

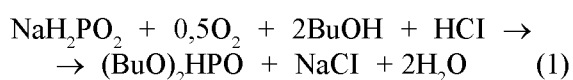
Ж. У. ИБРАИМОВА

## ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АЛКОГОЛИЗ ГИПОФОСФИТА НАТРИЯ В БУТАНОЛЬНОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА

Установлено, что при 50-80°C гипофосфит натрия в бутанольном растворе  $\text{FeCl}_3$  окисляется кислородом до эфиров фосфористой и фосфорной кислот. Методами редокс-потенциометрии, ИК-, УФ, ЭПР, ГР, ЯМР<sup>31</sup>P спектроскопии, РФА, ГЖХ определены ключевые стадии процесса: окисление гипофосфита хлоридом Fe(III) до эфиров фосфорных кислот и реокисление Fe(II) кислородом. Молярное отношение фосфорорганических продуктов зависит от состава реакционной среды.

Соли гипофосфористой кислоты широко используются в лабораторных условиях и химической технологии в качестве восстановителей при покрытии металлов защитным слоем, в аналитической химии и других самых разнообразных прикладных направлениях. Однако реакционная способность гипофосфитов в органическом синтезе исследована крайне слабо. Хотя известно, что использование солей гипофосфористой кислоты вместо самой кислоты в качестве фосфорилирующего агента повышает селективность процесса и выход целевых продуктов [1-3]. Гипофосфит натрия, имеющий значительный восстановительный потенциал ( $\varphi = -0,50\text{В}$ ), без катализаторов трудно реагирует со многими окислителями ( $\text{O}_2$ ,  $\text{NaBrO}$ ,  $\text{NaClO}$ ,  $\text{KMnO}_4$  и др.) [2, 4-7]. Реакция окисления  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  в спирте кислородом до эфиров фосфорных кислот впервые осуществлена с использованием в качестве катализаторов ацидокомплексов меди. Согласно полученным данным в результате редокс-превращений промежуточных алкоксигипофосфитных комплексов Cu(II) формируются преимущественно диалкилфосфаты, а кислород участвует в регенерации меди (II) [8].

Обнаружено, что в бутанольном растворе  $\text{FeCl}_3$  гипофосфит натрия окисляется кислородом с преимущественным образованием дибутилфосфита  $(\text{BuO})_2\text{HPO}$ :



Диалкилфосфиты благодаря их высокой и разнообразной реакционной способности нашли широкое применение в органическом синтезе для получения лекарственных препаратов, биологически активных веществ для сельского хозяйства

[9]. Ди-, триалкилфосфаты используются в качестве экстрагентов редких и радиоактивных элементов из минерального сырья и отходов атомной энергетики, растворителей лаков и красок в полиграфической промышленности, присадок к горюче-смазочным материалам, пластификаторов, антипиренов и др. Традиционная технология получения эфиров фосфористой и фосфорной кислот основана на окислении желтого фосфора ( $\text{P}_4$ ) хлором с последующим фосфорилированием спиртов хлоридами и оксихлоридами фосфора и связана с образованием значительного количества трудноутилизуемых отходов (хлороводород, алкилхлорид). В связи с этим разработка способов получения эфиров фосфорных кислот путем прямого окисления гипофосфита натрия кислородом является актуальной задачей как в технологическом, так и экологическом плане.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию окислительного алкоксилирования  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  исследовали волнометрическим методом по поглощению кислорода на термостатированной установке с интенсивно встряхиваемым реактором типа "каталитическая утка", потенциометрическим устройством и газометрическими бюретками, заполненными кислородом. Редокс-потенциал Fe(III) в ходе реакции измеряли милливольтметром рН-121 с помощью устройства, состоящего из платинового и каломельного электродов, и пересчитывали по водородной шкале. Опыты проводили следующим образом. В реактор объемом 150 см<sup>3</sup> заливали спирт (10 мл), засыпали  $\text{FeCl}_3$ , встряхивали до установления постоянного значения редокс-потенциала, затем засыпали гипофосфит натрия и измеряли скорость поглощения кислорода ( $W$ , моль л<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>), количе-

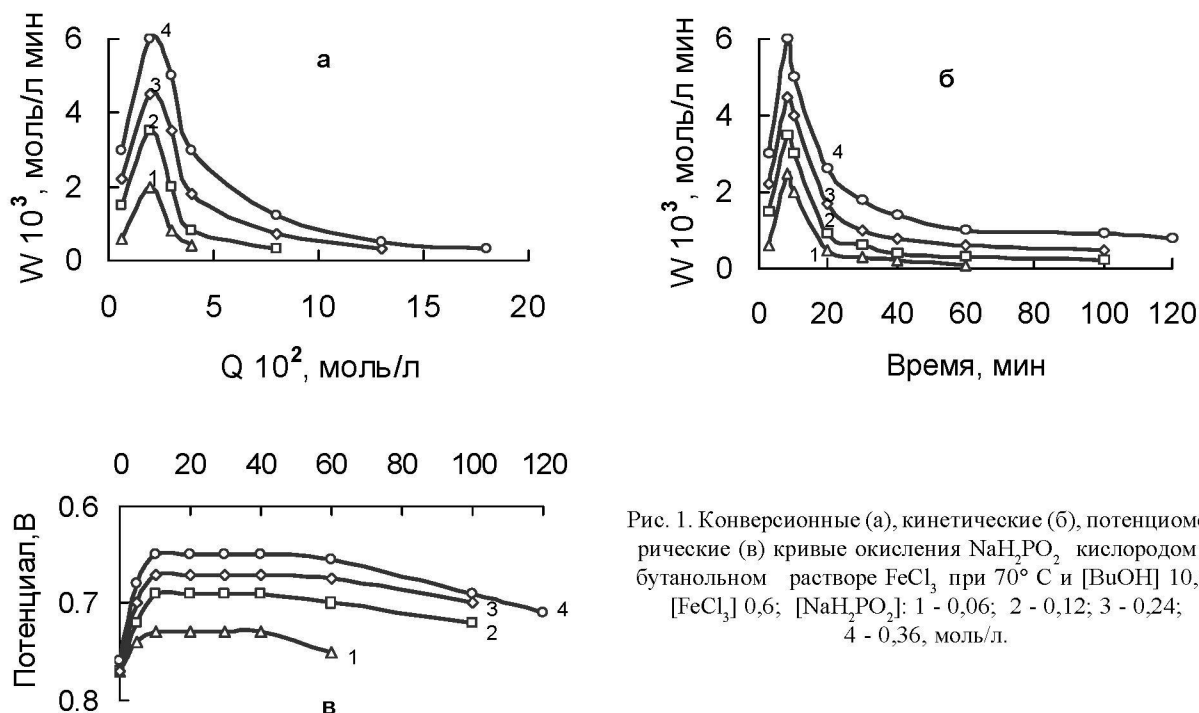


Рис. 1. Конверсионные (а), кинетические (б), потенциометрические (в) кривые окисления  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  кислородом в бутанольном растворе  $\text{FeCl}_3$  при  $70^\circ\text{C}$  и  $[\text{BuOH}]$   $10,9$ ;  $[\text{FeCl}_3]$   $0,6$ ;  $[\text{NaH}_2\text{PO}_2]$ : 1 -  $0,06$ ; 2 -  $0,12$ ; 3 -  $0,24$ ; 4 -  $0,36$ , моль/л.

ство поглощенного кислорода ( $Q$ , моль  $\text{л}^{-1}$ ), редокс-потенциал каталитического раствора ( $\varphi$ , В), время опыта ( $\tau$ , мин).

Органические гипофосфиты, фосфиты, фосфаты после осаждения солей  $\text{Fe(III)}$  из опытных растворов бикарбонатом натрия идентифицировали методом ЯМР $^{31}\text{P}$ -спектроскопии (WP-80, WM-250 Bruker) [10]. ИК-спектры диалкилфосфитов ( $(\text{RO})_2\text{HPO}$ ), выделенных путем вакуумной дистилляции при  $15-20$  мм.рт.ст., снимали на спектрометре Specord IR-75 и идентифицировали по полосам поглощения групп  $\text{P-H}$  ( $2430$   $\text{см}^{-1}$ ),  $\text{P=O}$  ( $1220$   $\text{см}^{-1}$ ) и  $\text{P-O-C}$  ( $1040$   $\text{см}^{-1}$ ). Хроматографический анализ спиртов, диалкилфосфитов и триалкилфосфатов ( $(\text{RO})_3\text{PO}$ ) осуществляли на хроматографе Chrompack 9002 с применением ПИД в режиме программированного нагрева колонок от  $130$  до  $150^\circ\text{C}$  при скорости газа-носителя ( $\text{Ar}$ )  $25$  мл/мин и температуре испарителя  $360^\circ\text{C}$ , на капиллярной колонке CIPSIL 19 CB ( $25000 \times 0,25$  мм). Состояние комплексов  $\text{Fe(III)}$  в спиртовых средах исследовали методом УФ-спектроскопии (спектрометр СФ-46). ЭПР спиртовых растворов  $\text{FeCl}_3$  снимали на спектрометре YES-Me-3X, ГР спектры снимали на приборе СМ 2201, РФА осадков, образующихся в ходе опыта, проводили на приборе Drop-4. Спирты очищали кипячением над  $\text{CaO}$  с последующей

перегонкой. Газы  $\text{Ar}$ , воздух,  $\text{O}_2$  сушили твердой щелочью. Соли железа (III) и гипофосфит натрия сушили при  $100^\circ\text{C}$ , периодически перемешивая. Концентрацию спирта меняли путем разбавления инертным растворителем (толуол).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью установления кинетических закономерностей и механизма реакции окислительного алкоголиза гипофосфита натрия изучено влияние температуры, концентрации компонентов системы  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ - $\text{BuOH}$ - $\text{FeCl}_3$ - $\text{O}_2$ ( $\text{Ar}$ )- $\text{HCl}$  на скорость и селективность.

В атмосфере кислорода внесение навески  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  в спиртовый раствор  $\text{FeCl}_3$  приводит к резкому смещению редокс-потенциала системы в катодную сторону от  $0,85$  до  $0,65$  В и обесцвечиванию раствора. Одновременно происходит снижение давления в замкнутой системе и начинается поглощение кислорода. По мере поглощения кислорода  $\varphi_{\text{Fe(III)}}$  постепенно сдвигается в анодную сторону, цвет раствора возвращается к исходному с небольшим белым осадком, РФА которого показал, что основные рефлексы соответствуют  $\text{NaCl}$ . На рис. 1 приведены типичные конверсионные (а), кинетические (б) и потенциометрические (в) кривые окислительного алкоголиза  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  в бутанольном растворе  $\text{FeCl}_3$  при

Таблица. Окисление  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  кислородом в бутанольном растворе  $\text{FeCl}_3$ 

Состав раствора, моль/л			T, °C	P <sub>O<sub>2</sub></sub> , атм	Выход, %		
FeCl <sub>3</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	BuOH			1	2	3
0,6	0,36	10,9	60	1	32	11	57
			70		70	11	19
			80		77	11	12
0,6	0,06 0,12 0,24 0,36	10,9	80	1	45	25	30
					68	15	17
					55	24	21
					77	11	12
0,2	0,36	10,9	80	1	13	4	83
0,3					19	21	60
0,6					77	11	12
1,0	0,36	10,9	80	0 (Ar)	50	9	41
0,6				0,2	39	24	37
				0,5	39	20	41
0,6	0,36	0,6 1,1 2,2 5,5 10,9	80	1	77	11	12
					17	0	83
					28	0	72
					35	1	64
					50	8	42
0,6	0,36	HCl в BuOH 0 0,3 0,5	80	1	77	11	12
					48	20	32
					44	20	36

70°C, P<sub>O<sub>2</sub></sub> 10<sup>5</sup> Па. Скорость реакции, незначительная в начале опыта, быстро увеличивается, проходит через максимум и постепенно снижается до нуля. Количество поглощенного кислорода соответствует стехиометрии реакции (1). Хроматографический анализ исследуемых растворов показал, что при 50-90°C гипофосфит окисляется кислородом до дибутилфосфита, в оптимальных условиях выход которого составляет 70-80% и зависит от концентрации компонентов исходного раствора, температуры (табл.). С увеличением концентрации гипофосфита от 0,06 до 0,36 моль/л возрастают скорость реакции, катодное смещение потенциала, количество поглощенного кислорода и выход дибутилфосфита. Увеличение концентрации Fe(III), парциального давления кислорода и температуры повышает скорость реакции, значение начального потенциала и выход целевого продукта и соответственно снижается выход трибутилфосфата. Понижение концентрации BuOH до 0,6 моль/л при постоянных концентрациях остальных компонентов приводит к уменьшению скорости реакции и выхода основного продукта (табл.). Порядки реакции по концентрациям NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>, BuOH, FeCl<sub>3</sub> и O<sub>2</sub> близки к первому. Полученные кинетические закономер-

ности свидетельствуют на участие в реакции окислительного алкоголиза моноядерных алкоксигипофосфитных комплексов Fe(III). Интегральная интенсивность сигнала ЭПР спиртовых растворов FeCl<sub>3</sub> по сравнению с его водными растворами снижается незначительно, что указывает на малую долю биядерных комплексов.

Образование алкоксигипофосфитных комплексов Fe(III) подтверждено УФ спектрами исследуемых растворов (рис.2). Спиртовый раствор FeCl<sub>3</sub> в отсутствие гипофосфита имеет полосу поглощения с максимумом при λ=370 нм. С добавлением в систему NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> и повышением его концентрации наблюдается смещение максимума этой полосы поглощения в коротковолновую область до 200 нм и нарастание интенсивности пропускания в максимуме.

Константа устойчивости, рассчитанная из спектрофотометрических данных, составляет 2,1 л моль<sup>-1</sup>, из кинетических – 3,6 л моль<sup>-1</sup>. Как видно из УФ спектров водно-спиртовых растворов FeCl<sub>3</sub> (рис.3) с увеличением концентрации спирта оптическая плотность раствора растет, максимум полосы поглощения смещается в длинноволновую область, указывая на формирование алкоксикомплекса Fe(III). По спектрофотомет-

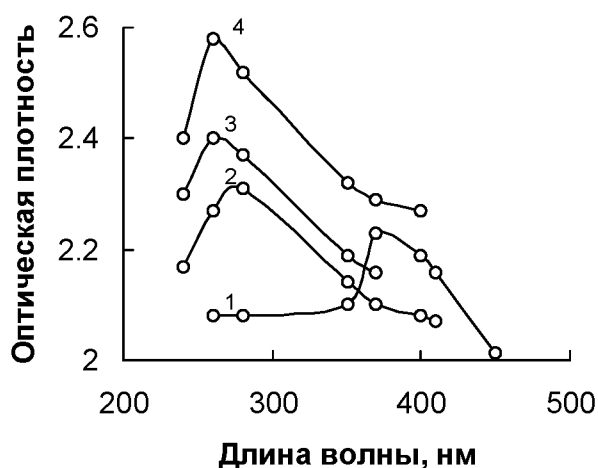


Рис. 2. УФ- спектры поглощения в системе  $\text{FeCl}_3 - \text{BuOH} - \text{NaH}_2\text{PO}_2$  при  $25^\circ\text{C}$  и  $[\text{FeCl}_3] 0,012$ ;  $[\text{BuOH}] 10,9$ ;  $[\text{NaH}_2\text{PO}_2] \cdot 10^2$ : 1 – 0; 2 – 2,3; 3 – 4,6; 4 – 6,9 моль/л

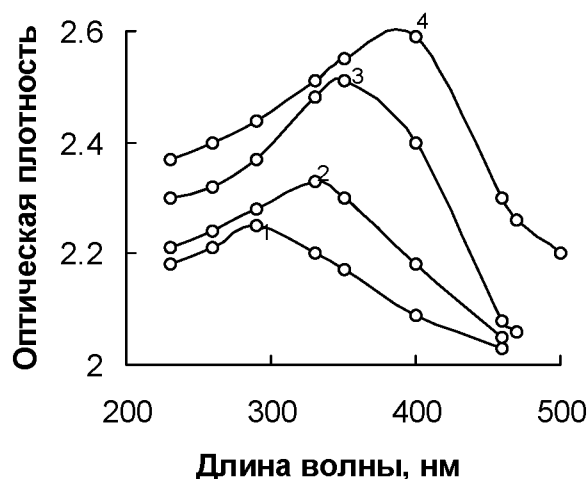
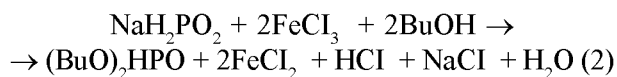


Рис. 3. УФ- спектры поглощения водно-спиртовых растворов  $\text{FeCl}_3 - \text{PrOH} - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  и  $[\text{FeCl}_3] 0,062$ ;  $[\text{PrOH}]$ : 1 – 0; 2 – 6,5; 3 – 10,5; 4 – 13,1 моль/л

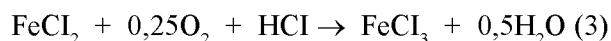
рическим данным константа устойчивости его равна 0,08, по кинетическим – 0,1 л моль<sup>-1</sup>.

Увеличение концентрации  $\text{HCl}$  до 0,5 моль/л положительно влияет на скорость реакции (1), тогда как выход дибутилфосфита незначительно уменьшается (табл.). УФ спектр раствора  $\text{FeCl}_3 - \text{BuOH}$  содержит полосу поглощения с максимумом при 370 нм, соответствующую молекулярной форме  $\text{FeCl}_3$ . В присутствии  $\text{HCl}$  появляются полосы поглощения, указывающие на образование анионной формы  $\text{FeCl}_4^-$ , что согласуется с данными [11, 12]. При увеличении концентрации  $\text{HCl}$  интенсивность этих полос возрастает, с чем, вероятно, связано повышение скорости реакции (1).

Установлено, что в анаэробных условиях спиртовой раствор  $\text{FeCl}_3$  окисляет гипофосфит натрия также до дибутилфосфита (табл.):



Введение  $\text{O}_2$  в данную систему приводит к реокислению  $\text{Fe(II)}$  и возвращению  $\text{Fe(III)}$  в каталитический цикл:



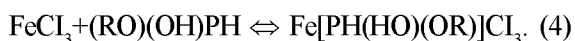
Мессбауэровская спектроскопия растворов *in situ* показала, что в атмосфере  $\text{Ar}$  содержание  $\text{Fe(III)}$  при добавлении гипофосфита постепенно снижалось от 100 до 22%, а содержание  $\text{Fe(II)}$  к концу опыта достигало 88%. При этом в ходе

опыта наблюдалось заметное уменьшение квадрупольного расщепления ( $\Delta$ ) и тенденция к уменьшению изомерного сдвига ( $\delta$ ) для трехвалентного состояния, что свидетельствует о координации акцепторных лигандов. В атмосфере кислорода содержание  $\text{Fe(III)}$  в течение опыта понижалось лишь на 13,5%. Однако постепенное уменьшение квадрупольного расщепления для трехвалентного состояния свидетельствовало о том, что восстановление протекает постоянно. Параметры  $\text{Fe(III)}$  изменялись, указывая на координацию лигандов и появление более симметричного окружения иона  $\text{Fe}^{+3}$ . Формы  $\text{Fe(II)}$  также менялись в ходе опыта, что говорит об изменении его лигандного окружения.

Идентичность продуктов, полученных в анаэробных и аэробных условиях, данные ГР спектроскопии, экстремальный вид конверсионных и потенциометрических кривых свидетельствует о раздельном редокс-механизме процесса (1). На первом участке кривых превалирует процесс восстановления  $\text{Fe(III)}$  гипофосфитом (2), с чем связано катодное смещение редокс-потенциала в начале опыта, на ниспадающем участке – реокисление  $\text{Fe(II)}$  кислородом (3), сопровождающееся постепенным возвращением потенциала к исходному значению. В точке максимума скорости обоих процессов равны:  $W_{\text{max}} = W_{\text{в}} = W_{\text{ок}}$ .

Полученные результаты эксперимента, физико-химические исследования, литературные данные по реакциям гидрофосфорильных соедине-

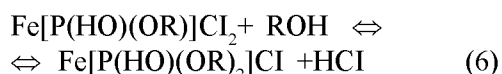
ний [1,3] позволили нам предложить координационный механизм реакции восстановления Fe(III) гипофосфитом в спирте. Согласно спектрам ЯМР<sup>31</sup>P, гипофосфит натрия в спиртовом растворе существует преимущественно в виде алкилгипофосфита (RO)H<sub>2</sub>PO, характеризующегося хим. сдвигом 14,91 м.д. [10]. Замена иона Na<sup>+</sup> на алкильный радикал способствует увеличению кислотности связи P-H и реакционной способности гипофосфита в реакциях нуклеофильного присоединения. В присутствии ионов переходных металлов алкилгипофосфиты быстро переходят в гидроксидные производные RO(HO)PH [13] и, благодаря наличию неподеленной пары электронов, формируют металлокомплексы, хорошо проявляющиеся в спектре ЯМР<sup>31</sup>P реакционного раствора (δ - 11,3 м.д.). В спиртовом растворе Fe(III) образуются алкоксигипофосфитные комплексы.



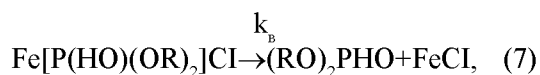
В результате такой координации кислотность связи P-H, подобно другим связям атомов H с гетероатомами, резко усиливается, что способствует ее диссоциации и элиминированию HX из комплексов:



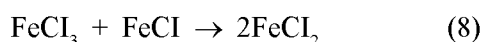
В последующей стадии осуществляется координация спирта и его депротонизация:



Образующиеся алкоксигипофосфитные комплексы Fe(III) на лимитирующей стадии подвергаются двухэлектронному редокс-распаду с образованием диалкилфосфита и восстановленной формы металла:



который быстро окисляется до FeCl<sub>2</sub>



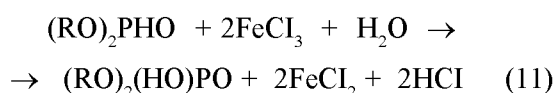
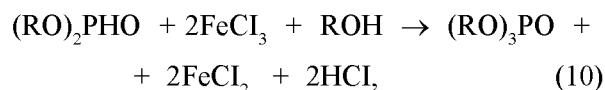
Гомолитический одноэлектронный распад не происходит, так как использование ингибитора радикалов – бензохинона – не препятствует процессу. Окислительный гетеролиз облегчается в

присутствии лигандов, образующих комплексы с восстановленной формой, и окислителей, препятствующих их накоплению [14]. В присутствии кислорода происходит реокисление FeX<sub>2</sub> и раствор Fe(III) способен окислять дополнительные порции гипофосфита. Согласно экспериментальным данным и предложенному механизму, при pH=const редокс-распад промежуточного алкоксигипофосфитного комплекса железа (III) описывается следующим кинетическим уравнением:

$$W_{\text{max}} = W_b = k_b [\text{NaH}_2\text{PO}_2][\text{ROH}][\text{FeCl}_3] \quad (9)$$

где [NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>], [ROH], [FeCl<sub>3</sub>] – концентрации гипофосфита, спирта, галогенида железа (III) в растворе, моль/л; k<sub>b</sub> – константа скорости восстановления Fe(III) гипофосфитом, которая составляет 1,5·10<sup>-3</sup> л<sup>2</sup>/(моль<sup>2</sup> мин).

Предложенный координационный механизм реакции (2) подтверждается зависимостью констант скоростей от состава комплексов Fe(III), низким значением энергии активации (E≠=54 кДж/моль) и отрицательной величиной энтропии активации (DS≠= - 157,0 Дж/моль К). В дальнейшем диалкилфосфит может окисляться комплексами Fe(III) до ди- и триалкилфосфата:



Таким образом, показано, что в спиртовых растворах галогенидов Fe(III) гипофосфит натрия окисляется до диалкилфосфитов, ди- и триалкилфосфатов в мягких условиях. Реакция окислительного алкоксилирования может быть использована для получения ценных эфиров фосфористой и фосфорной кислот, ныне существующая технология получения которых базируются на токсичном белом фосфоре и его хлорпроизводных.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Юделевич В.И., Соколов Л.В., Ионин Б.И. // Усп.хим. 1980. Т.49. В.1. С. 92.
2. Okamoto J., Kusano T., Takamuku S. // Phosp., Sulfur, Silicon and Relat. Elem. 1991. V.55. N1-4. P. 195.
3. Нифантьев Э.Е. Химия гидрофосфорильных соединений. М.: Наука, 1983. С. 262.

4. Прокопчик А.Ю., Ляконис Ю.Ю., Розовский Г.И., Луныцкас А.М. // Труды АН Лит.ССР. Сер.Б. 1977. Т.1. № 98. С.13.
5. Kimura M., Seki K., Horei H., Tsukanara K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1996. V.69. P. 613.
6. Mohnot K., Sharma P.K., Banerji K.K. // J. Indian Chem. Soc. 1997. V.74. N 1. P.12.
7. Wojciechowski K., Malecki A. // Int. J. Chem. Kinet. 1999. V. 31. P. 737.
8. Алешкова М.М., Полимбетова Г.С., Ибраимова Ж.У., Борангазиева А.К., Бугубаева Г.О. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2005. № 6. С.8.
9. Нифантьев Э.Е. Химия фосфорорганических соединений. М.: Изд., МГУ, 1971. 350 с.
10. Нифантьев Э.Е., Васянина Л.К. Спектроскопия ЯМР  $^{31}\text{P}$ . М.: МГПИ, 1986. С. 148.
11. Диченская В.И., Ковбык А.А., Дулова В.И., Захаров И.Н. // Коорд. хим. 1982. Т.8. № 9. С. 1219.
12. Богомолов А.Ю., Смирнов В.В., Ростовщикова Т.Н., Герасимов П.В. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 2. С.253.
13. Троицкая А.Д. Проблемы координационной химии. Реакционная способность координационных соединений. М.: Наука, 1976. С.7.

14. Темкин О.Н. Введение в металлокомплексный катализ. Катализ и координационная химия. М.: Изд. МИТХТ, 1980. С. 185.

### Резюме

50-80°C температурада  $\text{FeCl}_3$ -тің бутанолдағы ерітіндісінде натрий гипофосфитінің оттегімен фосфорлы және фосфор қышқылы эфирлеріне дейін тотығатыны анықталды. Редокс-потенциометрия, ИК-, УФ-, ЭПР-, ГР-, ЯМР $^{31}\text{P}$  – спектроскопия, РФА, газды-сұйықты хроматография әдістерімен процестің түйінді реакциялары табылды: гипофосфиттің  $\text{Fe(III)}$  хлоридімен фосфор қышқылдары эфирлеріне дейін тотығуы және  $\text{Fe(II)}$ -нің оттегімен тотығуы. Фосфорорганикалық өнім-дердің молярлық қатынасы реакциялық ортаның құрамына байланысты.

Институт органического катализа  
и электрохимии им. Д.В.Сокольского МОН РК,  
г.Алматы  
Поступила 22.04.2008 г.