

УДК 541.128.12:547.241

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

ОКИСЛЕНИЕ БЕЛОГО ФОСФОРА ТЕТРАХЛОРМЕТАНОМ В БУТАНОЛЕ В ПРИСУТСТВИИ СЕРЫ И СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (0, I).

Сообщение 2.

Новая реакция двойного окислительного Р-О и Р-S сочетания белого фосфора со спиртом и элементарной серой была проведена в мягких условиях, как в отсутствие, так и в присутствии соединений меди (0, I). В стехиометрической и катализитической реакциях были получены одни и те же эфиры тиофосфорной, фосфорной и фосфористой кислот, а побочного выделения сероводорода не происходило. Исследовано влияние Cu, Cu₃P и CuI на кинетику накопления и взаимопревращения фосфороганических продуктов. Обсуждаются механизмы стехиометрической и катализитической реакций. Показано, что Cu, Cu₃P и CuI являются прекурсорами истинных катализаторов – соединений меди (II) и молекулярного йода, соответственно. Основным продуктом реакции в присутствии иодида меди является триалкилфосфат, а при добавке медного порошка или фосфида меди преимущественно образуется триалкилтионфосфат.

Промышленное производство триалкилтионфосфатов P(S)(OR)₃ основано на многостадийном процессе, включающем стадии окисления белого фосфора (P₄) хлором, этерификации трехлорида фосфора и окисления средних фосфитов серой [1]. Стадия хлорирования P₄ требует большого расхода хлора и сопровождается выделением вдвое большего количества агрессивного хлороводорода, вызывающего дополнительные расходы на его нейтрализацию. Известные реакции спиртов со смесью фосфора и серы протекают при повышенных температурах (130–200°C) сопровождаются выделением значительного объема сероводорода и образованием большого количества продуктов, что затрудняет их разделение [2-4]. Функционализация элементарной серы является одним из перспективнейших направлений химии халькогенов, однако взаимодействие серы с органическими субстратами изучено еще недостаточно. Это обусловлено рядом факторов, таких как сложность структуры элементарной серы, ее способность взаимодействовать сразу в нескольких направлениях, неустойчивость многих промежуточных реакций осернения, частично превращающихся в смоловобразные вещества, трудность выделения конечных продуктов реакции.

В предыдущем сообщении нами найдены условия, при которых соединения меди (II) являются эффективными катализаторами новой ре-

акции двойного окислительного Р-О и Р-S сочетания P₄ с алифатическим спиртом и элементарной серой с преимущественным образованием триалкилтионфосфата без побочного выделения сероводорода [5]. Недавно нами установлено, что медный порошок и соединения меди (I) также катализируют эту реакцию, тогда как в отсутствие катализатора эфиры тиофосфорной, фосфорной и фосфористой кислот образуются с меньшей скоростью при более высокой температуре.

Целью данной работы является исследование кинетики накопления элементоорганических продуктов и механизма реакции двойного окислительного Р-О и Р-S сочетания P₄ с n-бутанолом и элементарной серой, как в отсутствие катализатора, так и в присутствии медного порошка, фосфида меди или иодида меди. Методика эксперимента, способы предварительной очистки реагентов и анализа продуктов реакции представлены в предыдущем сообщении [5].

Результаты и их обсуждение

Установлено, что стехиометрическая реакция двойного окислительного Р-О и Р-S сочетания P₄ с n-BuOH и S₈ с образованием дигидрофосфита P(O)H(OBu)₂ 1, бутилфосфита P(O)H(OH)OBu 2, трибутилфосфата P(O)(OBu)₃ 3 и трибутилтионфосфата P(S)(OBu)₃ 4 протекает при 60-75°C и приблизительно эквимолярном

Влияние соединений меди (0, I) на двойное окислительное P-O и P-S сочетание белого фосфора с *n*-бутиловым спиртом и элементарной серой

№ оп.	Катализатор (ммоль)	BuOH (об.%)	CCl ₄ (об.%)	Py (об.%)	P ₄ (ммоль)	S ₈ (ммоль)	Время (час)	ηΣ (%)	1 ^a (%)	2 ^a (%)	3 ^a (%)	4 ^a (%)
1	-	40	25	15	0,33	0,33	3	18	10	-	-	8
2	-	40	25	15	0,22	0,16	3	33	4	2	9	18
3 ^b	-	40	24	16	0,22	0,22	3	45	11	4	6	24
4 ^b	-	40	25	15	0,33	0,33	3	53	3	7	13	30
5	Cu 0,28	40	25	15	0,28	0,15	3	100	12	10	14	64
6	Cu 0,28	40	40	-	0,28	0,15	3	12	3	2	2	5
7	Cu 0,28	40	35	5	0,28	0,15	2	72	14	17	5	36
8	Cu 0,28	40	30	10	0,28	0,15	2	100	18	23	10	49
9	Cu 0,28	40	20	20	0,28	0,15	2	100	9	11	14	66
10	Cu 0,33	40	25	15	0,33	0,33	2,5	100	4	13	17	66
11	Cu 0,28	30	20	30	0,28	0,15	3	100	5	6	31	58
12 ^b	Cu 0,28	40	25	15	0,28	0,15	2	100	3	29	13	52
13	CuI 0,28	40	30	10	0,28	0,15	3	100	9	13	60	18
14	CuI 0,28	30	30	20	0,28	0,15	3	100	10	8	66	16
15	Cu ₃ P 0,14	40	25	15	0,28	0,15	3	100	7	19	21	53
16	Cu ₃ P 0,14	40	25	15	0,28	-	3	100	22	60	18	-

Условия реакции: толуол 20 об.%; 60°C; атмосфера аргона.

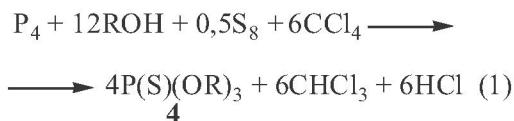
^a 1 – дибутилфосфит P(OH)(OBu)₂, 2 – бутилфосфит P(OH)(OH)(OBu), 3 – трибутилфосфат PO(OBu)₃, 4 – трибутилтионфосфат PS(OBu)₃.

^b при 70°C; ^b при 75°C.

отношении между фосфором и серой. В зависимости от температуры и концентраций реагентов за 3 часа суммарный выход элементоорганических соединений ($\eta\Sigma$) достигает 18-53% (Таблица, опыты 1-4).

Сероводород не выделяется, а тетрахлорметан восстанавливается в ходе реакции до хлороформа, который идентифицируется в газовой фазе реактора. В отсутствие катализатора реакция осуществляется благодаря удачному сочетанию свойств компонентов сложного растворителя. Тетрахлорметан обладает окислительной способностью, а также подавляет возможные загорания белого фосфора. Пиридин выполняет роль основания, способствующего диссоциации спирта и регенерации катализатора, а толуол необходим для растворения твердого P₄ и гомогенизации реакционного раствора. Хроматографический анализ реакционного раствора в ходе опыта 4 выявил промежуточное формирование трибутилфосфита P(OBu)₃, содержание которого достигает 10% на 50 мин и снижается до нуля к 150 мин эксперимента. Выход дибутилфосфита 1 также проходит через максимум и снижается до 3%, а выходы продуктов 2, 3 и 4 медленно возрастают в течение реакции и за 3 часа достигают 7, 13 и 30%, соответственно (рис. 1а).

Найдено, что при добавке в реакционный раствор эквимолярной по отношению к P₄ навески медного порошка достигается полная конверсия P₄ при 60°C, а выход трибутилтионфосфата 4 составляет 64% (опыт 5). Бесцветный реакционный раствор после введения красного медного порошка быстро приобретает зеленый цвет, что свидетельствует об окислении меди тетрахлорметаном. При добавке P₄ цвет раствора практически не меняется, а после завершения реакции в реакторе остается зеленый раствор и небольшое количество голубого осадка пиридиновых комплексов Cu(II). Целевой процесс двойного окислительного P-O и P-S сочетания P₄ со спиртом ROH (R = *n*-Bu) и элементарной серой описывается следующим уравнением:



По данным таблицы стехиометрическое молярное отношение между P₄ и S₈ является оптимальным, избыток S₈ не приводит к увеличению выхода продукта 4. Найдено, что конверсия P₄ и выход 4 зависят, главным образом, от концентрации пиридина в реакционном растворе. В отсутствие пиридина образуются лишь следовые

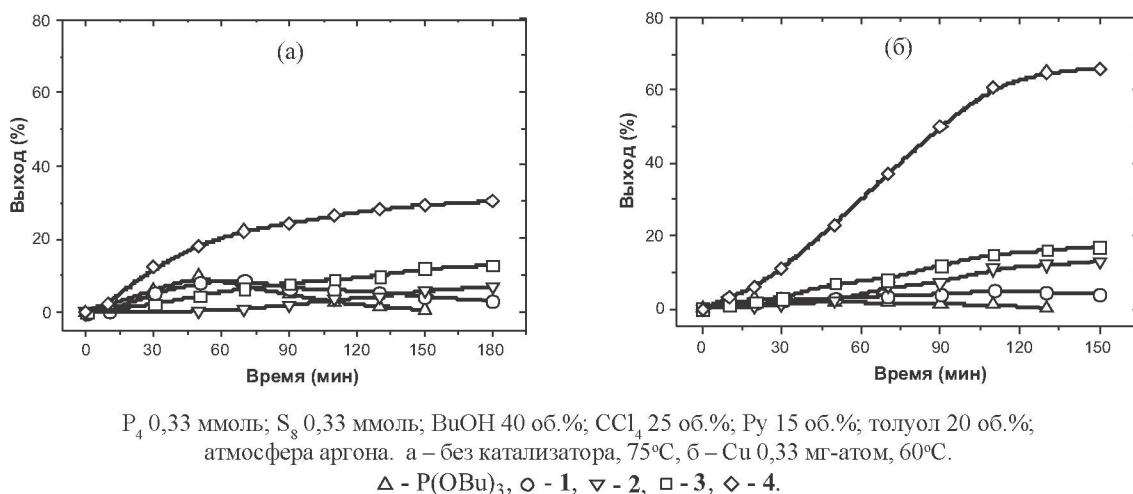


Рис.1. Кинетика накопления продуктов стехиометрической и катализитической реакции двойного окислительного P-O и P-S сочетания белого фосфора со спиртом и серой

количества элементоорганических соединений (опыт 6). При увеличении содержания пиридина в растворе от 5 до 15-20 об.% выход трибутилтионфосфата 4 возрастает от 36 до 66% (опыты 7-10). Хроматографический мониторинг продуктов реакции в ходе опыта 10 представлен на рис. 1б. Также как и в случае стехиометрической реакции, выявлено промежуточное образование трибутилфосфита. Содержание дибутилфосфита 1 в продуктах к концу реакции снижается до 4%, а бутилфосфит 2 и трибутилфосфат 3 медленно накапливаются в растворе и их выход к концу опыта составляет 13 и 17%, соответственно. В отличие от стехиометрической реакции, выход трибутилтионфосфата 4 при катализе медным порошком достигает 66% за 2,5 час при более низкой температуре. Из таблицы видно, что увеличение концентрации пиридина до 30 об.% нецелесообразно, поскольку не приводит к дальнейшему увеличению скорости реакции и выхода целевого продукта 4 (опыт 11). При повышении температуры до 70°C содержание 4 в продуктах катализитической реакции несколько снижается, а выход бутилфосфита 3 увеличивается (опыт 12).

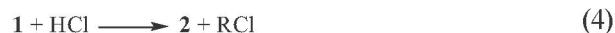
Установлено, что полная конверсия белого фосфора достигается и при введении эквимолярного по отношению к Р₄ количества иодида меди, однако в этом случае основным продуктом становится трибутилфосфат 3. При перемешивании светло-бежевого порошка CuI с бесцветным раствором, содержащим тетрахлорметан, серу, пиридин и n-бутанол, раствор приобретает зеленый цвет. После добавки раствора Р₄ в толуоле цвет

катализитического раствора становится коричневым, а по завершении реакции в реакторе остаются коричневые растворы с голубым осадком пиридиновых комплексов Cu(II). В присутствии CuI выход трибутилфосфата 3 за 3 час достигает 60-66%, а содержание трибутилтионфосфата 4 снижается до 16-18% (опыты 13, 14).

В отличие от иодида меди, небольшое количество фосфида меди при молярном отношении Cu₃P/P₄, равном 0,5, обеспечивает не только полную конверсию Р₄ при 60°C за 3 час, но и высокий (53%) выход трибутилтионфосфата 4 (опыт 15). Необходимо подчеркнуть, что фосфид меди является не только катализатором, но и вторым фосфорилирующим агентом. Поэтому выход элементоорганических продуктов рассчитывали по отношению к суммарному количеству фосфора, введенного в реакцию в виде Р₄ и Cu₃P. В отсутствие серы основным продуктом реакции одновременного окислительного алcoxилирования Р₄ и Cu₃P является бутилфосфит 2 (опыт 16).

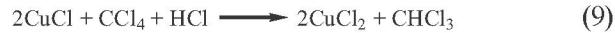
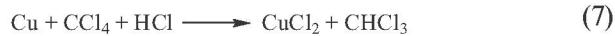
Из полученных данных следует, что промежуточный триалкилфосфит является первым фосфорорганическим соединением, формирующимся в стехиометрической и катализитических реакциях после разрыва всех шести Р-Р связей тетраэдрической молекулы белого фосфора. В отсутствие катализатора триалкилфосфит образуется в результате окисления Р₄ тетрахлорметаном в спирте ROH (R = n-Bu) по уравнению (2) [6]. Как уже было отмечено в сообщении 1 [5], триалкилфосфит активно реагирует с компонентами катализитического раствора по несколь-

ким направлениям. В присутствии кислоты, образующейся по реакции (2), он легко подвергается ацидолизу до диалкилфосфита **1** (3), который также деакилируется с формированием алкилфосфита **2** (4) [7]. Триалкилфосфат **3** и триалкилтионфосфат **4** образуется в результате окисления триалкилфосфита тетрахлорметаном (5) [6] или элементарной серой (6) [1]:

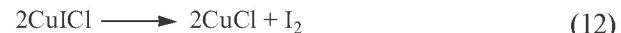
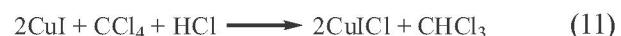


Подробный механизм реакций окисления P_4 и P(OR)_3 тетрахлорметаном в спирте (2) и (5) ранее представлен нами в работе [8]. Показано, что эти реакции протекают через ключевые стадии формирования и разложения комплексов с переносом заряда между фосфид-анионами и тетрахлорметаном. Ионный механизм реакции окисления триалкилфосфита серой (6) был обсужден в предыдущем сообщении [5].

Ускорение реакции (1) в присутствии соединений Cu(0, I) происходит благодаря радикальному изменению механизма реакции, ее прохождению по термодинамически более выгодному каталитическому маршруту. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что соединения Cu(0, I) являются прекурсорами истинных катализаторов – производных Cu(II) и молекулярного йода. Поскольку тетрахлорметан легко окисляет металлическую медь и соли Cu(I) среди аминов и пиридина [9], при введении медного порошка в реакционный раствор происходит быстрое окисление меди по уравнению (7). Из фосфида меди также формируется соединение Cu(II) путем окислительного алкогилолиза Cu_3P до P(OR)_3 и CuCl (8) [11] и последующего окисления монохлорида меди тетрахлорметаном (9) [9]. Дихлорид меди, образующийся по реакциям (7) и (9), восстанавливается белым фосфором в спирте с выделением Cu и P(OR)_3 (10) [5]:



Внутрисферный механизм реакции (10) был детально обсужден в работах [10, 5]. Из промежуточного триалкилфосфита формируются продукты реакции по уравнениям (3-6), а реокисление образующейся меди тетрахлорметаном (7) замыкает каталитический цикл. Ранее нами показано, что в ходе реакции окислительного алкогилолиза P_4 в присутствии CuI происходит окисление иодида меди до смешанного иодидхлорида (11) и его окислительно-восстановительный распад с выделением свободного йода (12), быстро окисляющего промежуточный триалкилфосфит до триалкилфосфата **3** (13) [12]:



Очевидно, эти же реакции протекают и в присутствии элементарной серы. Молекулярный йод, обладающий стандартным потенциалом восстановления $E^\circ_{\text{I}_2/2\text{I}^-}$, равным 0,536 В, является более сильным двухэлектронным окислителем, чем Cu(II) ион ($E^\circ_{\text{Cu(II)/Cu}} = 0,337$ В) и сера ($E^\circ_{\text{S/S}^2} = 0,142$ В) [13], поэтому йод окисляет P(OR)_3 до продукта **3** (13) значительно быстрее, чем сера до триалкилтионфосфата **4** (6).

Таким образом, скорость реакции белого фосфора со спиртом и серой и суммарный выход элементоорганических соединений возрастают в 3-5 раз при добавке в реакционный раствор небольшой навески медного порошка, фосфида меди или иодида меди, однако эти катализаторы направляют реакцию по различным маршрутам. В присутствии CuI реакции серы подавляются и протекает окислительное алкогилолирование белого фосфора с преимущественным образованием триалкилфосфата P(O)(OR)_3 , а при добавке Cu или Cu_3P с высокой скоростью осуществляется новая реакция двойного окислительного P-O и P-S сочетания P_4 со спиртом и серой с формированием триалкилтионфосфата P(S)(OR)_3 .

Работа выполнена при поддержке программы МНТЦ # К-1284.2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нифантьев Э. Е. Химия фосфорорганических соединений. М.: Изд. МГУ, 1971. 352 с.
2. Мазитова Ф. Н., Хайруллин В. К. // ДАН СССР. 1980. Т. 250. С. 871.
3. Батыева Э. С. // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 10. С. 1706.

4. Batyeva E. S., Nisamov I. S., Kursheva L. I., Frolova L. V. // Phosph., Sulf. and Silic. 1999. Vol. 144-146. P. 77.

5. Абдраимова Р. Р., Фаизова Ф. Х., Борангазиева А. К., Каримова А. А., Полимбетова Г. С. Двойное окислительное Р-О и Р-S сочетание белого фосфора со спиртом и серой в растворах соединений меди (II). Сообщение 1. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2010. Указать № и стр. Сообщения 1.

6. Леманн Г.-А. // Химия и применение фосфорорганических соединений: Тез. докл. юбилейной 6 конф. 1977. Киев: Наукова думка, 1981. С. 194.

7. Fakhraian H., Mirzaei A. // Org. Proc. Res. Develop. 2004. V. 8. P. 401.

8. Абдраимова Р. Р., Фаизова Ф. Х., Шахманов О. П., Полимбетова Г. С. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2007. № 1. С. 68.

9. Летучий Я. А., Лаврентьев И. П., Хидекель М. Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. Т. 6. С. 1399.

10. Абдраимова Р. Р., Фаизова Ф. Х., Борангазиева А. К. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2007. № 4. С. 35.

11. Абдраимова Р. Р., Фаизова Ф. Х., Г. О. Бугубаева, Борангазиева А. К. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2007. № 4. С. 6.

12. Абдраимова Р. Р., Фаизова Ф. Х., Борангазиева А. К., Каримова А. А., Сулейменова Ж. Н. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2008. № 4. С. 19.

13. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987. 696 с.

Резюме

Ак фосфордың спиртпен және элементті құқыртпен қос totықтырыш P-O және P-S- тіркестері жаңа реакциясы Cu(0,I) қосылыстарының қатыснысыз және қатысуында жұмсақ жағдайда жүргізілді. Стхиометриялық және каталитикалық реакцияларда бірдей тиофосфор, фосфор және фосфорлы қышқыл эфирилері алынды, құқыртті сутектің қосымша болінгені байқалмады. Фос-

фороганикалық өнімдердің жиналу кинетикасы мен өзара айналуына Cu, Cu₃P және CuI әсерлері зерттелді. Стхиометриялық және каталитикалық реакциялардың механизмі талқыланды. Cu, Cu₃P және CuI-тың нағыз катализаторлар - Cu(II) қосылыстары мен молекулалық йодтың, сойкесінше, прекурсорлары болатыны көрсетілді. Мыс иодиді қасысуында реакцияның негізгі өнімі ретінде үшалкылфосфат, ал мыс үнтағын немесе мыс фосфидін қосқанда басым мөлшерде үшалкылтионфосфат түзіледі.

Summary

A novel reaction of the double oxidative P-O and P-S coupling of white phosphorus to alcohol and sulphur has been fulfilled under mild conditions as in the absence and in the presence of copper (0, I) compounds. In both stoichiometric and catalytic reactions, the same esters of thiophosphoric, phosphoric and phosphorous acids have been obtained and the side formation of sulphurated hydrogen has not been observed. The influence of Cu, Cu₃P and CuI on the kinetics of accumulation and transmutation of organophosphorus products has been explored. The mechanisms of the stoichiometric and catalytic reactions have been discussed. The Cu-powder, Cu₃P and CuI took a role of precursors for a veritable catalysts – the Cu(II) compounds and molecular iodine, respectively. Depending on the nature of catalyst, the reaction routes changed. With copper iodide, trialkyl phosphate was a major reaction product while trialkyl thionphosphate was predominantly formed in the presence of copper powder and copper phosphide.

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

Поступила: 19.03.2010 г.