

УДК 541.128.12:547.241

Р. Р. АБДРЕИМОВА, Ф. Х. ФАИЗОВА

## ОКИСЛЕНИЕ БЕЛОГО ФОСФОРА КИСЛОРОДОМ В РАСТВОРЕ АЦИДОКОМПЛЕКСОВ $\text{Cu(II)}$ В МЕТАНОЛЕ ПОД ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ КОНТРОЛЕМ

*Посвящается памяти профессора Я. А. Дорфмана (1938-1996)*

Исследована кинетика накопления фосфорорганических продуктов в реакции окисления белого фосфора кислородом в растворах ацидокомплексов меди (II) в метаноле. Разработаны способы направления реакции в сторону формирования P(III) или P(V) эфиров под потенциометрическим контролем.

При изучении реакции окислительного алкоксилирования белого фосфора ( $\text{P}_4$ ) в кислородной атмосфере в присутствии катализатора  $\text{CuCl}_2$  установлено, что метанол является наиболее активным субстратом среди других алифатических спиртов [1, 2]. Другие комплексы  $\text{Cu(II)}$  до настоящего времени не были применены для катализа взаимодействия  $\text{P}_4$  с метанолом, хотя теоретическое моделирование этой реакции показало возможность их использования [3, 4]. Полуэмпирический метод полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ППДП) был использован нами для расчета квантовохимических параметров ряда промежуточных комплексов  $\text{Cu(II)}$  с общей формулой  $[\text{CuX}_n(\eta^1\text{-P}_4)(\text{CH}_3\text{OH})_{4-n}]$  ( $X = \text{Cl, Br, OH; L = H}_2\text{O, CH}_3\text{OH, NH}_3$ ;  $n \leq 4$ ),  $[\text{CuX}_m(\eta^2\text{-P}_4)(\text{CH}_3\text{OH})_{3-m}]$  и  $[\text{CuX}_m(\eta^2\text{-P}_4)(\text{CH}_3\text{O})_{3-m}]$  ( $m \leq 3$ ), образующихся в ходе реакции окислительного P-O сочетания  $\text{P}_4$  с  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Показано, что независимо от природы лигандов X и L в координационной сфере  $\text{Cu(II)}$  происходит активация молекул  $\text{P}_4$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$ , разрыв P-P и O-H и образование P-O связей [3, 4]. Целью настоящей работы является испытание сульфата, бромида и карбоксилатов  $\text{Cu(II)}$  в качестве катализаторов реакции окислительного P-O сочетания  $\text{P}_4$  с метанолом, изучение кинетики накопления фосфорорганических продуктов и разработка способов направления каталитической реакции в сторону формирования эфиров фосфористой или фосфорной кислоты.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предварительную осушку метанола, бензола и пиридина проводили общепринятыми методами [5]. Кислород осушали, пропуская через

хлорид кальция. Катализаторы  $[\text{CuSO}_4, \text{CuCl}_2, \text{CuBr}_2, \text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2, \text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_2, \text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2)_2]$  выдерживали в сушильном шкафу при 80-100°C до достижения постоянного веса. Белый фосфор отрезали и взвешивали под водой, промывали в двух склянках с этанолом и бензолом при комнатной температуре, а затем растворяли в осушенном бензоле при 45°C. Концентрацию  $\text{P}_4$  в полученном растворе определяли методом иодометрического титрования.

Реакцию окислительного алкоксилирования  $\text{P}_4$  изучали волюмометрическим и потенциометрическим методами в замкнутой изотермической установке, состоящей из интенсивно встряхиваемого реактора, снабженного потенциометрическим устройством и соединенного с газометрической бюреткой с кислородом. Потенциал каталитического раствора измеряли при помощи устройства, состоящего из платинового и каломельного электродов со шлифом в качестве электролитического ключа. Опыты проводили следующим образом. В реактор заливали метанол, пиридин и добавляли навеску катализатора. После перемешивания раствора и продувки реактора кислородом вливали раствор  $\text{P}_4$  из закрытой капельной воронки через трубку, достигающую дна реактора. Общий объем раствора в реакторе составлял 10-15 мл. В ходе опыта измеряли количество поглощенного  $\text{O}_2$  и редокс-потенциал каталитического раствора на текущий момент времени. Количественный анализ фосфорорганических продуктов осуществляли на хроматографе Chrompack 9002 с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой CP SIL 5CB 10м  $\varnothing$  0,25 мм. Для удаления из каталитического раствора парамагнитного катализатора  $\text{CuCl}_2$

Таблица 1. Окисление P<sub>4</sub> кислородом в растворах ацидокомплексов Cu(II) в метаноле

№ оп.	Катализатор г (ммоль)		P <sub>4</sub> (ммоль)	Бензол(мл)	Время(мин)	O <sub>2</sub> P <sub>4</sub>	1 <sup>a</sup> (%)	2 <sup>a</sup> (%)
1 <sup>b</sup>	CuCl <sub>2</sub>	0,3 (2,2)	0,22	2	60	-	23,4	18,2
2	CuCl <sub>2</sub>	0,27 (2)	0,22 x 2	4	110	4,3	-	66,2
3 <sup>b</sup>	CuCl <sub>2</sub>	0,22 (1,6)	0,27	4	80	4,7	-	79,3
4 <sup>r</sup>	CuCl <sub>2</sub>	0,27 (2)	0,24	2	50	4,8	-	83,8
5	CuBr <sub>2</sub>	0,23 (1)	0,11 x 2	2	80	4,5	-	69,5
6	CuSO <sub>4</sub>	0,16 (1)	0,11 x 2	2	120	3,9	-	48,0
7	Cu(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,18 (1)	0,11 x 2	2	45	4,2	-	52,7
8 <sup>b</sup>	Cu(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,4 (2,2)	0,22	2	60	-	26,1	10,5
9	Cu(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,48 (2)	0,11 x 2	2	65	4,0	-	51,3
10	Cu(C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,63 (1)	0,11 x 3	3	70	3,8	35,3	15,2

Условия реакции: CH<sub>3</sub>OH 9 мл; 50°C; кислородная атмосфера.

<sup>a</sup> **1** – диметилфосфит P(O)H(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, **2** – триметилфосфат P(O)(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

<sup>b</sup> инертная атмосфера (аргон); <sup>r</sup> 40°C; CH<sub>3</sub>OH 6 мл; <sup>r</sup> добавка 0,2 мл Ру.

после проведения окислительного алкоксилирования P<sub>4</sub> в раствор добавляли восстановитель Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и перемешивали полученную суспензию на магнитной мешалке в течение 3-4 час. Затем раствор декантировали и анализировали методом <sup>31</sup>P ЯМР-спектроскопии на приборе WP-80 Bruker.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как и было предсказано квантовохимическим методом, не только галиды, но и карбоксилаты и другие комплексы Cu(II) катализируют окислительное P-O сочетание P<sub>4</sub> с метанолом. Установлено, что одни и те же фосфорорганические продукты образуются при проведении этой реакции в атмосфере как кислорода, так и аргона. Так, после введения раствора P<sub>4</sub> (0,22 ммоль P<sub>4</sub> в 2 мл бензола) в зеленый раствор CuCl<sub>2</sub> в метаноле при 50°C в атмосфере аргона быстро образуется черно-коричневый осадок, который в течение часа остается неизменным. В бесцветном растворе над осадком идентифицируются диметилфосфит P(O)H(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **1** и триметилфосфат P(O)(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> **2** с выходами 23,4 и 18,2% соответственно (табл. 1, опыт 1). При проведении этой реакции в атмосфере кислорода также образуется темно-коричневый осадок, который по мере поглощения O<sub>2</sub> светлеет и становится белым. В конце реакции осадок исчезает и раствор приобретает первоначальный зеленый цвет. После введения в этот раствор второй порции P<sub>4</sub> повторяется тот же цикл изменений цвета раствора, характерный для цикла редокс-реакций Cu(II) → Cu → Cu(I) → Cu(II). За время протекания

двух каталитических циклов (110 мин) в растворе образуется 66,2% триметилфосфата **2** в расчете на суммарное количество введенного в реакцию фосфора (табл. 1, опыт 2). При снижении температуры опыта до 40°C наблюдается такое же циклическое изменение цвета каталитического раствора и селективно формируется продукт **2** с выходом 79,3% (табл. 1, опыт 3).

Небольшая добавка пиридина (0,2 мл) приводит к увеличению скорости реакции и выхода **2** (табл. 1, опыт 4). Триметилфосфат **2** селективно образуется также при окислительном алкоксилировании двух добавок P<sub>4</sub> в присутствии CuBr<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub> и Cu(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (табл. 1, опыты 5-7). Ацетат меди, как и хлорид, способен окислять P<sub>4</sub> до эфиров **1** и **2** в инертной атмосфере (табл. 1, опыт 8). Эти данные свидетельствуют о неучастии кислорода в формировании фосфорорганических продуктов. При двукратном добавлении P<sub>4</sub> в спиртовой раствор маслянокислой меди образуется P(V) эфир **2** (табл. 1, опыт 9), а после трех каталитических циклов в присутствии стеариновокислой меди – смесь P(III) и P(V) эфиров **1** и **2** (табл. 1, опыт 10).

В отсутствие ацидокомплексов Cu(II) фосфорорганические производные не формируются, наблюдается лишь густой белый дым оксидов фосфора, образующихся в результате радикально-цепного окисления P<sub>4</sub> кислородом в газовой фазе. Для предотвращения этой взрывоопасной побочной реакции поддерживали достаточно высокую концентрацию катализатора в реакционном растворе (0,1-0,2 М). Каталитические реакции окисления белого фосфора кислородом в

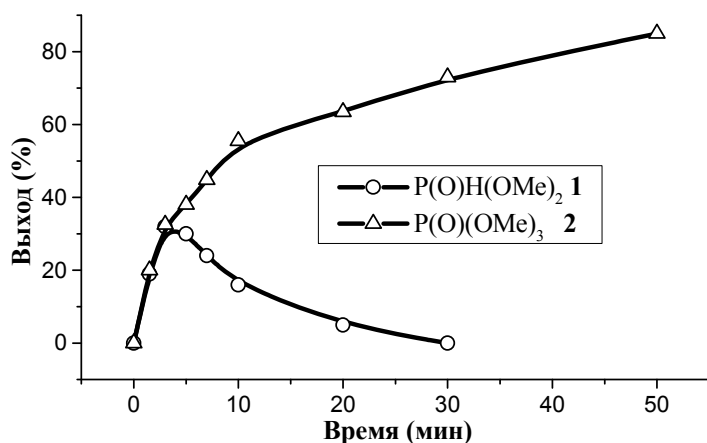
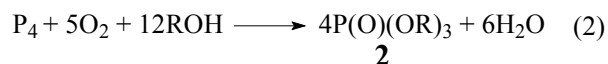
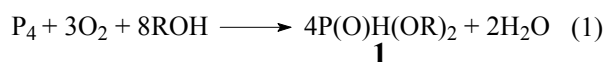


Рис. 1. Кинетика накопления продуктов каталитического окисления белого фосфора кислородом. Условия реакции: раствор (CH<sub>3</sub>OH 11,7 мл; CuCl<sub>2</sub> 0,4 г, 3 ммоль; P<sub>4</sub> 0,3 ммоль; бензол 3 мл; P<sub>4</sub> 0,36 ммоль) интенсивно перемешивается при 50°C в кислородной атмосфере

метаноле с образованием диметилфосфита **1** и триметилфосфата **2** описываются следующими стехиометрическими уравнениями:

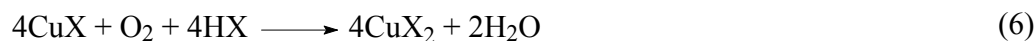
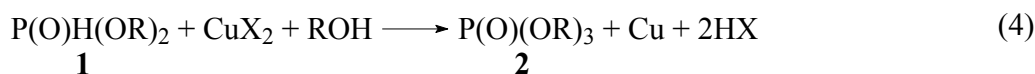
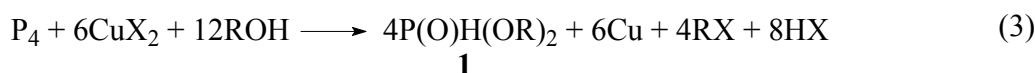


Как видно из таблицы 1, при селективном образовании триметилфосфата **2** молярное отношение количества поглощенного кислорода к количеству взятого в реакцию белого фосфора ( $O_2/P_4$ ) близко к стехиометрии реакции (2). С целью наблюдения за накоплением фосфорорганического продукта в течение реакции окислительного алкоксилирования белого фосфора опыт 4 из таблицы 1 был повторен при увеличении начального объема каталитического раствора в полтора раза и при отборе небольших проб раствора для хроматографического анализа сначала каждые 2-3 мин, а затем через 10-20 мин (рис. 1).

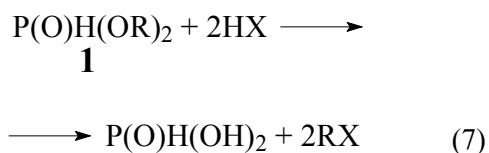
В этом случае, как и в опыте 4 (табл. 1), в конце реакции селективно образуется триметилфосфат **2**. Однако, из рисунка 1 видно также, что

промежуточным продуктом реакции является диметилфосфит **1**, выход которого проходит через максимум (31%) при 3-5 мин и достигает нуля к 30 мин. Полученные данные о кинетике накопления продуктов взаимодействия P<sub>4</sub> с метанолом и о неучастии кислорода в их формировании согласуются с ключевыми реакциями каталитического процесса окислительного алкоксилирования P<sub>4</sub> в среде высших спиртов [1, 2]. Несмотря на то, что O<sub>2</sub> является окислителем P<sub>4</sub>, в присутствии CuX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>, C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>CO<sub>2</sub>) белый фосфор с кислородом непосредственно не взаимодействует. В этой окислительно-восстановительной реакции роль переносчика электронов с молекулы P<sub>4</sub> на O<sub>2</sub> выполняет катализатор CuX<sub>2</sub>.

Диалкилфосфит **1** образуется в результате восстановления CuX<sub>2</sub> белым фосфором в спирте, сопровождающегося выделением элементарной меди (3). Известно [6], что в присутствии комплексов Cu(II) протекает дальнейшее окислительное алкоксилирование **1** до триалкилфосфата **2** (4). Образующаяся элементарная медь окисляется катализатором CuX<sub>2</sub> до CuX (5). Каталитический цикл замыкается в результате окисления CuX растворенным кислородом до CuX<sub>2</sub> (6).



В отличие от высших алифатических спиртов, при окислительном Р-О сочетании  $P_4$  с метанолом в присутствии  $CuX_2$  образуются не только органические, но и неорганические производные фосфора. Так, на ЯМР  $^{31}P$  спектре продуктов, полученных в опыте 2 (табл. 1), наблюдаются сигналы диметилфосфита  $P(O)H(OMe)_2$  **1** ( $\delta$  11,9 м.д.; д;  $^1J_{P-H} = 706$  Гц), триметилфосфата  $P(O)(OMe)_3$  **2** ( $\delta$  2,0 м.д.; с) и фосфористой кислоты  $P(O)H(OH)_2$  ( $\delta$  4,1 м.д.; д;  $^1J_{P-H} = 700$  Гц). Известно, что диметилфосфит легко подвергается двухступенчатому ацидолизу до метилфосфита  $P(O)H(OH)OMe$  и фосфористой кислоты [7]. Очевидно, часть образующегося диметилфосфита **1** претерпевает полное деалкилирование под действием кислоты, выделяющейся по реакциям (3, 4):



Из ключевых реакций процесса окислительного алкоксилирования  $P_4$  (3-6) видно, что достаточно высокая концентрация  $CuX_2$  необходима не только из соображений безопасности, но и для повышения производительности процесса. При окислении  $P_4$  до P(III) или P(V) эфиров катализатор  $CuX_2$  выполняет роль переносчика большого числа электронов, 12-ти или 20-ти, от  $P_4$  на  $O_2$ . При малой концентрации  $CuX_2$  его может не хватить на стадию окисления Cu (5) и тогда каталитический процесс остановится из-за прекращения регенерации катализатора. В отличие от  $CuX$ , элементная медь окисляется кислородом чрезвычайно медленно. Снизить молярное отношение  $CuX_2/P_4$  следует не уменьшением количества катализатора, а путем многократного введения белого фосфора в один и тот каталитический раствор. По этой методике проведены препаративные синтезы фосфорорганических соединений из  $P_4$  с использованием различных алифатических спиртов и катализаторов, продукты выделены и охарактеризованы методом ЯМР спектроскопии [8].

Недавно нами установлено, что реакция окислительного алкоксилирования  $P_4$  может быть направлена в сторону преимущественного формирования P(V) или P(III) производных путем

изменения процедуры введения белого фосфора в каталитический раствор. Для получения триметилфосфата **2** надо проводить реакцию по вышеописанной методике. При введении первой порции раствора  $P_4$  (0,26 ммоль  $P_4$  в 2 мл  $C_6H_6$ ) в прозрачно-зеленый каталитический раствор с редокс-потенциалом, определяемым парой Cu(II)/Cu(I) и равным 0,74 В, мгновенно появляется коричневый осадок и потенциал сдвигается в катодную сторону до 0,49 В. Благодаря активному поглощению кислорода из бюретки, потенциал начинает быстро возвращаться в анодную область, осадок исчезает и раствор становится опять прозрачно-зеленым с редокс-потенциалом, равным 0,68 В (рис. 2, кривая 1).

Белый дым оксидов фосфора над раствором не наблюдается, что свидетельствует о предотвращении радикально-цепного газофазного процесса окисления  $P_4$  кислородом. Хроматографический анализ раствора показывает селективное формирование **2** с выходом 81,9 (табл. 2, опыт 1.1). Затем в этот же каталитический раствор добавляли вторую порцию  $P_4$  (0,26 ммоль  $P_4$  в 2 мл  $C_6H_6$ ), наблюдали аналогичные изменения редокс-потенциала раствора и получали продукт **2** с выходом 80% в расчете на суммарное количество  $P_4$  (табл. 2, опыт 1.2).

После полной регенерации катализатора подобным же образом вводили следующие две одинаковые порции белого фосфора (табл. 2, опыты 1.3 и 1.4). Каждый каталитический цикл продолжался 35 мин, общее время реакции было равно 140 мин, а количество поглощенного кислорода в каждом из четырех каталитических циклов близко к стехиометрии реакции (2) (рис. 2, табл. 2). После конверсии четырех последовательных порций  $P_4$  и полной регенерации катализатора в реакторе остается зеленый раствор, содержащий триметилфосфат **2** с выходом 73,3% в расчете на общее количество введенного в реакцию белого фосфора (табл. 2, опыт 1.4). При дальнейших добавках  $P_4$  в этот каталитический раствор реакция протекала медленнее из-за разбавления реагентов бензолом, вводимым вместе с фосфором.

Для получения диметилфосфита **1** процедура введения  $P_4$  в каталитический раствор была изменена с учетом результатов мониторинга продуктов (рис. 1). Первая порция белого фосфора была увеличена вдвое для более полного восста-

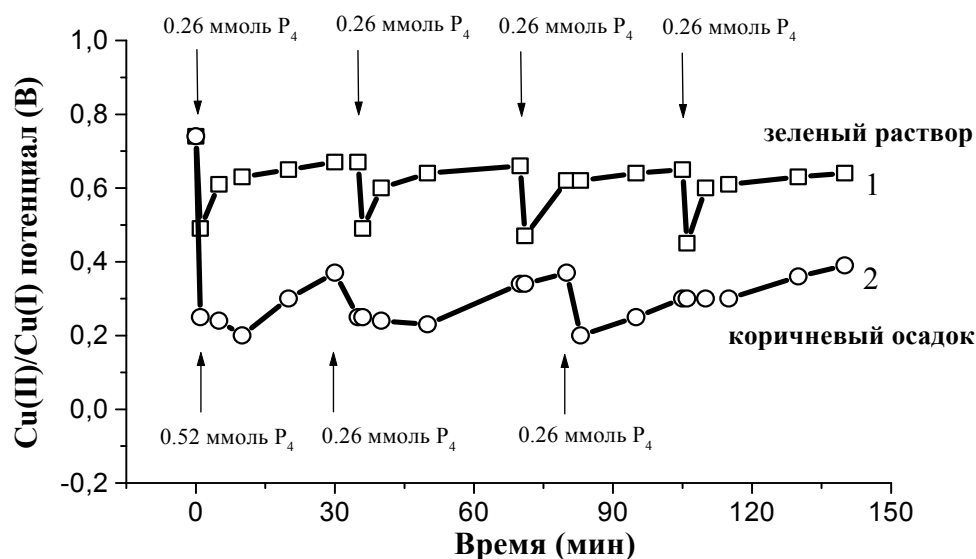


Рис. 2. Потенциометрические кривые каталитических циклов окислительного алкоксилирования белого фосфора до триметилфосфата (1) и диметилфосфита (2).

Условия реакции: в раствор (CH<sub>3</sub>OH 7,8 мл; CuCl<sub>2</sub> 0,27 г, 2 ммоль; Pu 0,2 мл) порционно добавляется P<sub>4</sub> (1,04 ммоль в 8 мл бензола) и интенсивно перемешивается при 50°C в кислородной атмосфере.

новления катализатора, а последующие порции P<sub>4</sub> добавляли не в конце реакции, а в момент максимального содержания продукта **1**. Введение первой порции раствора P<sub>4</sub> (0,52 ммоль P<sub>4</sub> в 4 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) в прозрачно-зеленый каталитический раствор с начальным редокс-потенциалом, равным 0,74 В, приводило к глубокому смещению потенциала в катодную сторону до 0,24 В и формированию темно-коричневого осадка. Белый дым оксидов фосфора над раствором не наблюдался. В результате поглощения кислорода осадок становился светло-коричневым и потенциал начинал возвращаться в анодную область (рис. 2, кривая 2). На 30 мин при потенциале, равном 0,37 В, взяли пробу раствора на анализ и добавили вторую порцию раствора P<sub>4</sub> (0,26 ммоль P<sub>4</sub> в 2 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). Светло-коричневый осадок опять

становился темно-коричневым и потенциал каталитического раствора смещался в катодную область до 0,23 В, после чего начинал медленно возвращаться в анодную сторону. На 80 мин при потенциале 0,37 В, отобрали пробу на анализ и добавили третью порцию P<sub>4</sub> (0,26 ммоль P<sub>4</sub> в 2 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). Каталитический процесс остановили на 140 мин при потенциале, равном 0,39 В. Хроматографический анализ продуктов в трех каталитических циклах показал преимущественное образование диметилфосфита **1**, а количество поглощенного кислорода было ближе к стехиометрии реакции (1) (табл. 2, опыты 2.1-2.3).

Таким образом, в одних и тех же условиях белый фосфор может быть превращен в P(V) или P(III) эфир в зависимости от степени окисления медного катализатора. При введении P<sub>4</sub> в зеле-

Таблица 2. Окисление P<sub>4</sub> кислородом в растворе CuCl<sub>2</sub> в метаноле

№ оп.	P <sub>4</sub> (ммоль)	Бензол мл	Время (мин)	$\frac{O_2}{P_4}$	<b>1</b> <sup>a</sup> (%)	<b>2</b> <sup>a</sup> (%)
1.1	0,26	2	35	4,3	-	81,9
1.2	0,52	4	70	4,3	-	80,0
1.3	0,78	6	105	4,4	-	82,9
1.4	1,04	8	140	4,5	-	73,3
2.1	0,52	4	30	3,3	85,1	12,9
2.2	0,78	6	80	3,5	87,0	9,5
2.3	1,04	8	140	3,6	88,5	9,3

Условия реакции: CuCl<sub>2</sub> 0,27 г, 2 ммоль; CH<sub>3</sub>OH 7,8 мл; Pu 0,2 мл; 50°C; кислородная атмосфера.

<sup>a</sup> **1** – диметилфосфит P(O)H(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, **2** – триметилфосфат P(O)(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Таблица 3. Каталитическое окисление  $P_4$  кислородом в метаноле под потенциометрическим контролем

№ оп.	$P_4$ (ммоль)	Бензол (мл)	$CH_3OH$ (мл)	Время (мин)	<b>1</b> <sup>a</sup> (%)	<b>2</b> <sup>a</sup> (%)		
1	0,39	3	8	0				
	0,52	4		8				
	0,65	5		40	73,0	10,5		
	0,78	6		70	85,6	9,5		
	0,91	7		100	92,2	7,8		
	1,04	8		125	90,2	9,8		
	1,17	9		147	84,8	6,7		
	1,30	10		157	82,8	9,6		
	1,43	11		192	78,5	8,1		
	1,56	12		217	83,4	5,3		
	2 <sup>b</sup>	0,52		4	7,7	0		
		0,78		6		10		
1,04		8	32					
1,30		10	66	62,9		13,6		
1,82		14	115	87,5		12,5		
2,08		16	130					
2,34		18	150	81,3		10,3		
2,60		20	185	86,8		9,7		
3 <sup>c</sup>	0,52	8	4	0				
	0,78	10		30				
	1,30	14		79	65,6	14,7		
	1,56	16		90	81,1	18,7		

Условия реакции:  $CuCl_2$  0,27 г, 2 ммоль; 50°C; кислородная атмосфера.

<sup>a</sup> **1** – диметилфосфит  $P(O)H(OCH_3)_2$ , **2** – триметилфосфат  $P(O)(OCH_3)_3$ ;

<sup>b</sup> добавка 0,3 мл  $Py$ ; <sup>c</sup> Катализатор  $Cu(C_{17}H_{35}COO)_2$  1,26 г, 2 ммоль.

ный каталитический раствор, содержащий растворенный катализатор  $CuX_2$ , образуется триметилфосфат **2**, поскольку комплексов  $Cu(II)$  достаточно для осуществления реакций окисления  $P_4$  до **1** (3) и **1** до **2** (4). Если же  $P_4$  добавляется в раствор с коричневым осадком [смесь  $Cu$  и  $Cu(I)$ ,  $Cu(II)$  солей], то окисленной формы катализатора  $Cu(II)$  хватает в основном только для проведения окислительного алкоксилирования  $P_4$  в диметилфосфит **1** (3). В течение дальнейших опытов (табл. 3) поддерживали катализатор в форме коричневого осадка, не допуская зеленого окрашивания раствора до завершения реакции. Как и в предыдущих экспериментах, кроме визуальных наблюдений в качестве индикатора степени окисления катализатора было также использовано значение редокс-потенциала каталитического раствора.

Установлено, что приблизительно до 0,40 В сохраняется коричневый цвет катализатора, а дальнейший рост потенциала сопровождается посветлением осадка и появлением зеленого окрашивания каталитического раствора. Момент ввода очередной порции  $P_4$  определяется временем достижения потенциалом величины 0,35–0,39

В. Показано, что при соблюдении этих условий белый фосфор (1,56 ммоль), добавленный порционно в метанольный раствор  $CuCl_2$  под потенциометрическим контролем превращается за 217 мин в продукты **1** и **2** с выходами 83,4 и 5,3% соответственно (табл. 3, опыт 1). При добавке небольшого количества пиридина (0,3 мл) скорость реакции и количество переработанного  $P_4$  увеличивается, 2,6 ммоль  $P_4$  превращаются в **1** (86,8%) и **2** (9,7%) за 185 мин (табл. 3, опыт 2). В присутствии стеарата меди реакцию проводили без участия пиридина, но при введении дополнительного количества бензола в реакционный раствор для увеличения растворимости этого катализатора. Скорость реакции по сравнению с опытом 1, проведенном на хлориде меди, возросла более чем вдвое, 1,56 ммоль  $P_4$  были переработаны в эфиры **1** (81,1%) и **2** (18,7%) за 90 мин (табл. 3, опыт 3). При резком повышении потенциала раствора вводили свежую порцию  $P_4$  без отбора пробы реакционного раствора на хроматографический анализ, поэтому в таблице 3 представлено точное время каждой добавки белого фосфора, но не всегда указан состав продуктов на это время.

Реакция преимущественного образования P(III) эфира при введении P<sub>4</sub> под потенциометрическим контролем протекает в присутствии лишь хлорида и стеарата Cu(II). Другие ацидокомплексы меди (бромид, сульфат, ацетат, бутират) даже при низком редокс-потенциале реакционного раствора катализируют реакцию глубокого окисления P<sub>4</sub> до P(V) продукта. Каталитические процессы окислительного P-O сочетания P<sub>4</sub> с метанолом в кислородной атмосфере с образованием производных фосфористой или фосфорной кислот протекают в безопасном режиме. Побочная реакция радикально-цепного окисления P<sub>4</sub> кислородом в газовой фазе не протекает благодаря присутствию катализатора, удерживающего и окисляющего белый фосфор в растворе.

Таким образом, в настоящей работе найдено, что не только дихлорид, но и другие ацидокомплексы Cu(II) катализируют реакцию окисления белого фосфора кислородом в метаноле. По каталитической активности испытанные комплексы Cu(II) располагаются в ряд: карбоксилаты > галиды > сульфат. В отсутствие кислорода ацидокомплексы Cu(II) выполняют роли окислителей белого фосфора. Как в инертной, так и в кислородной атмосфере образуются диметилфосфит и триметилфосфат. Диметилфосфит частично подвергается ацидолизу до фосфористой кислоты. В присутствии CuCl<sub>2</sub> и Cu(C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> разработан способ направления каталитической реакции окисления P<sub>4</sub> кислородом в сторону преимущественного формирования диметилфосфита под потенциометрическим контролем. Показано,

что при поддержании потенциала каталитического раствора в интервале 0,2-0,4 В основным продуктом реакции является диметилфосфит, а при 0,5-0,7 В селективно образуется триметилфосфат.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дорфман Я. А., Абдреимова Р. Р. // Ж. общ. хим. 1993. Т. 63. С. 289.
2. Дорфман Я.А., Абдреимова Р.Р., Акбаева Д.Н. // Кин. и кат. 1995. Т. 36, № 1. С. 103.
3. Дорфман Я.А., Абдреимова Р.Р., Дорошкевич Д.М. / Теор. экспер. хим. 1991. Т. 27, № 6. С. 659.
4. Дорфман Я.А., Абдреимова Р.Р., Дорошкевич Д.М. / Коорд. хим. 1994. Т. 20, № 4. С. 304.
5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1979. 541 с.
6. Okamoto Y., Kusano T., Takamiku S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988. V. 61. P. 3359.
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. Abdreimova R. R., Faizova F. Kh., Akbayeva D. N., Polimbetova G. S., Aibasova S. M., Borangazieva A. K., Aliev M. B. // Euras. Chem.-Techn. J. 2002, V. 4. P. 11.

#### Резюме

Мыс (II) ацидокомплестерінің метанолдағы ерітінділерінде ақ фосфордың оттегімен тотығу реакциясында фосфорорганикалық өнімдердің түзіліп жинақталу кинетикасы зерттелді. Потенциометрлік бақылау арқылы реакцияның P(III) немесе P(V) эфирлерін түзудегі негізгі бағытының әдістері жасалды.

Институт органического катализа  
и электрохимии им. Д. В. Сокольского МОН РК,  
г. Алматы Поступила 07.02.2008 г.