

Р.Р. АБДРЕИМОВА, В.Н. СТАЦЮК, А.А. КАРИМОВА, Г.С. ПОЛИМБЕТОВА

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АЛКОГОЛИЗА БЕЛОГО ФОСФОРА

Посвящается 75 годовщине рождения проф. Я.А. Дорфмана (1938-1996)

Аннотация

Исследован процесс окислительного алкоголиза белого фосфора с электрохимической регенерацией медного катализатора.

Ключевые слова: катализатор, регенерация, электрокаталитический синтез, окислительный алкоголиз, фосфор.

Кілт сөздер: катализатор, регенерация, электрокатализдік синтез, тотықтырғыш алкоголиз, фосфор.

Key words: catalyst, regeneration, **electrocatalytic synthesis**, oxidative alcoholysis, phosphorus.

В качестве окислителей белого фосфора (P_4) в реакциях получения эфиров фосфористой и фосфорной кислот в присутствии катализаторов на основе соединений меди (II) применялись кислород [1, 2], перекись водорода [3], органические пероксиды [4], тетрахлорметан [5, 6], способные реокислить восстановленную форму этих соединений и вернуть их в каталитический цикл. В данной работе регенерацию медного катализатора мы осуществляли путем электролиза. Метод электрохимической стабилизации металлокомплексных катализаторов переменной валентности, развитый Д. В. Сокольским и Я.А. Дорфманом [7], заключается в навязывании гомогенному катализатору необходимого окислительно-восстановительного потенциала при помощи внешнего источника тока. Важным достоинством электрохимической регенерации катализатора является упрощение реакционной системы, уменьшение количества отходов и увеличение выхода целевого продукта. Известно, что при использовании окислителя O_2 образуется вода, которая зачастую отравляет катализатор или стимулирует побочные реакции. Во избежание подобных нежелательных процессов, вместо ввода в реакцию окислителей (O_2 , Cl_2 , O_3 , H_2O_2 и др.) или восстановителей (H_2 , N_2H_4 и др.) катализатор может быть помещен либо в анодное, либо в катодное пространство электролизера, где осуществляется “безреагентная” регенерация катализатора. Целью настоящей работы было определение кинетических и термодинамических параметров, а также механизма электрокаталитического процесса окислительного алкоголиза белого фосфора.

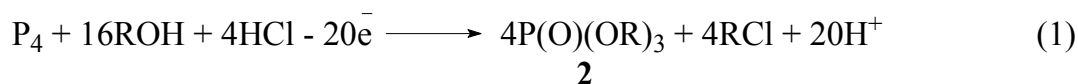
Экспериментальная часть

Электрокаталитический синтез эфиров кислот фосфора из белого фосфора и спиртов проводили при 40-80°C в трехэлектродной ячейке из стекла “пирекс” с разделенным

катодным и анодным пространством при перемешивании магнитной мешалкой в атмосфере аргона. Объем электролита был равен 10 мл. Редокс-потенциал пары $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ (E , мВ) измеряли платиновым электродом относительно насыщенного хлорсеребряного электрода. Анодом служила платиновая сетка с развитой поверхностью. Концентрации CuCl_2 и P_4 изменяли в интервале $(0,4 \div 2,0) \cdot 10^{-1}$ и $10^{-3} \div 10^{-2}$ М, соответственно. Ионную силу $\mu = 0,1 \div 0,5$ поддерживали при помощи LiClO_4 и NaClO_4 . Величину тока поддерживали постоянной в диапазоне $2 \div 6$ мА. Тетрафосфор вводили в ячейку в виде спиртового раствора. Количественный анализ фосфорорганических соединений проводили методом газовой хроматографии (хроматограф Модель 3700). Спирты предварительно очищали и осушали по общепринятым методикам [8]. Аргон осушали, пропуская через хлорид кальция. Катализатор CuCl_2 осушали при $80\text{-}100^\circ\text{C}$ до постоянного веса.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что в анодном пространстве диафрагменной ячейки с платиновыми электродами в спиртовом растворе CuCl_2 белый фосфор легко окисляется до смеси эфиров фосфора – диалкилфосфита $\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{OR})_2$ **1**, триалкилфосфата $\text{P}(\text{O})(\text{OR})_3$ **2**, а в ряде экспериментов наблюдается также образование следового количества промежуточного триалкилфосфита $\text{P}(\text{OR})_3$. Основным продуктом, выход которого достигает 60-80%, является триалкилфосфат **2**:



Кинетические и термодинамические закономерности, механизм электрокаталитического синтеза эфиров кислот фосфора из P_4 изучали путем исследования поведения системы $\text{CuCl}_2\text{-P}_4\text{-ROH-LiCl-LiClO}_4$ в отсутствие и в присутствии тока. При перемешивании в анодной части ячейки спиртовых (BuOH) растворов CuCl_2 (0,01 М) и LiCl (0,2 М) при 60°C в атмосфере аргона образуется прозрачный светло-зеленый раствор с начальным потенциалом $E_{\text{H}} = 310$ мВ. После добавления в ячейку спиртового раствора P_4 ($1,6 \cdot 10^{-3}$ М) при разомкнутой электрической цепи происходит быстрое восстановление CuCl_2 фосфором (процесс № 1), раствор темнеет и появляется обильный темно-коричневый осадок меди с примесью CuCl . Редокс-потенциал пары $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ при введении P_4 резко смещается в область более отрицательных потенциалов, а затем потенциал постепенно достигает постоянного значения $E_{\text{K}} = 218$ мВ к 50 мин (Рис. 1, кривая 1).

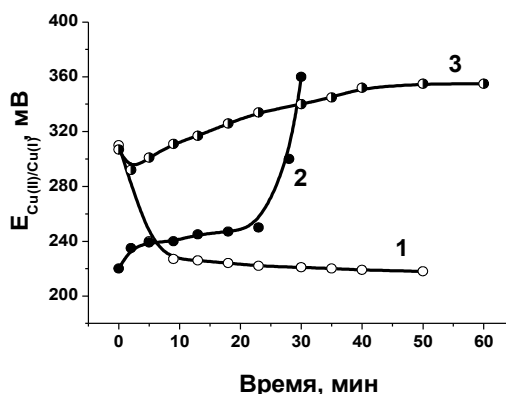


Рисунок 1 – Изменение потенциала каталитического раствора 0,01 М CuCl_2 , 0,2 М LiCl , 10 мл BuOH при проведении следующих процессов при 60°C в атмосфере аргона:

1 - стехиометрическое восстановление CuCl_2 до CuCl белым фосфором ($[\text{P}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) при разомкнутой электрической цепи; 2 - электроокисление CuCl до CuCl_2 на платиновом аноде при силе тока 2 мА;

3 - одновременное восстановление CuCl_2 до CuCl белым фосфором ($[\text{P}_4] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) и электроокисление CuCl до CuCl_2 на аноде при силе тока 2 мА при замкнутой электрической цепи

Хроматографический анализ раствора над осадком показал образование дибутилфосфита $\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{OBu})_2$ **1** (16%) и трибутилфосфата $\text{P}(\text{O})(\text{OBu})_3$ **2** (28%) (Табл. 1, опыт 1). В ходе опыта наблюдалось также промежуточное формирование небольшого количества трибутилфосфита $\text{P}(\text{OBu})_3$.

После окончания процесса химического восстановления CuCl_2 замыкали электрическую цепь и проводили анодное окисление CuCl при токе 2 мА (процесс № 2). В ходе электролиза осадок светлел, его количество уменьшалось, к 25 мин осадок исчезал, раствор в ячейке был сначала бесцветным, а к 30 мин приобрел первоначальный светло-зеленый цвет. Потенциал пары $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ сначала медленно смещался в сторону более положительных потенциалов, проходил через плато, а затем быстро возрастал до финального значения 360 мВ (Рис. 1, кривая 2). Хроматографический анализ раствора показал формирование дибутилфосфита **1** (23%) и трибутилфосфата $\text{P}(\text{O})(\text{OBu})_3$ **2** (55%) (Табл. 1, опыт 2).

Процесс окислительного алкоголиза P_4 с электрохимической регенерацией катализатора можно проводить не только по вышеописанной периодической методике, но и непрерывным способом. При введении P_4 в каталитический раствор при замкнутой электрической цепи происходит одновременное восстановление CuCl_2 до CuCl белым фосфором и электроокисление CuCl до CuCl_2 на аноде (процесс № 3). Потенциометрическая кривая при этом характеризуется небольшим минимумом в начале процесса, затем потенциал пары $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ в течение 60 мин постепенно смещается в область более положительных потенциалов до постоянного значения 355 мВ (Рис. 1, кривая 3). Хроматографический анализ раствора показал образование дибутилфосфита **1** (24%) и трибутилфосфата $\text{P}(\text{O})(\text{OBu})_3$ **2** (50%) (Табл. 1, опыт 3).

Таблица 1 – Электрохимический синтез эфиров кислот фосфора из P_4 и спиртов в присутствии CuCl_2

№ опыта	№ процесса	$\text{CuCl}_2 \cdot 10^2$ (M)	$\text{P}_4 \cdot 10^3$ (M)	Фон (M)	T (°C)	Время (мин)	1 (%)	2 (%)
1	1	1	1,6	LiCl (0,2)	60	50	16	28
2	2	1	1,6	LiCl (0,2)	60	30	23	55

3	3	1	1,6	LiCl (0,2)	60	60	24	50
4	2	1	1,6	LiCl (0,2)	70	60	40	52
5	2	1	1,6	LiCl (0,2)	80	40	13	80
6	2	1	0,8	LiCl (0,2)	60	50	34	61
7	2	4	1,6	LiClO ₄ (0,1)	70	40	20	78
8	2	1	2,2	NaClO ₄ (0,1)	60	70	15	45
9	3	1	2,2	NaClO ₄ (0,1)	60	50	21	54

Условия: атмосфера аргона; ROH 10 мл; I = 2 мА. Опыты 1-8: R = Bu, опыты 8, 9: R = Et. Выход продуктов определен методом газовой хроматографии: **1** = диалкилфосфит P(O)H(OR)₂, **2** = триалкилфосфат P(O)(OR)₃.

Процесс 1 - стехиометрическое восстановление CuCl₂ до CuCl белым фосфором в спирте при разомкнутой электрической цепи;

Процесс 2 - анодное окисление CuCl до CuCl₂ после окончания процесса 1;

Процесс 3 - одновременное стехиометрическое восстановление CuCl₂ до CuCl белым фосфором в спирте и анодное окисление CuCl до CuCl₂ при замкнутой электрической цепи.

Скорость смещения потенциала, величина ΔE и выход фосфорорганических продуктов возрастают с повышением температуры до 70 и 80°C (Табл. 1, опыты 4, 5). При увеличении молярного отношения CuCl₂/P₄ величина ΔE при восстановлении CuCl₂ уменьшается, осадок светлеет и облегчается стадия последующей электрохимической регенерации катализатора (Табл. 1, опыты 6, 7). Найденные закономерности соблюдаются и в среде этилового спирта (Табл. 1, опыты 8, 9). На основании полученных результатов сделали вывод о том, что процесс электрокаталитического синтеза (1) осуществляется путем чередования (i) объемной стехиометрической реакции восстановления CuCl₂ белым фосфором в спирте до меди с образованием фосфорорганических продуктов **1** и **2**, (ii) реакции окисления Cu дихлоридом меди до CuCl и (iii) электрохимической реакции окисления CuCl на аноде (рис. 2).

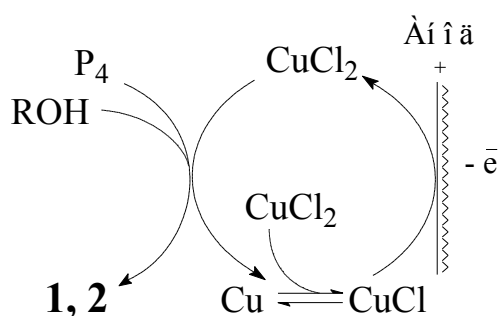


Рисунок 2 –Схема предполагаемого механизма окислительного алкоголиза белого фосфора

с электрохимической регенерацией медного катализатора

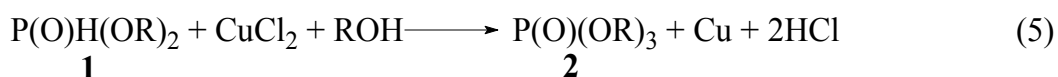
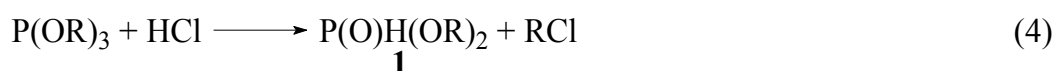
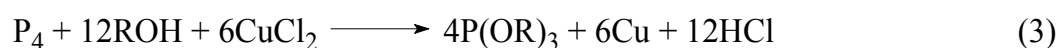
Формальным окислителем белого фосфора в уравнении (1) является электрический ток, но молекула P₄ не взаимодействует непосредственно с анодом, а передает ему электроны через катализатор-переносчик электронов - CuCl₂. Подобные процессы с участием катализаторов-переносчиков заряда основаны на том, что катализаторы, обратимо восстанавливаясь (или окисляясь) в растворе, окисляют (или восстанавливают) органические или неорганические субстраты [9].

Стехиометрическое восстановление CuCl₂ до CuCl белым фосфором в спирте.

Процесс образования основного продукта **2** выражается следующей брутто-реакцией:



Учитывая склонность P₄ и CuCl₂ к двухэлектронным редокс-реакциям, мы полагаем, что уравнение (2) складывается из нескольких нижеследующих уравнений. Первым продуктом окисления P₄ дихлоридом меди в спирте является промежуточный триалкилфосфит (3), который в присутствии кислоты, генерированной *in situ*, легко деалкилируется до диалкилфосфита **1** по уравнению (4) [10]. Триалкилфосфат **2** формируется в результате восстановления CuCl₂ диалкилфосфитом в спирте (5) [11].



В объеме ячейки протекает также обратимая реакция репропорционирования - окисления выделяющейся элементной меди дихлоридом меди:



реакции окисления P₄ до P(OR)₃ соединениями Cu(II) в алифатических спиртах (3) подробно изучен ранее и представлен нами в работе [2]. Для определения ядерности комплексов меди в растворах CuCl₂ в бутаноле процесс 1 исследовали при разных концентрациях хлоридов лития и меди (II). Постоянную ионную силу раствора μ = 0,5

поддерживали с помощью LiClO_4 . Найдено, что при изменении концентраций CuCl_2 в диапазоне $(4\div 10,8)\cdot 10^{-2}$ М и LiCl $(0\div 0,5)$ М восстановление CuCl_2 белым фосфором в бутиловом спирте при 50°C протекает за 25-55 мин. Потенциометрические кривые после первоначального резкого смещения (ΔE) в область более отрицательных потенциалов достигают постоянных значений E_k , представленных в Табл. 2.

Таблица 2 – Влияние концентраций хлоридов лития и меди (II) на конечный потенциал восстановления CuCl_2 белым фосфором в бутаноле

CuCl_2 $\cdot 10^2$ (М)	E_k (мВ)					
	0,5 М LiClO_4	0,1 М LiCl , 0,4 М LiClO_4	0,2 М LiCl , 0,3 М LiClO_4	0,3 М LiCl , 0,2 М LiClO_4	0,4 М LiCl , 0,1 М LiClO_4	0,5 М LiCl
4,0	587 ±2	582 ±1	573 ±2	565 ±1	555 ±2	548 ±3
4,9	596 ±1	590 ±2	583 ±2	575 ±1	563 ±2	555 ±1
6,65	608 ±3	602 ±2	594 ±1	588 ±2	575 ±1	565 ±1
8,35	615 ±1	608 ±1	602 ±2	595 ±1	582 ±2	573 ±2
10,8	623 ±2	616 ±1	610 ±2	602 ±1	592 ±2	580 ±1

Условия: 50°C ; атмосфера аргона; BuOH 10 мл; $\mu = 0,5$; $[\text{P}_4] = 1,05\cdot 10^{-3}$ М; $[\text{Cu}^+] = 2,1\cdot 10^{-2}$ М.

Найдено, что кинетические кривые стехиометрического восстановления CuCl_2 белым фосфором при $[\text{Cl}^-] = \text{const}$ линеаризуются в координатах $E_k - \lg \text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ с наклоном, равным 62 мВ (рис. 2).

Это свидетельствует о доминировании моноядерных комплексов меди (II) и меди (I) в спиртовой среде. Графическим решением зависимостей $\lg C_{\text{P}_4}$ от времени восстановления CuCl_2 рассчитали значения констант скорости первого порядка k_v , равные $1,8\cdot 10^{-2}$ и $5,3\cdot 10^{-2}$ мин^{-1} при 40 и 60°C . Энергия и энтропия активации реакции восстановления CuCl_2 белым фосфором составляют 46 кДж/моль и -109 Дж/моль·К, соответственно.

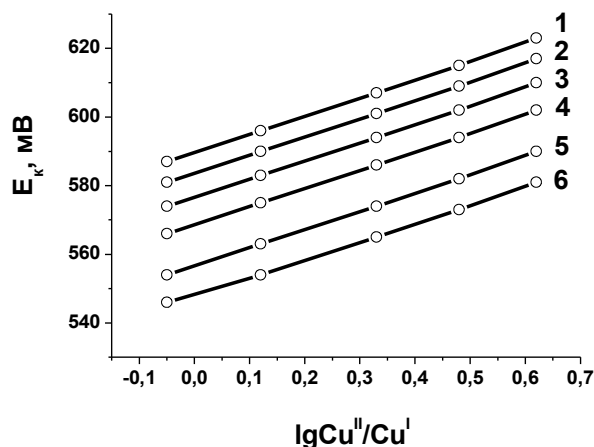


Рисунок 2 – Изменение конечного потенциала платинового электрода в зависимости от $\lg\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$

при химическом восстановлении CuCl_2 до CuCl белым фосфором ($[\text{P}_4] = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) при различных концентрациях LiCl (M): 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,4; 6 – 0,5

Анодное окисление CuCl до CuCl_2 . При включении тока после завершения процесса 1 хлорид меди легко окисляется на платиновом аноде до полной регенерации катализатора:



Процесс (7) проводили при малой силе тока 2-6 мА, чтобы не допустить восстановления спирта на катоде и окисления хлорид-ионов на аноде. После регенерации катализатора в ячейку вводили новую порцию спиртового раствора P_4 . Если молярное отношение $\text{CuCl}_2/\text{P}_4 \geq 20$, то вся навеска P_4 окисляется до $\text{P}(\text{O})(\text{OR})_3$ за один цикл, в противном случае полная конверсия P_4 достигается за несколько циклов восстановления $\text{Cu}(\text{II})$ до $\text{Cu}(\text{I})$ тетрафосфором и электроокисления $\text{Cu}(\text{I})$ до $\text{Cu}(\text{II})$. Прохождение кривой 2 (Рис. 1) через плато свидетельствует о том, что на этом участке скорости реакций восстановления CuCl_2 остаточным фосфором и анодного окисления CuCl равны. В оптимальных условиях выходы фосфорорганических продуктов по току и на вступивший в реакцию P_4 близки к 100%.

Одновременное протекание восстановления CuCl_2 до CuCl белым фосфором в спирте и анодного окисления CuCl до CuCl_2 при замкнутой электрической цепи. Как видно из Рис. 1, даже при включенном токе потенциал пары $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ на кривой 3 первые минуты смещается в сторону более отрицательных потенциалов из-за высокой скорости реакции восстановления CuCl_2 белым фосфором. По мере конверсии P_4 скорость анодного окисления CuCl начинает превалировать и потенциал пары $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ сдвигается в обратную сторону. В принципе, при подборе оптимальных значений концентраций реагентов, плотности тока, ионной силы и др. скорости химической (2) и электрохимической (7)

реакций будут равны, а общий процесс (1) будет осуществляться в непрерывном режиме при постоянном потенциале.

Таким образом, путем совмещения химических и электрохимических процессов в трехэлектродной ячейке показана принципиальная возможность осуществления непрямого электросинтеза эфиров фосфорной и фосфористой кислот из белого фосфора в спиртовых растворах дихлорида меди. Показано, что CuCl_2 является переносчиком электронов с P_4 на платиновый анод. Для стадии химического восстановления CuCl_2 белым фосфором в спирте рассчитаны кинетические и термодинамические параметры.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Дорфман Я.А., Абдреимова Р.Р. // ЖОХ. 1993. Т. 63. № 2. С.289.
- 2 Abdreimova R. R., Faizova F. Kh., Karimova A.A. // Eurasian Chemico-Technological J. 2010. Vol. 12. No. 3-4. P. 267.
- 3 Trofimov B., Timokhin B., Gusarova N., Kazantseva M., Golubin A. // Phosph., Sulf. and Silic. 2002. Vol. 177. P. 2385.
- 4 Akbayeva D. N., Faisova F.Kh., Abdreimova R. R., Peruzzini M. // J. Molec. Catal. 2007. Vol. 267. P. 181.
- 5 Алиев М. Б., Фаизова Ф. Х., Полимбетова Г. С., Абдреимова Р. Р. // Доклады НАН РК. 2004. № 4, С. 62.
- 6 Абдреимова Р. Р., Фаизова Ф. Х., Борангазиева А. К. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2007. № 4. С. 35.
- 7 Дорфман Я. А., Сокольский Д. В. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 167. С. 102.
- 8 Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1979. 541 с.
- 9 Моисеев И.И. // Кин. кат. 2001. Т.42. № 1. С. 5.
- 10 Fakhraian H., Mirzaei A. // Org. Proc. Res. Develop. 2004. Vol. 8. P. 401.
- 11 Okamoto Y., Kusano T., Takamuku S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988. Vol. 61. P. 3359.

REFERENCES

- 1 Dorfman Ya.A., Abdreimova R.R., *Zh. Obshz. Khim.*, **1993**, 63, 289 (in Russ.).
- 2 Abdreimova R.R., Faizova F.Kh., Karimova A.A., *Eurasian Chemico-Technological J.*, **2010**, 12. No. 3-4, 267(in Eng.).
- 3 Trofimov B., Timokhin B., Gusarova N., Kazantseva M., Golubin A., *Phosph., Sulf. and Silic.*, **2002**, 177, 2385 (in Eng.).
- 4 Akbayeva D. N., Faisova F.Kh., Abdreimova R. R., Peruzzini M., *J. Molec. Catal.*, **2007**, 267, 181 (in Eng.).
- 5 Aliev M.B., Faizova F.Kh., Polimbetova G.S., Abdreimova R. R., *Dokl. NAN RK*, **2004**, 4, 62 (in Russ.).
- 6 Abdreimova R.R., Faizova F.Kh., Borangazieva A.K., *Izv. NAN RK. Ser. Khim.*, **2007**, 4, 35 (in Russ.).
- 7 Dorfman Ya.A., Sokolsky D.V., *Dokl. AN SSSR*, **1966**, 167, 102 (in Russ.).
- 8 Gordon A., Ford R. *Sputnik khimika. Moskva: Mir*, **1979**, 541 (in Russ.).
- 9 Moiseev I. I., *Kin. kat.*, **2001**, 42, No.1, 5 (in Russ.).
- 10 Fakhraian H., Mirzaei A., *Org. Proc. Res. Develop.*, **2004**, 8, 401(in Eng.).
- 11 Okamoto Y., Kusano T., Takamuku S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1988**, 61, 3359 (in Eng.).

Резюме

Р.Р. Әбдірейімова, В.Н. Стацюк, А.А. Каримова, Г.С. Полимбетова

(«Д.В. Сокольский атындағы Органикалақ катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.)

АҚ ФОСФОРДЫҢ ТОТЫҒУ АЛКОГОЛИЗІ КАТАЛИЗАТОРЫНЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАЛПЫНА КЕЛУІ

Мыс катализаторының электрохимиялық қалпына келуімен ақ фосфордың тотығу алкоголиз үдерісі зерттелді.

Кілт сөздер: катализатор, регенерация, электрокатализдік синтез, тотықтырғыш алкоголиз, фосфор.

Summary

R.R. Abdreimova, V.N. Statzuk, A.A. Karimova, G.S. Polimbetova

(JSC “D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry”, Almaty)

ELECTROCHEMICAL REGENERATION OF THE OXIDATIVE ALCOHOLYSIS OF WHITE PHOSPHORUS CATALYST

The process of oxidative alcoholysis of white phosphorus with electrochemical regeneration of the copper catalyst has been explored.

Keywords: catalyst, regeneration, **electrocatalytic synthesis**, oxidative alcoholysis, phosphorus.

Поступила 16.02.2013 г.