

*P. P. АБДРЕИМОВА, Ф. Х. ФАИЗОВА, А. К. БОРАНГАЗИЕВА,  
А. А. КАРИМОВА, ПОЛИМБЕТОВА Г.С.*

## **КИНЕТИКА НАКОПЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ЖЕЛТОГО ФОСФОРА КИСЛОРОДОМ В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II) И ЖЕЛЕЗА (III)**

Изучено влияние природы соединений Cu(II) и Fe(III) на кинетику накопления и взаимопревращения фосфороганических продуктов катализитического окисления желтого фосфора кислородом в спирте. Установлен ряд активности катализаторов.

При промышленном получении ценных триалкилфосфатов вначале проводят окисление желтого фосфора ( $P_4$ ) молекулярным хлором, затем полученный трихлорид фосфора окисляют кислородом до  $POCl_3$ , а последний подвергают этирификации с образованием  $PO(OR)_3$ . В процессе синтеза весь хлор, затраченный на получение  $PCl_3$ , переходит в трудноутилизируемые хлорсодержащие отходы. Наиболее желательной альтернативой этому токсичному окислителю является безвредный и доступный кислород. Однако, при проведении прямого процесса окисления  $P_4$  кислородом в спиртах с целью получения триалкилфосфатов найдено, что целевая реакция протекает значительно медленнее побочной реакции возгорания желтого фосфора с выделением густого белого дыма оксидов  $P_4O_6$ ,  $P_4O_{10}$  [1]. Для ускорения целевого процесса нами впервые применен катализ соединениями переходных металлов в высшей степени окисления. Найдено, что в спиртовых растворах соединений Cu(II) [2, 3] и Fe(III) [4] легко протекает реакция окисления  $P_4$  кислородом с преимущественным образованием триалкилфосфатов. Применение этих гомогенных катализаторов позволило заменить

токсичный хлор на безвредный кислород и полностью подавить побочную реакцию окисления  $P_4$  кислородом до оксидов фосфора. Установлено также, что в отсутствие кислорода соединения Cu(II) и Fe(III) выполняют роль стехиометрических окислителей  $P_4$  до эфиров фосфористой и фосфорной кислот [5].

Несмотря на проведенные исследования, до сих пор остаются открытыми вопросы, касающиеся скорости и последовательности формирования продуктов катализитической реакции. Целью настоящей работы является определение кинетики накопления и взаимопревращения фосфороганических продуктов реакции окислительного алcoxилирования желтого фосфора в присутствии соединений Cu(II) и Fe(III) в кислородной атмосфере.

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Предварительную осушку спирта (*n*-BuOH) и растворителя (толуол) проводили по общепринятым методикам [6]. Кислород и аргон обезвоживали путем пропускания через хлорид кальция. Соединения меди и железа осушали, выдыхивая в сушильном шкафу при 80-100°C до дос-

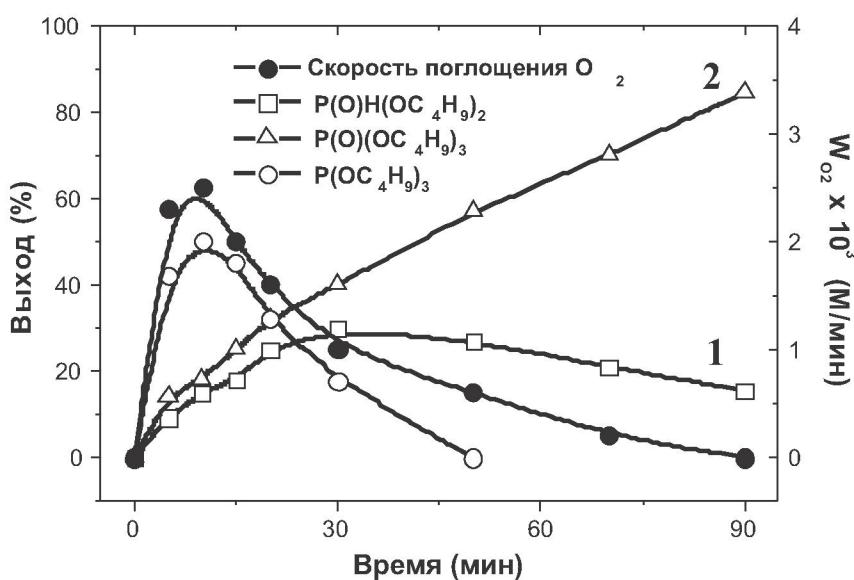


Рис.1. Зависимость выхода фосфорорганических продуктов и скорости поглощения O<sub>2</sub>

от времени реакции окисления P<sub>4</sub> кислородом в присутствии дихлорида меди.

Условия реакции: BuOH 16 мл, CuCl<sub>2</sub> 3,1 ммоль, P<sub>4</sub> 0,62 ммоль, толуол 4 мл, 60°C, P<sub>O<sub>2</sub></sub> 0,6 атм.

тижения постоянного веса. Навеску твердого P<sub>4</sub> взвешивали под водой, промывали в двух склянках с этианолом и толуолом при комнатной температуре, а затем растворяли в безводном толуоле при 45–50°C. Концентрацию P<sub>4</sub> в полученном растворе определяли методом иодометрического титрования.

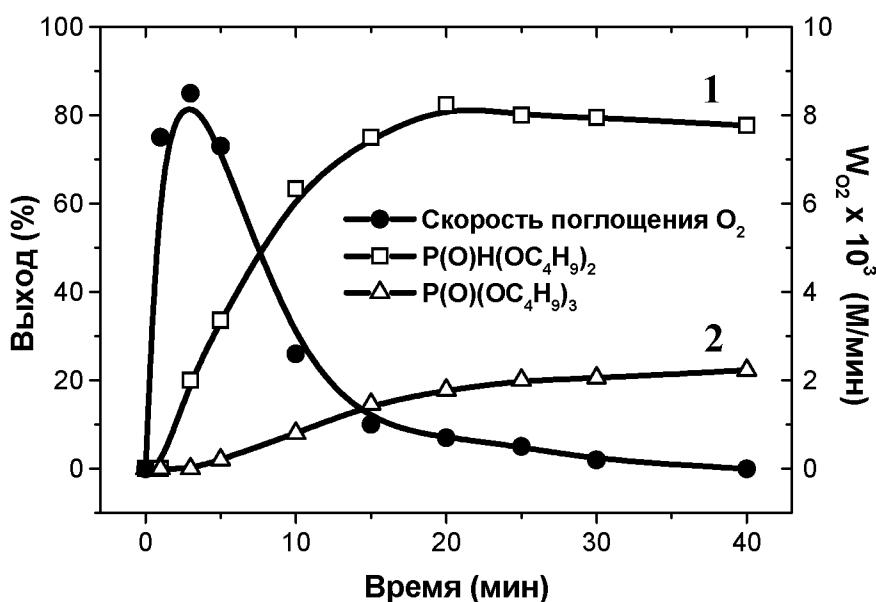
Каталитические процессы окислительного алcoxилирования желтого фосфора в кислородной атмосфере изучали на замкнутой изотермической установке, состоящей из интенсивно встряхиваемого реактора, соединенного с бюреткой, заполненной кислородом. Парциальное давление кислорода (P<sub>O<sub>2</sub></sub>) в реакторе поддерживалось равным 0,6 или 1,0 атм. Навеску катализатора растворяли в n-BuOH, продували реактор кислородом в течение 10 мин, а затем вливали раствор P<sub>4</sub> в толуоле из закрытой капельной воронки через трубку, достигающую дна реактора. Общий объем жидкой фазы в реакторе составлял 15–20 мл. В ходе опыта измеряли скорость поглощения кислорода O<sub>2</sub> каталитическим раствором (W, М/мин) по бюретке и отбирали небольшие пробы раствора каждые 10–20 мин для определения кинетики накопления фосфорорганических продуктов. Количественный анализ органических фосфатов и фосфитов по отношению к стандартным образцам осуществляли на капил-

лярной колонке CP SIL 19CB длиной 25 м, диаметром 0,25 мм на газовом хроматографе Chrompack 9002 с пламенно-ионизационным детектором.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хроматографический мониторинг фосфорорганических продуктов показал, что при оптимальных условиях каталитической реакции окисления желтого фосфора кислородом в n-бутиловом спирте достигается полная конверсия P<sub>4</sub> в органические фосфаты и фосфиты. При перемешивании навески соединения Cu(II) в спирте при 60°C образуется прозрачный синевато-зеленый раствор. После добавления раствора желтого фосфора в толуоле появляется темно-коричневый осадок, который в результате поглощения кислорода постепенно светлеет и исчезает. К концу опыта каталитический раствор возвращает свой первоначальный синевато-зеленый цвет. Белого дыма оксидов фосфора в реакторе не наблюдается.

В присутствии CuCl<sub>2</sub> хроматографический анализ каталитического раствора после опыта показал, что выход основных продуктов реакции, дигидротрибутилфосфита P(O)H(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> 1 и трибутилфосфата P(O)(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> 2, за 90 мин достигает 16 и 84%, соответственно. Скорость поглощения

Рис. 2. Зависимость выхода фосфорорганических продуктов и скорости поглощения  $O_2$ от времени реакции окисления  $P_4$  кислородом в присутствии ацетилацетоната меди.Условия реакции:  $BuOH$  12 мл,  $Cu(acac)_2$  1,35 ммоль,  $P_4$  0,27 ммоль, толуол 3 мл,  $60^\circ C$ ,  $P_{O_2}$  0,6 атм.

кислорода достигает максимума ( $2,5 \cdot 10^{-3}$  М/мин) на 10 мин реакции, а к концу опыта снижается до нуля (рис. 1). В ходе реакции выход фосфита 1 проходит через максимум (~ 30%) на 30 мин, а выход фосфата 2 - постепенно возрастает. Кроме основных продуктов реакции в катализитическом растворе наблюдается и промежуточное соединение - трибутилфосфит  $P(OC_4H_9)_3$ , выход которого достигает 50% на 10 мин, но затем снижается до нуля к 50 мин реакции. Исчезновение трибутилфосфита свидетельствует о том, что он постепенно превращается в основные продукты реакции 1 и 2.

Установлено, что ацетилацетонат меди (II) обладает большей каталитической активностью в этой реакции, чем дихлорид. Полная конверсия желтого фосфора в органические фосфаты и фосфиты в присутствии  $Cu(acac)_2$  достигается за 40 мин, т.е. приблизительно в два раза быстрее. Скорость поглощения кислорода достигает максимума ( $8,5 \cdot 10^{-3}$  М/мин) на 3 мин реакции (рис. 2). При катализе ацетилацетонатом меди (II) основным продуктом реакции становится дибутилфосфит 1, выход которого проходит через небольшой максимум и к концу реакции составляет 78%. Выход трибутилфосфата 2 достигает к концу реакции лишь 22%. Промежуточный трибутилфосфит не идентифицируется в течение ре-

акции. Видимо, в присутствии  $Cu(acac)_2$  скорость превращения трибутилфосфита в основные продукты реакции значительно выше, чем скорость его формирования путем окислительного аллоксилирования желтого фосфора.

В отличие от  $Cu(acac)_2$ , хлорид железа (III) обладает значительно меньшей каталитической активностью, чем хлорид меди (II). Установлено, что оптимальные условия реакции в присутствии  $FeCl_3$  достигаются при более высокой температуре ( $70$ - $80^\circ C$ ). При растворении навески  $FeCl_3$  в *n*-бутаноле при  $70^\circ C$  образуется желто-коричневый прозрачный раствор. После добавления желтого фосфора и интенсивного перемешивания в атмосфере кислорода в течение двух часов цвет и прозрачность каталитического раствора практически не меняются. Скорость поглощения кислорода достигает максимума ( $2,3 \cdot 10^{-3}$  М/мин) на 10 мин реакции, а к концу опыта снижается до нуля. Выход дибутилфосфита 1 и трибутилфосфата 2 за 120 мин достигает 29 и 57%, соответственно (рис. 3). В ходе реакции выход фосфита 1 проходит через максимум (35%) на 70 мин, а фосфат 2 постепенно накапливается в катализитическом растворе. Содержание промежуточного трибутилфосфита также проходит через максимум (18%) на 30 мин, а затем постепенно снижается и полностью исчезает на 100

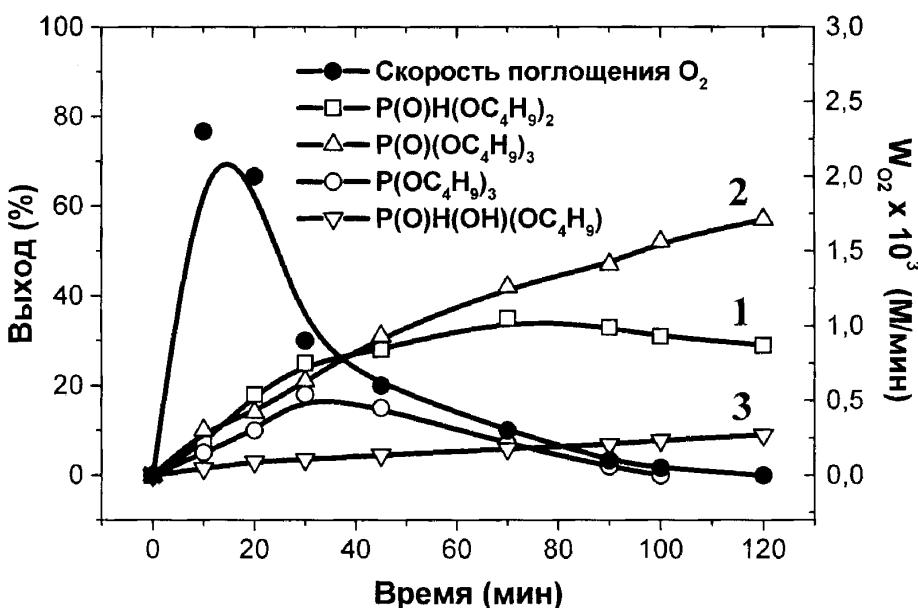


Рис. 3. Зависимость выхода фосфорорганических продуктов и скорости поглощения  $O_2$

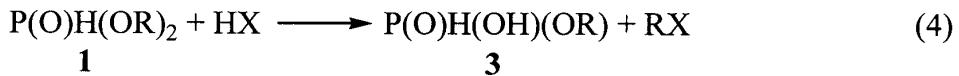
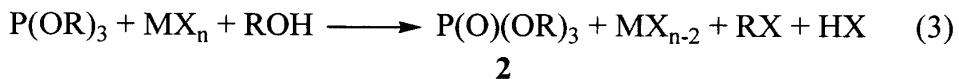
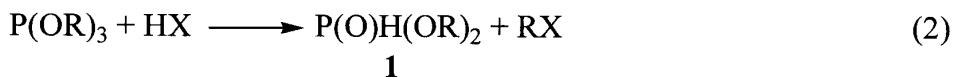
от времени реакции окисления  $P_4$  кислородом в присутствии трихлорида железа.

Условия реакции: BuOH 16 мл,  $FeCl_3$  1,7 ммоль,  $P_4$  0,56 ммоль, толуол 4 мл, 70°C,  $P_{O_2}$  1 атм.

мин. Другим отличием от медных катализаторов является то, что в присутствии  $FeCl_3$  дополнительно к продуктам **1** и **2** образуется также и бутилфосфит  $P(O)H(OH)(OC_4H_9)$  **3**, выход которого к концу реакции достигает 9% (рис. 3).

Таким образом, результаты проведенных ранее работ [2-5] и данные настоящего исследования кинетики накопления фосфорорганических продуктов позволяют сделать заключение о том, что из  $P_4$  сначала формируется промежуточный триалкилфосфит. Это происходит на стадии двухэлектронного восстановления  $CuX_2$  или  $FeX_3$  ( $MX_n$ ) желтым фосфором

до  $Cu$  или  $FeX$  ( $MX_{n-2}$ ), описываемого общим уравнением (1). Механизм окислительно-восстановительной реакции (1) был подробно обсужден в работах [2-5]. В присутствии выделяющейся кислоты  $HX$  триалкилфосфит деалкилируется до диалкилфосфита **1** (2) [7]. Триалкилфосфат **2** образуется в результате окислительного алcoxилирования триалкилфосфита под действием катализатора  $MX_n$  (3) [8]. При более высокой температуре и большей продолжительности реакции медленно протекает реакция ацидолиза диалкилфосфита **1** доmonoалкилфосфита **3** (4) [7].

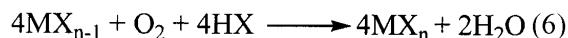
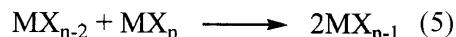


$M = Cu, Fe; nCu = 2, nFe = 3$

$X = Cl, acac$

$R = nC_4H_9$

Каталитический цикл замыкается в результате окисления восстановленных форм  $\text{MX}_{n-2}$  катализатором до  $\text{MX}_{n-1}$  ( $\text{CuX}$  или  $\text{FeX}_2$ ) по уравнению (5) и окисления  $\text{MX}_{n-1}$  кислородом (6):



Несмотря на идентичность ключевых стадий, скорость окисления желтого фосфора кислородом в спиртовом растворе  $\text{CuX}_2$  значительно выше, чем в присутствии  $\text{FeX}_3$ . Это объясняется склонностью  $\text{FeX}_3$  к одноэлектронным редокс-превращениям и соответствующей затрудненностью протекания двухэлектронного восстановления по уравнению (1).

Таким образом, методами кинетики и газовой хроматографии установлено, что в каталитических реакциях окислительного алcoxилирования желтого фосфора в спиртовых растворах соединений  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Fe(III)}$  в кислородной атмосфере сначала формируется промежуточный триалкилфосфит, который далее превращается в основные продукты в результате окисления до триалкилфосфата и ацидолиза до ди- и моноалкилфосфитов. Состав фосфорорганических продуктов каталитической реакции определяется природой катализатора; в присутствии ацетилацетоната  $\text{Cu(II)}$  образуется преимущественно диалкилфосфит, а при катализе хлоридами  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Fe(III)}$  - триалкилфосфат. На основании исследования кинетики накопления фосфорорганичес-

ких продуктов в каталитической реакции окисления желтого фосфора кислородом в *n*-бутиловом спирте установлен ряд активности катализаторов:  $\text{Cu(acac)}_2 > \text{CuCl}_2 >> \text{FeCl}_3$ .

**Работа выполнена при поддержке программы МНТЦ К-1284.2.**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ernstberger M.L., Hull I.W. // Chem. Abstr. 1955. Vol. 49. № 3. P. 1774 B.
2. Дорфман Я. А., Абдреимова Р. Р. // Ж. общ. хим. 1993. Т. 63. С. 289.
3. Дорфман Я.А., Абдреимова Р.Р., Акбаева Д.Н. // Кин. и кат. 1995. Т. 36. № 1. С.103.
4. Абдреимова Р.Р., Акбаева Д.Н., Фаизова Ф.Х., Айбасова С.М. // Известия АН РК. 1998. № 4. С. 65.
5. Абдреимова Р.Р. // Известия НАН РК. Сер. хим. 2007. № 1. С.42.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1979. 541 с.
7. Fakhraian H., Mirzaei A. // Org. Proc. Res. Develop. 2004. V. 8. P. 401.
8. Okamoto Y., Kusano T., Takamuku S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988. V. 61. P. 3359.

#### Резюме

Сары фосфордың оттегімен спиртте каталитикалық төтіғу фосфорорганикалық өнімдерінің жиналу кинетикасы мен өзара бір-біріне айналуына  $\text{Cu(II)}$  және  $\text{Fe(III)}$  қосылыстары табиғатының әсері зерттелді. Катализаторлардың белсенділік катары аныкталды.

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

Поступила 24.09.09 г.