

УДК 541.128.12:547.241

Р.Р. АБДРЕИМОВА, Ф.Х. ФАИЗОВА,  
А.К. БОРАНГАЗИЕВА, А.А. КАРИМОВА, Ж.Н. СУЛЕЙМЕНОВА

## ОКИСЛЕНИЕ БЕЛОГО ФОСФОРА ТЕТРАХЛОРМЕТАНОМ В БУТИЛОВОМ СПИРТЕ В ПРИСУТСТВИИ Cu И CuI

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

Реакция окисления белого фосфора тетрахлорметаном в спиртово-пиридиновых растворах значительно ускоряется при добавке порошка металлической меди или иодида меди в результате их превращения *in situ* в соль меди (II) или молекулярный иод, соответственно. Основными продуктами реакции в присутствии медного порошка являются P(III) производные, а при катализе иодидом меди - P(V) эфир. Обсуждаются механизмы каталитических реакций.

Соли меди (II) являются катализаторами реакции окисления белого фосфора (P<sub>4</sub>) тетрахлорметаном в алифатических спиртах с образованием эфиров фосфористой и фосфорной кислот. Эта каталитическая реакция протекает через ключевые стадии внутрисферного восстановления Cu(II) белым фосфором до элементной меди с образованием фосфорорганических продуктов и реокисления меди тетрахлорметаном до солей Cu(II) [1]. Известно, что в присутствии аминов (BuNH<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N) тетрахлорметан способен окислять не только элементную медь, но и соли Cu(I) [2]. Из механизма реакции окисления P<sub>4</sub> тетрахлорметаном в спиртах следует предположение о возможности использования медного порошка и производных Cu(I) в качестве прекурсоров, превращающихся в активные катализаторы этой реакции при помещении их в реакционный раствор. Недавно нами установлено, что скорость реакции действительно возрастает при добавке порошка металлической меди или иодида меди. В настоящей работе представлены результаты исследования кинетики накопления фосфорорганических продуктов и механизма реакции окислительного алкохолиза белого фосфора в присутствии Cu и CuI.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрахлорметан, *n*-бутанол, пиридин (Py) и толуол (PhMe) предварительно очищали и осушали по общепринятым методикам [3]. Аргон осушали, пропуская через хлорид кальция. Для работы использовали реактивы марки «х.ч.». Навеску белого фосфора отрезали и взвешивали

под водой, последовательно промывали этиловым спиртом и толуолом при комнатной температуре, а затем растворяли в безводном толуоле при температуре плавления P<sub>4</sub> (45-50°C). Концентрацию растворенного P<sub>4</sub> определяли методом иодометрического титрования [4].

Каталитический процесс окисления P<sub>4</sub> тетрахлорметаном в *n*-бутаноле изучали на замкнутой изотермической установке, состоящей из интенсивно встряхиваемого реактора типа «каталитическая утка» и бюретки, заполненной аргонном. Навеску Cu (или CuI) вносили в смешанный раствор, содержащий *n*-BuOH, CCl<sub>4</sub> и Py, перемешивали и продували аргонном в течение 10 мин, а затем вливали в реактор раствор P<sub>4</sub> в толуоле из капельной воронки. Общий объем раствора в реакторе составлял 10-15 мл. С целью наблюдения за конверсией P<sub>4</sub> в ходе опыта отбирали небольшие пробы раствора для хроматографического анализа ежечасно, а для определения кинетики накопления продуктов - каждые 10-20 мин. Количественный анализ фосфорорганических соединений по отношению к стандартным образцам осуществляли на капиллярной колонке CP SIL 19CB длиной 25 м, диаметром 0,25 мм на газовых хроматографах Chrompack 9002 с пламенно-ионизационным детектором и «Кристалл 200М» с термо-ионным детектором.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что при добавке порошка металлической меди скорость реакции окислительного алкоксилрования белого фосфора в смешанном растворе, содержащем бутанол, пиридин,

Таблица 1. Окислительный алкоголиз белого фосфора в присутствии медного порошка

№оп.	Cu мг (мг-ат)	P <sub>4</sub> (ммоль)	BuOH мл (об.%)	CCl <sub>4</sub> мл (об.%)	Pу мл (об.%)	PnMe мл (об.%)	Время (час)	ηΣ (%)	I <sup>a</sup> (%)	2 <sup>a</sup> (%)	3 <sup>a</sup> (%)
1	-	0,33	6 (40)	3,75 (25)	2,25 (15)	3 (20)	3	41	31	4	6
2 <sup>b</sup>	-	0,22	4 (40)	3 (30)	1 (10)	2 (20)	3	34	29	-	5
3 <sup>b</sup>	14 (0,22)	0,22	4 (40)	3 (30)	1 (10)	2 (20)	3	58	53	-	5
4 <sup>b</sup>	14 (0,22)	0,22	4 (40)	3 (30)	1 (10)	2 (20)	3	79	66	-	13
5	14 (0,22)	0,22	4 (40)	3 (30)	1 (10)	2 (20)	3	100	63	-	37
6	15 (0,24)	0,24	5 (50)	2 (20)	1 (10)	2 (20)	3	100	51	-	49
7	70 (1,10)	0,22	5 (50)	2 (20)	1 (10)	2 (20)	2	100	52	-	48
8	50 (0,79)	0,28	4 (40)	3 (30)	1 (10)	2 (20)	2	100	57	14	29
9	50 (0,79)	0,28	5 (50)	3 (30)	-	2 (20)	2	3	1	1	1
10	21 (0,33)	0,33	6 (40)	3,75 (25)	2,25 (15)	3 (20)	2	100	60	24	16

Условия реакции: 60°C; атмосфера аргона.

<sup>a</sup> 1 – дибутилфосфит P(O)H(OBu)<sub>2</sub>, 2 – бутилфосфит P(O)H(OH)OBu, 3 – трибутилфосфат PO(OBu)<sub>3</sub>.

<sup>b</sup> при 40°C; <sup>a</sup> при 50°C.

тетрахлорметан и толуол возрастает в 2-3 раза. В зависимости от условий реакции, образуются дибутилфосфит P(O)H(OBu)<sub>2</sub> **1** (53-66%), бутилфосфит P(O)H(OH)OBu **2** (0-24%) и трибутилфосфат P(O)(OBu)<sub>3</sub> **3** (5-48%) (Табл. 1).

В отсутствие медного катализатора стехиометрическая реакция окисления P<sub>4</sub> тетрачлорметаном идет медленно, за 3 час суммарный выход фосфорорганических соединений (ηΣ) при различных составах реакционных растворов составляет 41 и 34 % при температуре 60 и 40°C соответственно (Табл. 1, опыты 1, 2). При введении в тот же самый раствор эквимолярного по отношению к белому фосфору количества медного порошка при 40°C, конверсия P<sub>4</sub> возрастает приблизительно вдвое (Табл. 1, опыт 3). Анализ газовой фазы над реакционным раствором показывает присутствие хлороформа, являющегося продуктом восстановления тетрачлорметана. Увеличение температуры опыта до 50°C приводит к возрастанию суммарного выхода фосфорорганических соединений до 79% за 3 час (Табл. 1, опыт 4). Полная конверсия P<sub>4</sub> в фосфорорганические продукты наблюдается при 60°C и увеличении молярного отношения Cu/P<sub>4</sub> до 3-5 (Табл. 1, опыты 5-8). Во всех экспериментах основным продуктом реакции является дибутилфосфит **1**. Бесцветный реакционный раствор после введения красного медного порошка быстро приобретает зеленоватый цвет, что свидетельствует об окислении меди тетрачлорметаном. При добавке P<sub>4</sub> раствор опять обесцвечивается, а затем в ходе опыта начинает желтеть. После завершения реакции в реакторе остается раствор светло-коричневого цвета, характерный для раствора CuCl в пиридине [2], и голубой осадок пиридиновых комплексов Cu(II).

Пиридин является необходимым компонентом реакционного раствора, поскольку он способствует диссоциации спирта и регенерации катализатора. В отсутствие пиридина образуются лишь следы фосфорорганических эфиров (Табл. 1, опыт 9). Хроматографический мониторинг фосфорорганических продуктов в ходе опыта 10 выявил промежуточное формирование трибутилфосфита P(OR)<sub>3</sub>, содержание которого достигает 7% на 50 мин реакции, а к 90 мин снижается до нуля (Рис. 1).

Выход основного продукта дибутилфосфита **1** также проходит через максимум и достигает к

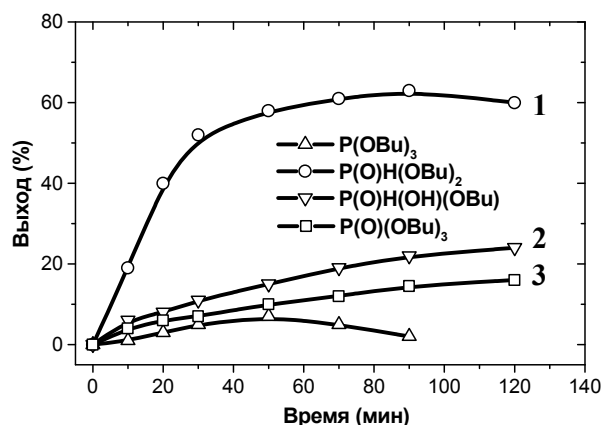
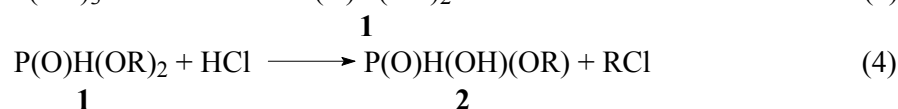
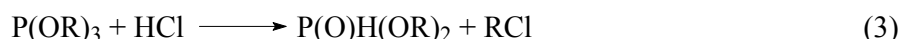


Рис. 1. Кинетика накопления продуктов окисления белого фосфора тетрахлорметаном в присутствии медного порошка. Условия реакции: каталитический раствор [Cu 21 мг, 0,33 мг-атом; P<sub>4</sub> 0,11 М раствор в толуоле, 3 мл, 0,33 ммоль; *n*-BuOH 6 мл (40 об.%); CCl<sub>4</sub> 3,75 мл (25 об.%); Py 2,25 мл (15 об.%)] интенсивно перемешивается в атмосфере аргона при 60°C

концу реакции 60%, а выходы бутилфосфита **2** и трибутилфосфата **3** постепенно возрастают до 24 и 16% соответственно.

Из полученных данных следует, что элементная медь при введении в реакционный раствор быстро окисляется тетрахлорметаном с образованием CuCl<sub>2</sub> по уравнению (1) [2]. Дихлорид меди восстанавливается белым фосфором с выделением меди и промежуточного соединения P(OR)<sub>3</sub> (**2**) [1]. Триалкилфосфит активно реагирует с компонентами каталитического раствора. В присутствии выделяющейся по уравнению (2) кислоты, он легко подвергается двухступенчатому ацидолизу по реакциям (3, 4) с образованием ди- и моноалкилфосфитов **1** и **2** [5]. Триалкилфосфат **3** формируется в результате окисления P(OR)<sub>3</sub> тетрахлорметаном в спирте (5) [6]. Реакция окисления выделяющейся по реакции (2) элементной меди тетрахлорметаном (1) замыкает каталитический цикл.



Благодаря быстрому *in situ* превращению меди в комплекс Cu(II), процесс окислительного алкоголиза P<sub>4</sub> в присутствии медного порошка и ацидокомплексов Cu(II) протекает через аналогичные ключевые реакции и имеет единый механизм, который подробно обсужден ранее в работе [1].

Установлено, что при добавке иодида меди скорость реакции окислительного алкоголиза белого фосфора возрастает в 2-5 раз, а основным продуктом реакции становится трибутилфосфат **3**, образующийся с выходом 73-100%. Кроме **3**, в продуктах реакции обнаружены небольшие количества дибутилфосфита **1** (до 8%) и бутилфосфита **2** (до 5%) (Табл. 2).

Без CuI реакция идет медленно, суммарный выход фосфорорганических соединений при температуре 60°C составляет 46% за 3 час (Табл. 2, опыт 1).

При введении CuI в тот же самый раствор при молярном отношении CuI/P<sub>4</sub>, равном 0,5, скорость реакции возрастает приблизительно вдвое и за то же самое время P<sub>4</sub> нацело превращается в трибутилфосфат **3** (Табл. 2, опыт 2). Увеличение молярного отношения CuI/P<sub>4</sub> до 1 приводит к сокращению времени реакции до 2 час (Табл. 2, опыт 3). Снижение температуры опыта до 50 и 40°C закономерно приводит к уменьшению скорости реакции (Табл. 2, опыты 4, 5). Дальнейшее увеличение молярного отношения CuI/P<sub>4</sub> до 2 и 2,8 способствует полному превращению P<sub>4</sub> в фосфорорганические продукты за 2 и 1 час соответственно (Табл. 2, опыты 6, 7). Однако в отсутствие пиридина даже при большом количестве введенного катализатора скорость реакции резко замедляется и образуются следовые количества продуктов (Табл. 2, опыт 8).

После перемешивания при 40-60°C светлого порошка CuI с бесцветным раствором,

Таблица 2. Окислительный алкоholesиз белого фосфора в присутствии иодида меди

№ оп.	CuI мг (ммоль)	P <sub>4</sub> (ммоль)	BuOH мл (об.%)	CCl <sub>4</sub> мл (об.%)	Время (час)	ηΣ (%)	I <sup>a</sup> (%)	2 <sup>b</sup> (%)	3 <sup>a</sup> (%)
1	-	0,22	4 (40)	3 (30)	3	46	33	-	13
2	21 (0,11)	0,22	5 (50)	2 (20)	3	100	-	-	100
3	42 (0,22)	0,22	4 (40)	3 (30)	2	100	-	-	100
4 <sup>b</sup>	42 (0,22)	0,22	4 (40)	3 (30)	3	100	3	-	97
5 <sup>b</sup>	42 (0,22)	0,22	4 (40)	3 (30)	3	81	8	-	73
6 <sup>b</sup>	84 (0,44)	0,22	4 (40)	3 (30)	2	100	8	-	92
7	150 (0,79)	0,28	4 (40)	3 (30)	1	100	2	5	93
8 <sup>c</sup>	150 (0,79)	0,28	5 (50)	3 (30)	2	6	3	2	1
9 <sup>d</sup>	I <sub>2</sub> 56 (0,22)	0,22	4 (40)	3 (30)	2	100	30	-	70

Условия реакции: PhMe 2 мл (20 об.%), Py 1 мл (10 об.%), 60°C; атмосфера аргона.

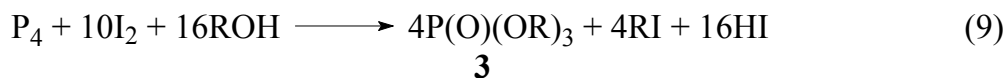
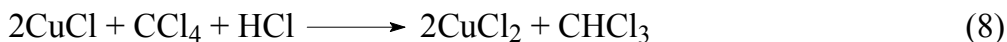
<sup>a</sup> 1 – дибутилфосфит P(O)H(OBu)<sub>2</sub>, 2 – монобутилфосфит P(O)H(OH)(OBu), 3 – трибутилфосфат PO(OBu)<sub>3</sub>.

<sup>b</sup> при 50°C; <sup>c</sup> при 40°C; <sup>d</sup> без пиридина; <sup>e</sup> молекулярный иод вместо CuI.

содержащим тетрахлорметан, пиридин и *n*-бутанол, раствор становится темно-бурым. При добавке раствора P<sub>4</sub> в толуоле, цвет каталитического раствора сначала меняется на оранжевый, а затем темно-красный и красно-коричневый. Этот цвет сохраняется в течение всего каталитического процесса окислительного алкоholesиза P<sub>4</sub>, после которого в реакторе остаются красно-коричневые растворы с голубыми осадками пиридиновых комплексов Cu(II). Визуальные наблюдения красно-коричневого окрашивания каталитического раствора и данные хроматографического анализа о преимущественном образовании триалкилфосфата 3 позволили предположить выделение свободного иода в ходе реакции. Ранее нами было установлено, что в атмосфере кислорода и в присутствии каталитических систем, включающих молекулярный иод, белый фосфор подвергается окислительному алкоholesированию с селективным образованием триалкилфосфатов [7, 8].

Для проверки каталитической способности I<sub>2</sub> в реакции окисления P<sub>4</sub> тетрахлорметаном в инертной атмосфере проведен эксперимент, в котором CuI был заменен на I<sub>2</sub> при молярном отношении I<sub>2</sub>/P<sub>4</sub>, равном 1. В течение 2 час была достигнута полная конверсия белого фосфора в дибутилфосфит 1 и трибутилфосфат 3 с выходами 30 и 70% соответственно (Табл. 2, опыт 9). Результаты этого эксперимента свидетельствуют о том, что молекулярный иод, изначально введенный или образованный в ходе реакции, способен катализировать реакцию окисления P<sub>4</sub> тетрахлорметаном в спирте.

Иод может появиться в реакционном растворе только при взаимодействии CuI с CCl<sub>4</sub>. Как известно, в присутствии пиридина соли Cu(I) окисляются тетрахлорметаном, хотя и медленнее, чем элементная медь [2]. Очевидно, CuI окисляется до смешанного иодидхлорида меди (6), который быстро разлагается с образованием CuCl и I<sub>2</sub> (7). Тетрахлорметан окисляет монохлорид меди до дихлорида, способного осуществить окислительное алкоholesирование P<sub>4</sub> до P(III) соединения P(OR)<sub>3</sub> по реакции (2). Однако, образовавшийся молекулярный иод является более сильным, чем Cu(II), двухэлектронным окислителем со стандартным потенциалом восстановления I<sub>2</sub> до 2I<sup>-</sup>, равным 0,536 В [9]. Поэтому именно I<sub>2</sub> является ответственным за окисление бе-



лого фосфора до P(V) продукта **3** по уравнению (9). Образующийся иодоводород окисляется тетрахлорметаном до иода (10), который опять вступает в реакцию с белым фосфором. Однако, концентрация  $\text{I}_2$  после каждого каталитического цикла снижается вследствие потери иода на образование алкилиодида (9).

Процесс окисления  $\text{P}_4$  до  $\text{PO}(\text{OR})_3$  **3** иодом (9) включает в себя десять реакций двухэлектронного восстановления  $\text{I}_2$  белым фосфором и его производными, а также ряд стадий алкоголиза (Рис. 2).

В результате окислительного присоединения иода тетраэдрическая молекула белого фосфора превращается в бициклический диидотетрафосфин  $\text{P}_4\text{I}_2$ , который реагирует со спиртом с образованием диалкокситетрафосфина  $\text{P}_4(\text{OR})_2$ . В последующих чередующихся стадиях окислительного иодирования и алкоголиза этого и других промежуточных соединений разрываются оставшиеся P-P связи и формируются цикличес-

кие  $[\text{P}_4\text{I}_2(\text{OR})_2, \text{P}_4\text{I}(\text{OR})_3]$  и линейный  $[\text{P}_2\text{I}(\text{OR})_3]$  иодалкоксифосфины. В результате окислительно-алкоксирования  $\text{PI}_2(\text{OR})_3$  расщепляется последняя P-P связь и образуется иоддиалкоксифосфин  $\text{PI}(\text{OR})_2$ , продуктом алкоголиза которого является промежуточный триалкилфосфит  $\text{P}(\text{OR})_3$ , реагирующий по нескольким направлениям. По первому маршруту  $\text{P}(\text{OR})_3$  претерпевает двухступенчатое деалкилирование до диалкилфосфита **1** и алкилфосфита **2**. Исходя из данных Табл. 2 о низких выходах продуктов **1** и **2**, можно сделать вывод, что вклад первого направления превращений триалкилфосфита невелик. Значительно активнее протекает второй маршрут, включающий стадии окислительного присоединения иода к  $\text{P}(\text{OR})_3$  с образованием неустойчивого диидотриалкоксифосфорана  $\text{PI}_2(\text{OR})_3$ , его разложения с выделением  $\text{RI}$  и  $\text{P}(\text{O})\text{I}(\text{OR})_2$  и алкоголиза последнего с формированием основного продукта триалкилфосфата **3** (Рис. 2). Третьим возможным путем исчезновения промежуточного триалкил-

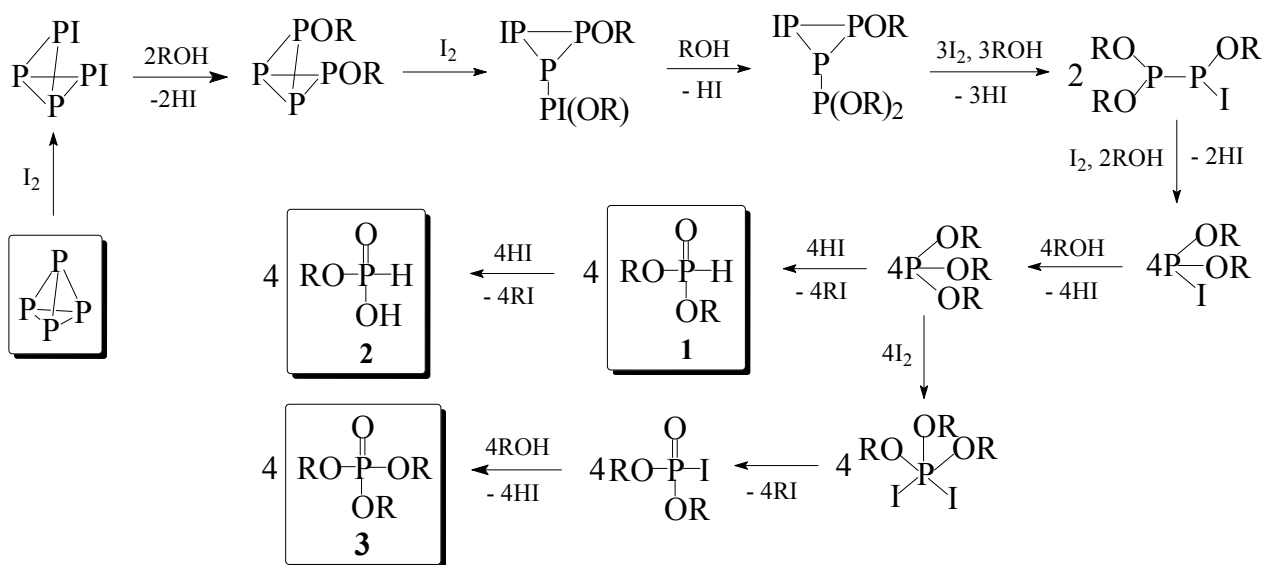


Рис. 2. Схема предполагаемого механизма реакции окисления белого фосфора иодом в спирте

фосфита является его взаимодействие с  $\text{CCl}_4$  по уравнению (5).

Процесс окисления белого фосфора тетрахлолорметаном в спиртово-пиридиновых растворах  $\text{CuI}$  стимулируется более высокими энергиями формирующихся P-O и P=O связей по сравнению с энергией разрывающейся P-P связи молекулы  $\text{P}_4$  (335, 544 и 201 кДж/моль, соответственно) и большими значениями стандартных редокс-потенциалов переходов образующегося *in situ*  $\text{I}_2$  в  $\text{I}^-$  (0,536 В) [9] и  $\text{CCl}_4$  в  $\text{CHCl}_3$  (0,541 В) [10].

Таким образом, в данной работе впервые рассмотрено каталитическое воздействие соединений меди в низших степенях окисления,  $\text{Cu}$  и  $\text{CuI}$ , на реакцию окисления белого фосфора тетрахлолорметаном в спиртово-пиридиновых растворах. Оно происходит из-за *in situ* превращения  $\text{Cu}$  и  $\text{CuI}$  в активные катализаторы реакции,  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{I}_2$ , соответственно. В присутствии  $\text{Cu}$  и  $\text{CuI}$  полная конверсия  $\text{P}_4$  в фосфорорганические соединения достигается в приблизительно одинаковых условиях: 50-60°C; инертная атмосфера;  $\text{Cu}$  ( $\text{CuI}$ )/ $\text{P}_4 = 0,5-3$ ;  $\text{RON} = 40-50$  об.%;  $\text{CCl}_4 = 20-30$  об.%;  $\text{Py} = 10-15$  об.%;  $\text{PhMe} = 10-20$  об.%. Однако, механизм процесса при замене одного катализатора на другой кардинально меняется, поэтому основными продуктами реакции, катализируемой медным порошком, являются P(III)-эфиры, а в присутствии иодида меди происходит более глубокое окисление  $\text{P}_4$  до P(V)-эфира.

Реакция окисления белого фосфора тетрахлолорметаном при введении медного порошка в спиртово-пиридиновые растворы протекает в результате непрерывного повторения ключевых стадий окисления  $\text{Cu}$  тетрахлолорметаном с образованием  $\text{Cu(II)}$  иона и внутрисферного восстановления  $\text{Cu(II)}$  белым фосфором до  $\text{Cu}$  с формированием эфиров фосфористой кислоты. В присутствии  $\text{CuI}$  механизм реакции включает ключевые стадии окисления  $\text{CuI}$  в пиридиновом ра-

створе тетрахлолорметана до молекулярного иода, восстановления  $\text{I}_2$  белым фосфором с образованием иодоводорода и эфира фосфорной кислоты и окисления иодоводорода тетрахлолорметаном до иода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Абдреймова Р. Р., Фаизова Ф. Х., Борангазиева А. К. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2007. № 4. С. 35.
2. Летучий Я. А., Лаврентьев И. П., Хидекель М. Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. Т. 6. С. 1399.
3. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1979. 541 с.
4. Термическая фосфорная кислота, соли и удобрения на ее основе // Сб. под ред. Постникова Н.Н. М.: Химия, 1976. 336 с.
5. Fakhraian H., Mirzaei A. // Org. Proc. Res. Develop. 2004. V. 8. P. 401.
6. Леманн Г.-А. // Химия и применение фосфорорганических соединений: Тез. докл. юбилейной 6 конф. 1977. Киев: Наукова думка, 1981. С. 194.
7. Дорфман Я. А., Абдреймова Р. Р., Полимбетова Г. С., Акбаева Д. Н., Айбасова С. М. // Кин. Кат., 1996, Т. 37, 199.
8. Айбасова С. М., Алиев М. Б., Фаизова Ф. Х., Дабеева А. К., Полимбетова Г. С., Абдреймова Р. Р. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2003. № 4. С. 41.
9. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987. 696 с.
10. Абдреймова Р. Р., Фаизова Ф. Х., Шахманов О. П., Полимбетова Г. С. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2007. № 1. С. 68.

#### Резюме

Спирт-пиридинді ерітіндіде ак фосфордың тетрахлолорметанмен тотығу реакциясы мыс ұнтағын немесе мыс иодидін қосқанда едәуір жылдамдайды. Себебі олар мыс (II) тұзына немесе молекулалық иодқа *in situ* айналады. Реакцияның негізгі өнімдері ретінде мыс ұнтағы катысуында P(III) туындылары, ал мыс иодидімен катализ кезінде P(V) эфирлері болып табылады. Каталитикалық реакция-лардың механизмі талқыланады.

Институт органического катализа  
и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК,  
г. Алматы  
Поступила 30.06.2008 г.