПЭГ-20000М, процесс окислительного алкоксилирования Zn_3P_2 проходит селективно с формированием бутилфосфита **3** с выходом 93 и 88%, соответственно

(Табл. 2, опыты 9, 10). Необходимо отметить, что благодаря нанесению на ZnO и иммобилизации на полимер активность катализатора остается высокой, несмотря на уменьшение в 1,5-3,5 раза количества содержащейся меди по сравнению с предыдущими опытами 1-8. В присутствии полимер-медных комплексов процесс окислительного алкоксилирования Zn_3P_2 протекает через такие же ключевые реакции (1, 2), с тем отличием, что с фосфидом цинка взаимодействуют иммобилизованные на полимере ионы окисленной меди.

В этой работе нами впервые применен нанокаталитический подход для промотирования окислительной функционализации инертного фосфида цинка с образованием эфиров фосфористой кислоты. Показано, что при окислении элементной меди в спиртово-пиридиновом растворе тетрахлорметана и при иммобилизации образующихся ионов меди (II) на синтетических полимерах формируются наноразмерные (5-10 нм) частицы катализаторов, которые обеспечивают повышение селективности и увеличение скорости реакции окислительного алкоксилирования Zn_3P_2 при меньшем содержании меди. Найдены оптимальные условия реакции в присутствии наноразмерных каталитических систем на основе соединений элементной меди: 60°C; инертная атмосфера; $Cu/Zn_3P_2 = 0,8\div 3$; $CCl_4 = 10\div 30$ об.%; $Pu = 10\div 15$ об.%; $ROH = 40\div 50$ об.%; $PhMe = 10\div 20$ об.%. Установлено, что процесс окислительного алкоксилирования фосфида цинка в присутствии катализаторов на основе $Cu(0)$ и полимеров протекает через ключевые реакции окисления $Cu(0)$ тетрахлорметаном до $Cu(II)$ -ионов, их иммобилизации на полимере и восстановления полимер-медных комплексов фосфидом цинка с образованием фосфорорганических продуктов.

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. Бектуров Е. А., Кудайбергенов С. Катализ полимера. Алма-ата: Наука, 1988. 182 с.
5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1979. 541 с.
6. Летучий Я. А., Лаврентьев И. П., Хидекель М. Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. Т. 6. С. 1399.

7. *Fakhraian H., Mirzaei A.* // *Org. Proc. Res. Develop.* 2004. V. 8. P. 401.

8. *Каслина Н. А., Криницкая Л. В., Кесених А. В., Балашова Т. В., Решетников Ю. П.* // *Ж. общ. хим.* 1992. Т. 62. С. 1531.

9. *Леманн Г.-А.* // *Химия и применение фосфорорганических соединений: Тез. докл. юбилейной 6 конф.* 1977. Киев: Наукова думка, 1981. С. 194.

10. *Riesel L.* // *Z. Chem.* 1979. В. 19. S. 161.

Резюме

Тетрахлорметанның спирт-пиридинді ерітінділерінде жүретін мырыш фосфидінің тотықтырғыш алкоголиз реак-

циясында элементті мыс және полимерлерден синтезделген наноөлшемді катализаторлар сыналды. Реакцияның негізгі өнімдері ретінде фосфорлы қышқылдың эфирлері болатыны табылды. Каталитикалық процестің төмендегідей түйінді реакциялар арқылы өтетіні көрсетілді: мыстың тетрачлорметанмен мыс дихлоридіне дейін тотығыуы, оның полимердегі иммобилизациясы және мыс-полимерлі комплекстің мырыш фосфидімен фосфорорганикалық өнім түзу арқылы тотықсыздануы.

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

Поступила 08.01.2008 г.