

Р. Р. АБДРЕИМОВА, Ж. У. ИБРАИМОВА,  
А. К. БОРАНГАЗИЕВА, Г. С. ПОЛИМБЕТОВА

## ДВОЙНОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ P-O И P-S СОЧЕТАНИЕ ТЕТРАФOSФОРТРИСУЛЬФИДА СО СПИРТOM В ПРИСУТСТВИИ БУТИРАТА МЕДИ (II). Сообщение 2.

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

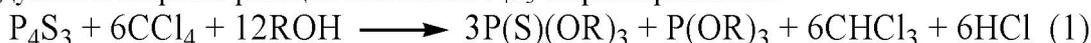
*Найдены оптимальные условия реакции двойного окислительного P-O и P-S сочетания тетрафосфортрисульфида со спиртом в присутствии бутирата меди (II) с образованием эфиров тиофосфорной, фосфорной и фосфористой кислот.*

В настоящее время низший сульфид фосфора  $P_4S_3$  не используется для синтеза эфира тиофосфорной кислоты, поскольку при его взаимодействии со спиртом крайне неселективно протекают реакции P-O, P-S, S-C, S-H и P-H сочетания с образованием смеси диалкилдитиофосфата, диалкилтиофосфита, триалкилдитиофосфата и побочным выделением токсичных газов сероводорода и фосфина [1]. В предыдущем сообщении нами подобраны составы реакционных растворов и катализаторы, при использовании которых реакция протекает более селективно и тетрафосфортрисульфид превращается в эфиры тиофосфорной, фосфорной и фосфористой кислот без побочного образования  $H_2S$  и  $PH_3$ . Реакция окисления  $P_4S_3$  тетрахлорметаном быстро протекает при 60-70°C в спиртово-пиридиновых растворах соединений меди (II) или медного порошка в инертной атмосфере. По сравнению с остальными испытанными соединениями меди, несколько большие значения скорости реакции и выхода триалкилтионфосфата  $P(S)(OR)_3$  достигаются при использовании медной соли масляной кислоты (бутирата) [2].

Целью настоящей работы было детальное определение оптимальных условий реакции двойного окислительного P-O и P-S сочетания тетрафосфортрисульфида со спиртом в присутствии бутирата меди (II) в инертной атмосфере. Методика эксперимента, способы предварительной осушки реагентов и анализа продуктов реакции представлены в предыдущем сообщении [2].

### Результаты и их обсуждение

В присутствии катализатора  $Cu(C_3H_7CO_2)_2$  нами проведено исследование влияния концентраций компонентов реакционного раствора и температуры на выход элементарорганических продуктов и скорость реакции окисления  $P_4S_3$  тетрахлорметаном:



Установлено, что реакция (1) с высокой скоростью протекает при 60°C в растворе, содержащем *n*-бутанол,  $Cu(C_3H_7CO_2)_2$ , тетрахлорметан, пиридин и толуол с образованием смеси дибутилфосфита  $P(O)H(OBu)_2$  **1**, монобутилфосфита  $P(O)H(OH)(OBu)$  **2**, трибутилфосфата  $P(O)(OBu)_3$  **3** и трибутилтионфосфата  $P(S)(OBu)_3$  **4** (Табл. 1).

Следует отметить, что толуол (PhMe), входящий в число компонентов реакционного раствора, не участвует во взаимодействии с  $P_4S_3$ , а вводится лишь для облегчения хроматографического анализа продуктов реакции. Дело в том, что пробы реакционного раствора зачастую застывают при комнатной температуре. Очевидно, это связано с образованием комплексов трибутилтионфосфата **4** с катализатором. Экспериментальным путем найдено, что для предотвращения застывания реакционного раствора в него надо изначально ввести 2-4 мл (20-40 об.%) толуола. При добавке 40 об.% толуола практически весь образовавшийся продукт **4** (51%) находится в растворе (Табл. 1, опыт 1). При снижении содержания толуола до 10 об.%, после реакции раствор содержит объемный вязкий осадок, включающий продукт **4**, а в растворе содержится лишь 22%

трибутилтионфосфата **4** (Табл. 1, опыт 2). В отсутствие окислителя ( $\text{CCl}_4$ ) светло-зеленый раствор бутирата меди (II) после добавления навески  $\text{P}_4\text{S}_3$  быстро приобретает оранжевый цвет. В конце опыта в реакторе остается желтый раствор с оранжевым осадком. Очевидно, осадок представляет собой смесь непрореагировавшего  $\text{P}_4\text{S}_3$  и пиридиновых комплексов  $\text{Cu(II)}$ . В растворе над осадком содержатся небольшие количества дибутилфосфита **1** (8%), монобутилфосфита **2** (8%) и трибутилтионфосфата **4** (5%) (Табл. 1, опыт 3). Без тетрахлорметана реакция окислительного алкоголиза  $\text{P}_4\text{S}_3$  идет очень медленно, роль окислителя в данном случае выполняет катализатор:

Таблица 1. Окислительный алкоголиз  $\text{P}_4\text{S}_3$  в присутствии бутирата меди (II)

№ оп.	BuOH (мл)	PhMe (мл)	$\text{CCl}_4$ (мл)	Py (мл)	$\text{P}_4\text{S}_3$ (ммоль)	Время (час)	<b>1</b> (%)	<b>3</b> (%)	<b>2</b> (%)	<b>4</b> (%)
1	2	4	2,5	1,5	0,22	3	7	13	5	51
2	5	1	2,5	1,5	0,22	3	5	9	-	22
3	4	4,5	-	1,5	0,22	3	8	-	8	5
4	4	3	1,5	1,5	0,22	3	5	7	9	23
5	3,5	2	3	1,5	0,22	3	9	10	7	50
6	4	3,5	2,5	-	0,22	3	11	-	9	5
7	4	2,5	2,5	1	0,22	3	-	7	11	43
8	3	2,5	2,5	2	0,22	3	5	11	8	45
9	4	2	2,5	1,5	0,44	3	5	12	9	40
10	2	4	2,5	1,5	0,44	3	7	12	5	36
11	2	4	2,5	1,5	0,11	2	-	13	12	52
12 <sup>a</sup>	2	4	2,5	1,5	0,22	3	5	10	-	24
13 <sup>б</sup>	2	4	2,5	1,5	0,22	2	-	13	12	55
14 <sup>в</sup>	3,5	2	2,5	1,5	0,22	3	5	9	-	9
15.1 <sup>г</sup>	4	2	2,5	1,5	0,22	1	8	10	5	29
15.2 <sup>г</sup>	-	-	-	-	0,44	2	5	12	5	37
15.3 <sup>г</sup>	-	-	-	-	0,66	3	5	15	6	36
16 <sup>д</sup>	6	3	3,75	2,25	0,33	1,5	-	17	10	45

Условия реакции:  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_2$ , 52 мг, 0,22 ммоль; 60°C; атмосфера аргона. Выход продуктов определен методом газовой хроматографии: **1** =  $\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{OBu})_2$ , **2** =  $\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{OH})(\text{OBu})$ , **3** =  $\text{P}(\text{O})(\text{OBu})_3$ , **4** =  $\text{P}(\text{S})(\text{OBu})_3$ . <sup>a</sup>при 50°C; <sup>б</sup>при 70°C; <sup>в</sup>добавка  $\text{H}_2\text{O}$  (0,5 мл); <sup>г</sup>добавка  $\text{P}_4\text{S}_3$  (по 48 мг, 0,22 ммоль) в первоначальный каталитический раствор через каждый час; <sup>д</sup> $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_2$ , 78 мг, 0,33 ммоль.



При добавлении 15 или 30 об.%  $\text{CCl}_4$  в реакционный раствор конверсия  $\text{P}_4\text{S}_3$  в элементарорганические продукты возрастает до 44 или 76% (Табл. 1, опыты 4, 5). Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{CCl}_4$  в растворе не приводит к росту выхода продуктов реакции.

Пиридин (Py) является необходимым компонентом реакционного раствора, поскольку он способствует и диссоциации спирта, и регенерации катализатора (см. сообщение 3). В отсутствие Py светло-зеленый раствор бутирата меди(II) после добавления навески  $\text{P}_4\text{S}_3$  становится оранжевым, а в конце реакции образуется желтый раствор с оранжевым осадком. В этом растворе идентифицированы продукты **1** (11%), **2** (9%) и **4** (5%) (Табл. 2, опыт 6). При введении 10-20 об.% пиридина суммарные выходы элементарорганических продуктов резко возрастают (Табл. 1, опыты 7, 1, 8). Добавление большего количества пиридина нецелесообразно, т. к. не ведет к дальнейшему ускорению реакции окислительного алкоголиза  $\text{P}_4\text{S}_3$ .

Все предыдущие опыты были проведены при молярном отношении  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_2/\text{P}_4\text{S}_3$ , равном 1. При уменьшении этого отношения до 0,5 путем увеличения вдвое количества взятого в реакцию  $\text{P}_4\text{S}_3$  суммарный выход фосфорорганических продуктов, полученных в течение 3 часов, падает (Табл. 1, сравнить опыты 9, 10 и 1). Напротив, при увеличении этого отношения до 2 высокая (77%) конверсия  $\text{P}_4\text{S}_3$  в элементарорганические продукты достигается уже через 2 часа (Табл. 1, опыт 11). Скорость окислительного разложения  $\text{P}_4\text{S}_3$  значительно возрастает при повышении температуры реакции от 50 до 70°C (Табл. 1, опыты 12, 1, 13). Добавка 0,5 мл воды (5 об. %) резко снижает выходы элементарорганических продуктов (Табл. 1, опыт 14). В присутствии примесей воды происходит гидролиз  $\text{P}_4\text{S}_3$  с образованием кислот фосфора и сероводорода [1], поэтому все реагенты и растворители нуждаются в предварительной осушке. Каталитический раствор способен окислять несколько последовательных порций сульфида фосфора (Табл. 1, опыт 15.1-15.3). В этом

эксперименте трижды добавляли по 0,22 ммоль  $P_4S_3$  в один и тот же каталитический раствор через каждый час. Выход продуктов рассчитывали по отношению к суммарному количеству взятого сульфида фосфора. Все три каталитических цикла протекали с приблизительно одинаковой скоростью и близкими выходами элементарорганических продуктов.

Для увеличения выхода трибутилтионфосфата  $PS(OBu)_3$  4 в каталитический раствор дополнительно вводили различные навески элементарной серы при эквимольном соотношении между  $Cu(C_3H_7CO_2)_2$  и  $P_4S_3$ . При этом время реакции несколько увеличивалось, но и выход продукта 4 возрастал с 48 до 56 и 65% при добавке 0,16 и 0,2 ммоль  $S_8$ , соответственно (Табл. 2, опыты 1-3).

Таблица 2. Окислительный алкоголиз  $P_4S_3$  в присутствии бутирата меди(II) и элементарной серы

№ оп.	$Cu(C_3H_7CO_2)_2$ ммоль (мг)	$S_8$ ммоль (мг)	Время (час)	1 (%)	2 (%)	3 (%)	4 (%)
1	0,22 (52)	-	1,5	-	11	16	48
2	0,22 (52)	0,16 (41)	2	-	6	20	56
3	0,22 (52)	0,2 (51)	2	-	-	26	65
4	0,22 (52)	0,23 (59)	2	5	-	20	54
5	0,11 (26)	0,2 (51)	2	5	-	18	46
6	0,055 (13)	0,2 (51)	2	7	-	-	18
7	0,44 (104)	0,2 (51)	2	6	-	20	62
8 <sup>a</sup>	0,33 (78)	0,3 (77)	1,5	-	5	12	59

Условия реакции:  $P_4S_3$ , 48 мг, 0,22 ммоль;  $CCl_4$ , 2,5 мл;  $n$ -BuOH, 4 мл; Py, 1,5 мл; PhMe, 2 мл; 60°C; атмосфера аргона. Выход продуктов определен методом газовой хроматографии: 1 =  $P(O)H(OBu)_2$ , 2 =  $P(O)H(OH)(OBu)$ , 3 =  $P(O)(OBu)_3$ , 4 =  $P(S)(OBu)_3$ .

<sup>a</sup> $P_4S_3$ , 73 мг, 0,33 ммоль; BuOH 6 мл;  $CCl_4$  3,75 мл; Py 2,25 мл; PhMe 3 мл.

Дальнейшее увеличение добавки  $S_8$  приводит к снижению суммарного выхода продуктов (Табл. 2, опыт 4). Очевидно, избыток элементарной серы оказывает отравляющее воздействие на катализатор. Попытки уменьшения количества катализатора вдвое и вчетверо при оптимальном количестве добавленной серы привели к снижению выхода эфиров кислот фосфора (Табл. 2, опыты 5, 6). Увеличение молярного отношения  $Cu(C_3H_7CO_2)_2/P_4S_3$  до 2 в присутствии добавки  $S_8$  не приводит к увеличению выхода и практически не влияет на распределение элементарорганических продуктов (Табл. 2, см. опыты 3 и 7). В опыте 8 (Табл. 2) в течение 1,5 час получены монобутилфосфит 2, трибутилфосфат 3 и трибутилтионфосфат 4 с выходами 5, 12 и 59%, соответственно. Зависимость выхода элементарорганических продуктов от времени реакции в этом эксперименте с добавлением  $S_8$  представлена на Рис. 1.

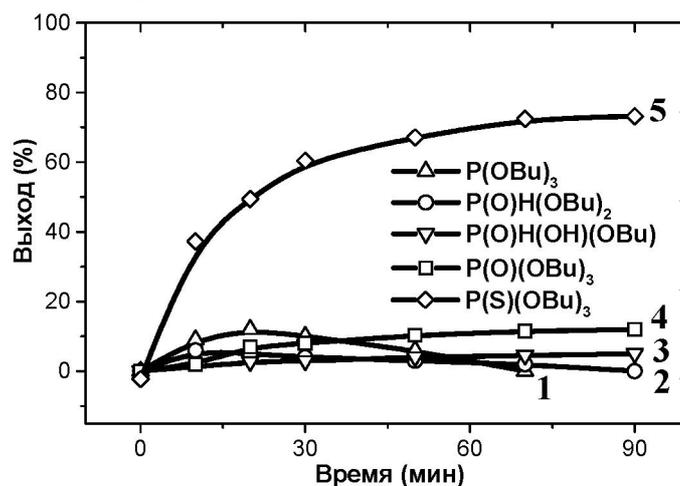


Рис. 1. Кинетика накопления элементарорганических продуктов в реакции окисления тетрафосфортрисульфида тетрахлорметаном в бутаноле в присутствии бутирата меди(II) и элементарной серы. Условия:  $P_4S_3$ , 73 мг, 0,33 ммоль;  $S_8$ , 77 мг, 0,3 ммоль;  $Cu(C_3H_7COO)_2$ , 78 мг, 0,33 ммоль;  $n$ -BuOH 6 мл;  $CCl_4$  3,75 мл; Py 2,25 мл; PhMe 3 мл; 60°C

В предыдущем сообщении была представлена кинетика накопления элементарноорганических продуктов в реакции окисления тетрафосфортрисульфида тетрафосформетаном в бутиловом спирте в присутствии бутирата меди (II) в тех же самых условиях, но без дополнительного добавления серы. В обоих случаях, без серы и при добавке серы, трибутилфосфит  $P(OBu)_3$  и дибутилфосфит **1** образуются в качестве промежуточных продуктов, а эфиры **2**, **3** и **4** постепенно накапливаются в каталитическом растворе. Из Табл. 2 видно, что добавка серы при молярном отношении  $Cu(C_3H_7CO_2)_2:P_4S_3:S_8$ , близком к 1:1:1, немного замедляет реакцию окислительного разложения  $P_4S_3$ , но способствует увеличению выхода трибутилтионфосфата **4** на 10-15%.

Таким образом, проведено подробное исследование влияния концентраций реагентов на скорость и выход элементарноорганических продуктов реакции двойного окислительного P-O и P-S сочетания тетрафосфортрисульфида со спиртом в присутствии бутирата меди (II) в инертной атмосфере. Найдены оптимальные условия реакции и составы каталитического раствора: 60-70°C; инертная атмосфера;  $Cu(C_3H_7CO_2)_2/P_4S_3 = 1-2$ ;  $CCl_4 = 25-30$  об.%;  $PhMe = 20-40$  об.%;  $Pu = 15-20$  об.%;  $ROH = 20-40$  об.%. В оптимальных условиях основными продуктами каталитической реакции являются производные P(V) – триалкилтионфосфат (до 55%) и триалкилфосфат (до 25%). При дополнительной добавке элементарной серы при молярном отношении  $Cu(C_3H_7CO_2)_2/S_8 \geq 1$  выход триалкилтионфосфата возрастает до 65%.

*Работа выполнена при поддержке программы МНТЦ (проект К-1284.2).*

#### ЛИТЕРАТУРА

7. Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972. 740 с.
8. Абдреймова Р. Р., Ибраимова Ж. У., Полимбетова Г. С. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2012. № 4 С. 26.
9. Корбридж Д. Фосфор: основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1982. 680 с.

#### REFERENCES

- 1 Purdela D., Vylchanu R. Khimia organicheskikh soedineniy fosfora. Moskva: Khimia, 1972, 740 (in Russ.).
- 2 Abdreimova R.R., Ibraimova Zh. U., Polimbetova G.S. Izv. NAN RK. Ser. Khim., 2012. . № 4 С. 26. .
- 3 Corbridge D.E.C. Phosphorus 2000. Chemistry, biochemistry and technology. Amsterdam-Lausanna-New York-Oxford-Shannon-Singapore: Elsevier, 2000, 1258.

*Әбдірейімова Р. Р., Ибраимова Ж. У., Борангазиева А. К., Полимбетова Г. С.,*

#### МЫС (II) БУТИРАТЫНЫҢ ҚАТЫСУЫНДА ТЕТРАФОСФОРҮШСУЛЬФИДІНІҢ СПИРТПЕН ҚОС ТОТЫҚТЫРҒЫШ P-O ЖӘНЕ P-S ТІРКЕСТЕРІ. 2 Хабарлама

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

Тетрафосфорүшсульфидінің спирттен мыс (II) бутираты қатысуында тиофосфор, фосфор және фосфорлы қышқылдар эфирлерін түзе жүретін қос тотықтырғыш P-O және P-S тіркестері реакциясының оңтайлы жағдайлары табылды.

*Abdreimova R. R., Ibraimova ZH.U., Borangazieva A.K., Polimbetova G. S.*

#### DOUBLE OXIDATIVE P-O AND P-S COUPLING OF TETRAPHOSPHORTRISULPHIDE TO ALCOHOL IN THE PRESENCE OF COPPER (II) BUTYRATE. Communication 2.

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

The optimum conditions of the reaction of double P-O and P-S coupling of tetraphosphortrisulphide to alcohol in the presence of Cu(II) butyrate yielding the esters of thiophosphoric, phosphoric and phosphorous acids have been established.