

Г.С. ПОЛИМБЕТОВА, Ж.У. ИБРАИМОВА,
А.К. БОРАНГАЗИЕВА, Ф.Х. ФАИЗОВА, А.А. КАРИМОВА

ОКИСЛЕНИЕ ФОСФИДА ЦИНКА ТЕТРАХЛОРМЕТАНОМ В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДА МЕДИ

Найдено, что хлорид меди CuCl_2 при 50–70°C в пиридинспиртовых растворах тетрахлорметана является эффективным катализатором новых прямых реакций окислительного P-O сочетания фосфида цинка со спиртом до эфиров фосфорных кислот. Подобраны оптимальные условия и предложен окислительно-восстановительный механизм каталитического процесса.

В органическом синтезе фосфиды переходных металлов из-за инертности в гетеролитических превращениях используются очень редко. Немногие известные органические реакции фосфидов протекают при повышенной температуре, инициируются радиоактивным излучением [1-3]. Реакция окисления Zn_3P_2 в спирте кислородом до эфиров фосфорных кислот впервые осуществлена с использованием в качестве катализаторов ацидокомплексов меди, железа. Согласно полученным данным фосфорорганические соединения (ФОС) формируются в результате редокс-превращений промежуточных алкоксифосфидных комплексов Cu(II), Fe(III). Роль кислорода сводится к регенерации активных форм металла и возвращения их в каталитический цикл [4-6].

Нами установлено, что в пиридинспиртовых растворах хлорида меди эффективным окислителем Zn_3P_2 до эфиров фосфористой и фосфорной кислот в инертной атмосфере является тетрахлорметан. В обычных условиях тетрахлорметан CCl_4 химически инертен, устойчив к действию воздуха, света, концентрированной кислоты и других реагентов. Тетрахлорметан – невос-

пламеняющийся, негорючий растворитель, широко используется в промышленных органических синтезах [7-9] и значительно более безопасен в обращении нежели молекулярный хлор, на котором основана традиционная технология получения ФОС [10]. В настоящей работе представлены кинетические закономерности и механизм реакции окисления Zn_3P_2 тетрахлорметаном в пиридинспиртовых растворах хлорида меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс окислительного P-O-сочетания фосфида цинка со спиртом с использованием в качестве окислителя CCl_4 в присутствии ацидокомплексов меди изучали в интенсивно встряхиваемом реакторе, который был соединен с бюреткой, заполненной аргоном. Изотермические условия в реакторе и бюретке создавали при помощи термостата. Опыты проводили следующим образом: в реактор вносили определенные объемы реагентов (BuOH , CCl_4), растворителей (PhMe , Py), навеску катализатора (CuCl_2), продували реакционный раствор аргоном в течение 10 мин, а затем вносили фосфид. Общий объем

Таблица 1. Окисление Zn_3P_2 тетрахлорметаном в спиртовом растворе $CuCl_2$

№ опыта	CCl_4 (мл)	Py (мл)	$CuCl_2$ г (ммоль)	з (%)	1 (%)	2 (%)	3 (%)	4 (%)
1	2	2.5	-	15	1	6	6	2
2(50 °)	3	1	0.15 (1.12)	19	1	3	14	1
3(60 °)	3	1	0.15 (1.12)	63	-	4	56	3
4	3	1	0.15 (1.12)	95	3	28	40	24
5	3	-	0.15 (1.12)	10	-	1	5	4
6	3.5	0.5	0.15 (1.12)	48	2	9	33	4
7	2	2	0.15 (1.12)	81	7	20	36	18
8	2	2.5	0.15 (1.12)	100	5	12	63	20
9	-	2.5	0.15 (0.82)	1	-	-	-	1
10	1.5	2.5	0.15 (0.82)	32	1	3	18	10
11	2.5	2.5	0.15 (0.82)	82	2	7	39	34
12	2	2.5	0.07 (0.52)	39	1	2	20	16
13	2	2.5	0.11 (0.82)	82	2	6	39	35
14 ^a	2	2.5	0.15 (1.12)	100	1	9	66	24
15 ^b	2	2.5	0.15 (1.12)	64	1	4	25	34

Условия реакции: $BuOH$ 40 об.%; $PhMe$ 20 об.%; Zn_3P_2 0,1г, 0,38 ммоль; 70°C; аргон; время реакции 4 час.

1 – трибутилфосфит, 2 – дибутилфосфит, 3 – бутилфосфит, 4 – трибутилфосфат.

^a Zn_3P_2 0,05г, 0,19 ммоль; ^b Zn_3P_2 0,2г, 0,76 ммоль.

раствора в реакторе составлял 10-15 мл. Кинетика накопления элементоорганических продуктов в ходе опыта определялась путем отбора проб раствора для хроматографического анализа, выход ФОС рассчитывали с использованием стандартов. Количественный анализ полученных 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, диаметром 3 мм, заполненной фазой 5% Apiezon-L на Chromaton-N-AW-DMCS. По количеству образовавшихся ФОС рассчитывали конверсию фосфида (з, %). Валентное состояние металлокомплексного катализатора в ходе опыта исследовали методом потенциометрии. Экспериментальные данные оформляли в виде таблиц и рисунков, где (з-ф) – кинетические, (φ-ф) – потенциометрические кривые, ф – время опыта, мин, час, φ – редокс-потенциал системы, пересчитанный по водородной шкале, В. По полулогарифмическим анаморфозам $lg C_{Zn_3P_2}/\phi$ рассчитывали константы скорости первого порядка (k , мин^{-1}), определяли порядки реакции по компонентам каталитической системы, энергию и энтропию активации процесса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В отсутствие катализатора пиридинспиртовые растворы CCl_4 окисляют Zn_3P_2 при 70°C с

незначительными скоростями. Хроматографический анализ показал, что в течение 4 часов степень превращения фосфида составила 15%, реакционные растворы содержат смесь фосфористой и фосфорной кислот: трибутилфосфит 1 (1%), дибутилфосфит 2 (6%), монобутилфосфит 3 (6%), трибутилфосфат 4 (2%) (табл., опыт 1).

Использование катализаторов – ацидокомплексов меди (II) способствует повышению скорости реакции, конверсии Zn_3P_2 и выхода ФОС. В качестве солей меди использовали $CuCl_2$, $CuBr_2$, $Cu(acac)_2$, $Cu(CH_3CO_2)_2$, $Cu(C_3H_7CO_2)_2$, $Cu(C_{17}H_{35}CO_2)_2$. Наибольшую каталитическую активность в реакции окислительного алcoxилирования фосфида цинка проявляет хлорид меди. Детально исследовано влияние температуры, концентрации реагентов (Zn_3P_2 , CCl_4 , $BuOH$), катализатора ($CuCl_2$), растворителя (Py , $PhOH$) на скорость реакции и выход ФОС. На рисунке 1 представлены типичные кинетические и потенциометрические кривые реакции окисления Zn_3P_2 тетрахлорметаном в бутанольном растворе $CuCl_2$ при 50, 60, 70°C.

Как видно из рисунка 1а степень превращения фосфида в течение опыта растет, достигая при 70°C за 4 часа 95%, в реакционных средах образуются 1 (3%), 2 (28%), 3 (40%), 4 (24%). Понижение температуры резко снижает конверсию фосфида: до 63% при 60°C и 19% при 50°C (опыты 2-4). Начальный редокс-потенциал каталитической системы, определяемой парой Cu^{2+}/Cu^+ со-

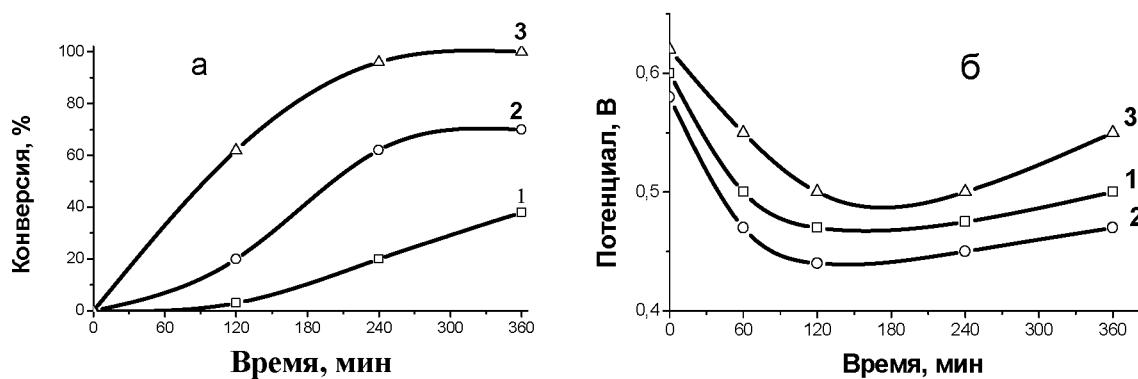


Рис.1. Кинетические (а) и потенциометрические (б) кривые окисления Zn_3P_2 тетрахлорметаном в инертной атмосфере.
Условия реакции: BuOH 4 мл; CCl_4 3 мл; Py 1 мл; PhMe 2 мл; CuCl_2 0,15 г, 1,1 ммоль; Zn_3P_2 0,1 г, 0,38 ммоль; Т (°С): 1 – 50, 2 – 60, 3 – 70.

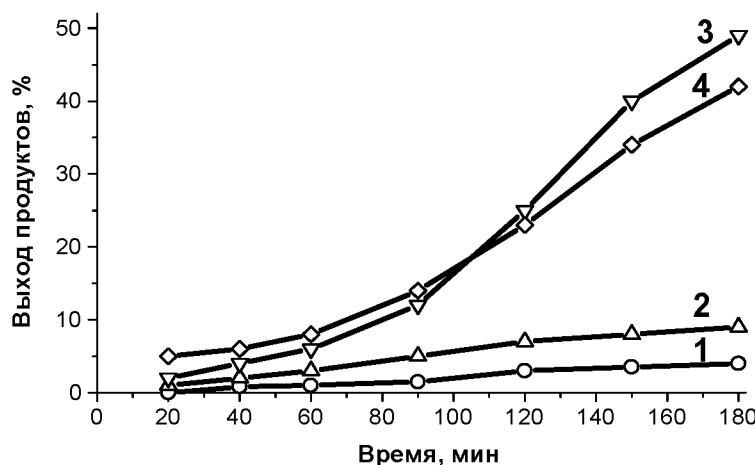


Рис. 2. Кинетика накопления продуктов окисления Zn_3P_2 тетрахлорметаном в пиридинспиртовых растворах CuCl_2 .
Условия реакции: BuOH 3,5 мл, CCl_4 2,0 мл, Py 2,5 мл, PhMe 2 мл; CuCl_2 0,15 г, 1,1 ммоль; Zn_3P_2 0,05 г, 0,19 ммоль;
70°C; 1 – трибутилфосфит, 2 – дибутилфосфит, 3 – монобутилфосфит, 4 – трибутилфосфат

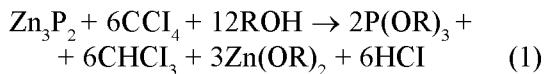
ставляет 0,59-0,62 В. Внесение определенной навески Zn_3P_2 в реакционный раствор сопровождается изменением цвета от зеленого до серо-голубого и смещением потенциала в катодную область на 0,1-0,15 В. В ходе опыта раствор приобретает коричневый цвет, потенциал постепенно смещается в анодную сторону (рис. 1б). Пиридин является необходимым компонентом каталитического раствора. В отсутствие Py окислительный алкоголиз Zn_3P_2 резко замедляется и суммарный выход ФОС за 4 часа достигает 10% (опыт 5). Увеличение содержания пиридина в каталитическом растворе (опыты 6-8) положительно сказывается на скорости реакции, при 25 об.% (2,5 мл) конверсия Zn_3P_2 достигает 100% с преимущественным образованием монобутилфосфита до 63% (опыт 8). В пиридинспиртовом

растворе CuCl_2 (0,82 ммоль) без CCl_4 наблюдается низкая конверсия фосфида и составляет 1% (опыт 9). Добавка CCl_4 15 об.% (1,5 мл) в пиридинспиртовый раствор меди способствует повышению конверсии фосфида до 32% и при 20 об.% (2,0 мл) Zn_3P_2 полностью превращается в ФОС (опыт 8), дальнейшее повышение концентрации CCl_4 несколько снижает суммарный выход фосфорорганического продукта (опыты 8-11). Как было показано выше окислительное разложение Zn_3P_2 в пиридинспиртовых растворах CCl_4 проходит со значительными скоростями только в присутствии хлорида меди. Увеличение концентрации CuCl_2 от 0 до 1,12 ммоль при 70°C способствует повышению конверсии Zn_3P_2 от 15% до 100% (опыты 1, 12-14). Наиболее оптимальным является молярном отношении $\text{CuCl}_2/\text{Zn}_3\text{P}_2 \geq 3$,

понижение молярного отношения $\text{CuCl}_2/\text{Zn}_3\text{P}_2$ снижает выход ФОС (опыт 15). В изученных условиях фосфид цинка разлагается с преимущественным образованием монобутилфосфита 40–66%, выход трибутилфосфата составляет 24–34%, выход **1** – 5–7% и **2** – 12–28%.

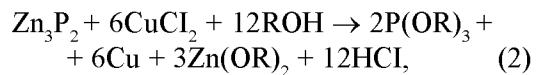
На рисунке 2 приведены кинетические кривые накопления основных продуктов окислительного алкоголиза фосфида цинка в пиридинспиртовых растворах тетрахлорметана в присутствии CuCl_2 (опыт 14). Из рисунка видно, что выходы три-**1**, дигидрофосфитов **2** незначительны и проходят через максимум, выходы монобутилфосфита **3** и трибутилфосфата **4** постепенно растут и к 3 часам суммарный выход **1** и **2** составляет 10%, **3** – 50%, **4** – 40%.

Из литературных данных по способам получения эфиров фосфорных кислот известно, что триалкилфосфиты $\text{P}(\text{OR})_3$ выступают в роли основных промежуточных соединений, в результате дальнейших превращений которых формируются конечные фосфорорганические продукты [6, 10, 11]. Реакция окисления Zn_3P_2 в спиртовом растворе тетрахлорметана до **1** описывается следующим стехиометрическим уравнением:



В присутствии катализатора – хлорида меди скорость реакции (1) возрастает в ~ 10 раз. Из графика зависимости $\lg C_{\text{Zn}_3\text{P}_2}/\phi$ рассчитаны константы скорости первого порядка (k мин⁻¹), которые имеют следующие значения: $1,0 \cdot 10^3$, $3,0 \cdot 10^3$, $7,0 \cdot 10^3$ при 50, 60 и 70°C, соответственно. Определены величины энергии и энтропии активации, равные 68,0 кДж/моль и -92,0 Дж/моль К. Кинетические и активационные параметры (k , $E^\#$, $\Delta S^\#$) близки к величинам, полученным для реакции окисления Zn_3P_2 кислородом в присутствии CuCl_2 [4].

Полученные экспериментальные данные и литературные [4–11] позволяют предположить для процесса окисления Zn_3P_2 тетрахлорметаном в спиртовом растворе CuCl_2 раздельный окислительно-восстановительный механизм (2,3), включающий стадию



согласно которой CuCl_2 в спирте окисляет фосфид цинка до триалкилфосфита, восстанавливаясь до $\text{Cu}(0)$. Роль тетрахлорметана заключается в регенерации CuCl_2 (3) и возвращении его в катализитический цикл.



Стадия (3) подтверждается ходом потенциометрических кривых и данными [12, 13], согласно которым элементная медь в присутствии оснований окисляется четыреххлористым углеродом до комплексов меди (II) в мягких условиях.

Низкие значения энергии активации ($E^\#$), отрицательные величины энтропии активации ($\Delta S^\#$) свидетельствуют о координационном механизме реакции восстановления $\text{Cu}(\text{II})$ фосфидом. Координационный механизм подтвержден физико-химическими методами исследования и квантово-химическими расчетами промежуточных аллоксифосфидных комплексов меди [4]. Начальной стадией процесса является реакция алкоголиза Zn_3P_2 с образованием полузамещенного фосфида $\text{Zn}_2\text{H}_2\text{P}_2$



Далее водородофосфид $\text{Zn}_2\text{H}_2\text{P}_2$ формирует с аллоксихлоридами $\text{Cu}(\text{II})$ аллоксифосфидный комплекс, в котором малополярная молекула фосфида за счет направленного ослабления одной из P-H-связи становится сильным акцептором, стремящимся к электрофильному присоединению координированных нуклеофилов.

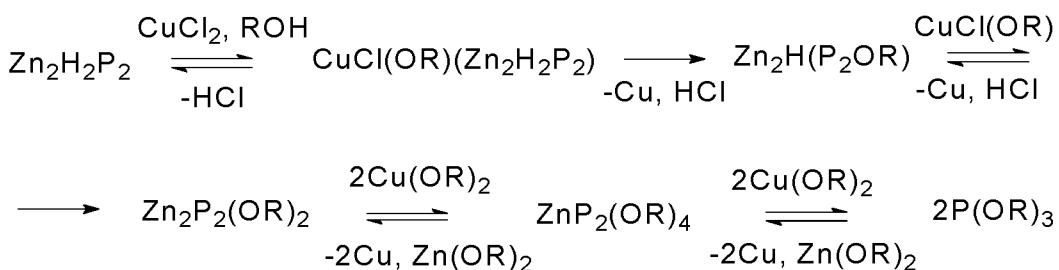
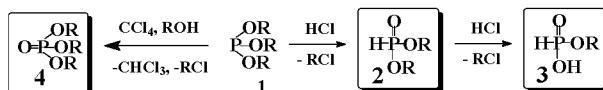


Рис. 3. Схема механизма окислительного разложения Zn_3P_2 в спиртовых растворах CuCl_2

Электрофильное присоединение алcoxси-лиганды к Р атому приводит к двухэлектронному редокс распаду комплекса $\text{CuCl}(\text{OR})(\text{Zn}_2\text{H}_2\text{P}_2)$ с образованием меди (0), фосфинита $\text{Zn}_2\text{H}(\text{P}_2\text{OR})$ и выделением молекулы HCl . Фосфинит аналогично $\text{Zn}_2\text{H}_2\text{P}_2$ формирует комплекс с алcoxсихлоридами меди, в котором происходит разрыв второй Р–Н-связи с образованием фосфинита $\text{Zn}_2\text{P}_2(\text{OR})_2$. Последующее алcoxилирование $\text{Zn}_2\text{P}_2(\text{OR})_2$ до фосфонита $\text{Zn}\text{P}_2(\text{OR})_4$ и триалкилфосфита $\text{P}(\text{OR})_3$ происходит быстрее, чем исходного фосфида. Шестикратное повторение стадии комплексообразования, распада промежуточных комплексов приводит к расщеплению Р–Н, Р–Zn – связей молекулы фосфида и образованию шести Р–О-связей с формированием двух молекул $\text{P}(\text{OR})_3$ (рис. 3). Чем слабее реагирующие лиганды (OR , Cl , P , H) связаны с центральным атомом и сильнее связаны друг с другом, тем выше вероятность редокс-превращения комплекса с участием этих лигандов. Триалкилфосфит 1 в присутствии кислоты, генерированной *in situ*, легко деалкилируется до диалкилфосфита 2.



Диалкилфосфит под действием комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ подвергается окислительному алкоголизу с образованием триалкилфосфата 4. Моналкилфосфит 3 формируется в результате ацидолиза диалкилфосфита 2 [10,11]. Движущими силами окислительно-восстановительного распада промежуточных комплексов являются высокий редокс-потенциал перехода $\text{Cu}(\text{II}) > \text{Cu}(0)$ (0,34 В) и высокая энергия образующейся в лимитирующй стадии связи Р–О (360 кДж/моль), превышающая энергию разрывающейся связи Р–Н (222 кДж/моль) в водородофосфиде.

Таким образом, предложена новая эффективная каталитическая система на основе CuCl_2 и CCl_4 для проведения реакции окислительного алкоголиза Zn_3P_2 до эфиров фосфорных кислот, подобраны растворители, температурный режим и оптимальные условия.

Решение проблемы дефосфоризации фосфидов переходных металлов путем осуществления каталитических синтезов элементоорганических соединений позволит утилизировать крупнотоннажные отходы фосфорной и металлургических предприятий Казахстана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Meyer T., Honle W., Von Schnering H.G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1987. Bd. 552. S. 69-80.
2. Черногоренко В.Б. // Новое в получении и применении фосфидов и фосфорсодержащих сплавов. Алма-Ата: Наука, 1988. Т.1. С. 5-12.
3. Мазалов Л.Н., Юматов В.Д. // Химия и применение фосфорорганических соединений. / Сб. научн. тр. Л.: Наука, 1987. С. 105-110.
4. Дорфман Я.А., Ибраимова Ж.У., Полимбетова Г.С. // Ж. физ. химии. 2002. Т. 76. № 1. С. 61-68.
5. Ибраимова Ж.У., Полимбетова Г.С., Алешикова М.М., Борангазиева А.К. // Ж. физ.химии. 2004. Т. 78. № 8. С. 1443-1447.
6. Ибраимова Ж.У., Полимбетова Г.С., Алешикова М.М. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2005. № 2. С. 3-9.
7. Riesel L., Herman E., Steinbach J. // Phosphorus and Sulfur. 1983. V. 18. P. 253-256.
8. Kotora M., Hajek M. // J. Molecular Catalysis. 1992. V. 77. P. 51-60.
9. Смирнов В.В., Невская С.М., Голубева Е.Н. // Нефтехимия. 2002. Т. 42, № 1. С. 22-27.
10. Пурделя Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972. 740 с.
11. Нифантьев Э.Е. Фосфорорганические соединения // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 7. С. 39-46.
12. Летучий Я.А., Лаврентьев И.П., Хидекель М.Л. О природосоединений, окисляющих медь в системах амин- $\text{CCl}_4\text{-O}_2$ // Изв. АН СССР. Сер.хим. 1980. № 6. С. 1399-1402.
13. Yanagihara N., Nakayama M., Tai H. // Chemistry Letters. 2003. V. 32.N 7. P. 640-641.

Резюме

Мырыш фосфидінің спиртпен фосфор қышқылы әғирлеріне дейін тотықтырыш Р–О тіркесі жаңа тікелей реакциясының тиімді катализаторы ретінде 50–70°C температурада тетрахлорметанның пиридинспиртті ерітінділерінде мыс (II) хлориді болатыны табылды. Катализикалық реакцияның қолайлы жағдайлары анықталып, тотығу-тотықсыздану механизмі ұсынылды.

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

Поступила 17.03.2008 г.