

Р. Р. АБДРЕИМОВА, Г.С. ПОЛИМБЕТОВА

**ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ И ПРЕДПОЛАГАЕМЫЙ МЕХАНИЗМ
ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АЛКОГОЛИЗА
ТЕТРАФОСФОРТРИСУЛЬФИДА
В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II, 0).
Сообщение 3.**

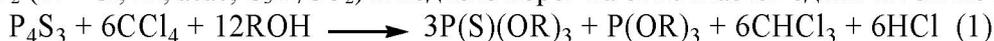
АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы

Предложен единый окислительно-восстановительный механизм процесса окислительного алкоголиза тетрафосфортрисульфида в присутствии соединений Cu(II) и Cu(0), включающий ключевые реакции восстановления соединения Cu(II) тетрафосфортрисульфидом до Cu(0) с образованием элементарноорганических продуктов и окисления Cu(0) тетрахлорметаном до соединения Cu(II).

Низший сульфид P_4S_3 легко подвергается окислительному алкоголизу в спиртово-пиридиновых растворах тетрахлорметана и соединений меди (II) (или медного порошка). Вне зависимости от природы катализатора основными продуктами реакции являются P(V) эфиры – триалкилтионфосфат $P(S)(OR)_3$ **4** и триалкилфосфат $P(O)(OR)_3$ **3**. В небольшом количестве также образуются производные P(III) – ди- и моноалкилфосфиты, $P(O)H(OR)_2$ **1** и $P(O)H(OH)(OR)$ **2**, установлено промежуточное формирование триалкилфосфита $P(OR)_3$. Благодаря присутствию катализаторов, побочного формирования токсичных газов H_2S и PH_3 не происходит. Найдены оптимальные условия каталитической реакции двойного окислительного P-O и P-S сочетания тетрафосфортрисульфида со спиртом и концентрации реагентов и растворителей, при которых достигается максимальная конверсия P_4S_3 в элементарноорганические соединения. При дополнительном введении в каталитический раствор навески элементарной серы (S_8) выход целевого продукта триалкилтионфосфата $P(S)(OR)_3$ **4** возрастает до 60-65% [1, 2]. В настоящей работе предложены основные стадии и механизм реакции окисления P_4S_3 тетрахлорметаном в спиртово-пиридиновых растворах соединений меди (II) и медного порошка в инертной атмосфере.

Обсуждение результатов

В предыдущих сообщениях установлено, что окисление P_4S_3 тетрахлорметаном в присутствии CuX_2 ($X = Cl, Br, асас, C_3H_7CO_2$) и медного порошка описывается одним и тем же уравнением:



На основании аналогичности кинетики накопления одних и тех же элементарноорганических продуктов сделан вывод об идентичности механизма реакции в присутствии катализаторов на основе Cu(II) и Cu(0). Как показали экспериментальные данные, в отсутствие катализатора реакция (1) протекает очень медленно, но некоторое количество P(III) и P(V) эфиров все-таки образуется. Тетрафосфортрисульфид, содержащий три P-P связи и шесть P-S связей длиной 223 и 206 пм, соответственно, является производным тетраэдрической молекулы белого фосфора P_4 [3]. Известно, что белый фосфор окисляется тетрахлорметаном в спиртовых растворах, содержащих третичный амин, путем чередования стадий формирования и разложения комплексов с переносом заряда между фосфид-анионами и CCl_4 [4, 5]. Можно предположить, что аналогичный механизм имеет и реакция стехиометрического окисления производного белого фосфора – сульфида P_4S_3 .

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в присутствии CuX_2 механизм реакции (1) кардинально меняется. Хотя CCl_4 остается формальным окислителем тетрафосфортрисульфида, ответственным за непосредственное взаимодействие с P_4S_3 становится комплекс Cu(II), выполняющий роль катализатора-переносчика электронов от P_4S_3 на CCl_4 . Ключевыми реакциями каталитического процесса (1) являются восстановление CuX_2 тетрафосфортрисульфидом (2) и окисление меди тетрахлорметаном (3):



В отличие от P_4 , в молекуле P_4S_3 атомы фосфора частично окислены серой. Как видно из уравнения (2), для окисления P_4S_3 до трех молекул P(S)(OR)_3 **4** и одной молекулы P(OR)_3 должны быть транспортированы двенадцать электронов от атомов фосфора P_4S_3 к тетрахлорметану через шесть молекул CuX_2 . По аналогии с каталитической реакцией окисления P_4 [6, 7], мы полагаем, что многостадийный процесс окисления P_4S_3 катализатором CuX_2 (2) начинается с координации ROH и P_4S_3 на ионе Cu(II) . Вначале образуется комплекс $\text{CuX}_2(\text{ROH})_2$, а затем к нему координируется молекула P_4S_3 через одно из P-P ребер с формированием интермедиата **A** (Рис. 1).

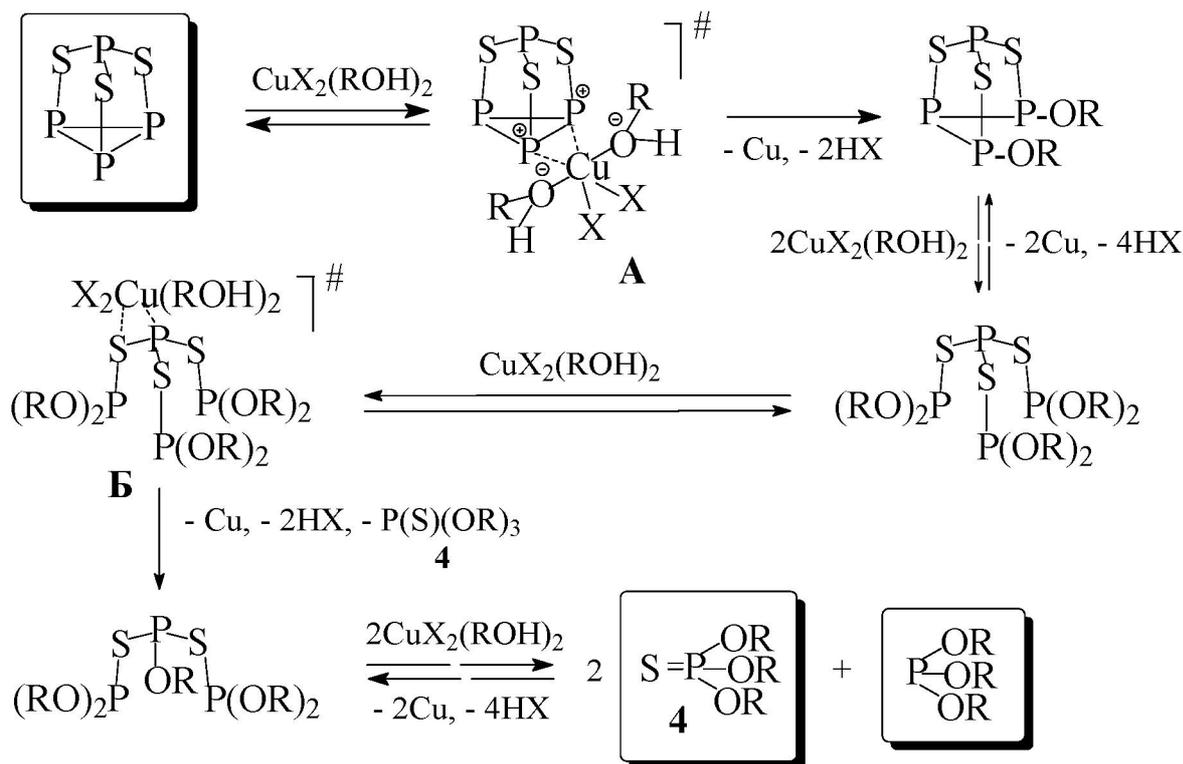
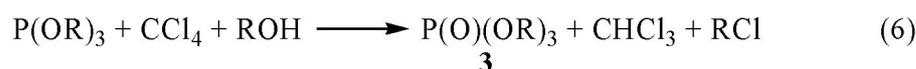
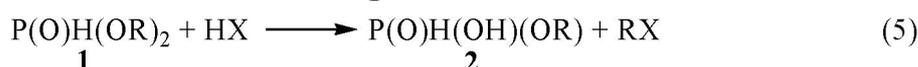
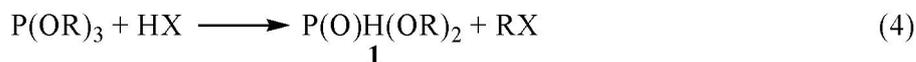


Рис. 1. Схема предполагаемого механизма реакции двойного окислительного P-O и P-S сочетания тетрафосфортрисульфида со спиртом в присутствии соединений Cu(II)

Как и в спиртово-тетрафосфорных промежуточных комплексах Cu(II) [8, 9], в результате координации оба реагента активируются: увеличиваются эффективные положительные заряды на P-атомах, селективно ослабляется координированная P-P связь P_4S_3 -лиганда, сильно поляризуется O-H связь ROH -лиганда. В промежуточном комплексе **A** последовательно протекают процессы образования двух алкоксид-ионов, а затем их нуклеофильной атаки на P-атомы с разрывом P-P связи и формированием двух P-OR связей. Для упрощения схемы механизма эти внутрисферные стадии на рис. 1 не показаны, а представлен только финальный двухэлектронный редокс-распад промежуточного комплекса **A**, в результате которого выделяется элементная медь, два эквивалента кислоты HX и циклический промежуточный диалкокситетрафосфортрисульфид $\text{P}_2\text{S}_3(\text{POR})_2$. Окислительное алкоксилирование последнего диацидо-диалкоксидными комплексами Cu(II) протекает быстрее, поскольку из-за раскрытия фосфорного цикла $\text{P}_2\text{S}_3(\text{POR})_2$ обладает значительно большей реакционной способностью, чем P_4S_3 . Расщепление оставшихся P-P связей в $\text{P}_2\text{S}_3(\text{POR})_2$ с формированием ациклического промежуточного соединения $\text{P[SP(OR)}_2\text{]}_3$ протекает через аналогичные стадии формирования комплексов с $\text{CuX}_2(\text{ROH})_2$ и их редокс-распада. Фосфорорганический интермедиат $\text{P[SP(OR)}_2\text{]}_3$ образует с $\text{CuX}_2(\text{ROH})_2$ промежуточный комплекс **B**, в результате двухэлектронного редокс-распада которого расщепляется первая P-S связь и выделяются среди прочих молекулы P(S)(OR)_3 **4** и промежуточного соединения $\text{P(OR)[SP(OR)}_2\text{]}_2$. Этот интермедиат подвергается дальнейшему окислительному алкоксилированию комплексами

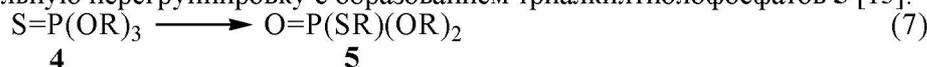
$\text{CuX}_2(\text{ROH})_2$ с разрывом еще двух P-S связей и формированием двух молекул триалкилтионфосфата $\text{P}(\text{S})(\text{OR})_3$ **4** и одной – триалкилфосфита $\text{P}(\text{OR})_3$.

Эфиры фосфористой и фосфорной кислот образуются при взаимодействии триалкилфосфита с компонентами реакционного раствора. В присутствии кислоты, генерированной *in situ*, $\text{P}(\text{OR})_3$ деалкилируется до диалкилфосфита **1** (4), а ацидолиз продукта **1** приводит к формированию моноалкилфосфита **2** (5) [10]. Окисление $\text{P}(\text{OR})_3$ тетрахлорметаном дает триалкилфосфат **3** (6) [4].

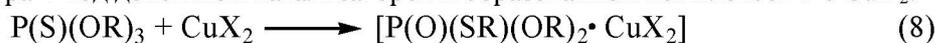


Катализатор возвращается в следующий цикл в результате окисления восстановленной меди тетрахлорметаном (3). В присутствии пиридина эта реакция идет достаточно быстро [11]. Каталитическая реакция окисления P_4S_3 тетрахлорметаном до эфиров фосфористой, фосфорной и тиофосфорной кислот стимулируется более высокой энергией образующихся P-O, P=O, P=S связей по сравнению с энергией расщепляющихся P-P, P-S связей тетрафосфортрисульфида (335, 544, 335 и 201, 207 кДж/моль, соответственно) и большими значениями стандартных редокс-потенциалов переходов Cu(II) в Cu (0,337 В) [3] и CCl_4 в CHCl_3 (0,541 В) [12].

Известно, что триалкилтионфосфаты **4** в присутствии кислот Льюиса легко вступают в тионтиольную перегруппировку с образованием триалкилтиолофосфатов **5** [13]:



В отличие от **4**, тиолы **5** образуют с кислотами Льюиса достаточно прочные комплексы [13]. Очевидно, загустевание каталитического раствора связано с перегруппировкой образовавшегося эфира **4** под действием катализаторов и образованием комплексов **5** с CuX_2 :



Очевидно, некоторая часть триалкилтионфосфата **4** остается в виде комплексов с катализатором даже после разрушения осадка толуолом. При дополнительном введении S_8 выход триалкилтионфосфата **4** растет из-за окисления промежуточного триалкилфосфита серой. В результате окислительного присоединения серы к $\text{P}(\text{OR})_3$ происходит расщепления связи S-S в кольце S_8 и образование нуклеофильных атомов серы (Рис. 2):

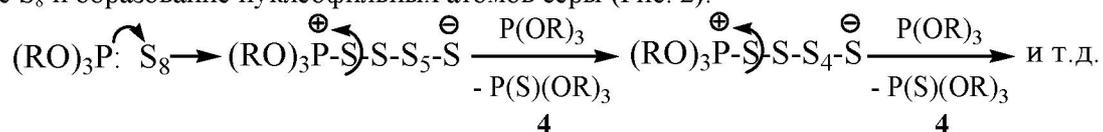


Рис. 2. Схема механизма окисления триалкилфосфита элементарной серой

Присоединение следующей молекулы $\text{P}(\text{OR})_3$ приводит к выделению $\text{P}(\text{S})(\text{OR})_3$ **4**., а семикратное повторение этого цикла приводит к полному разрушению циклической молекулы S_8 [13]. Движущими силами превращения среднего фосфита в эфир тиофосфорной кислоты являются энергетически выгодное образование P=S группы и достаточно высокий стандартный потенциал перехода S в S^{2-} (0,142 В) [3].

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что медный порошок является лишь прекурсором истинного катализатора – хлорида меди (II). Поскольку тетрахлорметан способен легко окислять металлическую медь в среде пиридина [11], при введении медного порошка в реакционный раствор происходит быстрое окисление Cu до CuCl_2 по уравнению аналогичному уравнению (3). В этом случае дихлорид меди становится ответственным за стадию окисления P_4S_3 с образованием элементарных органических продуктов (2).

Таким образом, предложен единый механизм реакции двойного окислительного P-O и P-S сочетания тетрафосфортрисульфида со спиртом в присутствии катализаторов на основе Cu(0) и

Cu(II). В обоих случаях каталитический процесс окислительного алкоголиза P_4S_3 протекает через ключевые реакции восстановления CuX_2 тетрафосфортрисульфидом с образованием элементарных органических продуктов и окисления выделяющейся (или добавленной) элементной меди тетрахлорметаном до CuX_2 . В свою очередь, первая ключевая реакция восстановления CuX_2 тетрафосфортрисульфидом протекает через стадии формирования ряда промежуточных комплексов Cu(II) с ROH и P_4S_3 (или продуктами его неполного окисления), активации реагентов в координационной сфере в отношении окислительного P-O и P-S сочетания друг с другом и двухэлектронного редокс-распада этих промежуточных комплексов, сопровождающегося восстановительным элиминированием меди и образованием элементарных органических продуктов.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдреймова Р. Р., Ибраимова Ж. У., Полимбетова Г.С. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2012. № 4. С. 26.
2. Абдреймова Р. Р., Ибраимова Ж. У., А.К. Борангазиева, Полимбетова Г.С. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2012. № 4. С. 30.
3. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987. 696 с.
4. Лемани Г.-А. // Химия и применение фосфорорганических соединений: Тез. докл. юбилейной 6 конф. 1977. Киев: Наукова думка, 1981. С. 194.
5. Riesel L. // Z. Chem. 1979. V. 19. S. 161.
6. Dorfman Ya. A., Abdreimova R. R. // Ж. общ. хим. 1993. Т. 63. С. 289.
7. Dorfman Ya. A., Abdreimova R. R., Akbaeva D. N. // Кин. кат. 1995. Т. 36, № 1. С. 103.
8. Dorfman Ya. A., Abdreimova R. R., Doroshkevich D. M. // Теор. exper. хим. 1991. Т. 27, № 6. С. 659.
9. Dorfman Ya. A., Abdreimova R. R., Doroshkevich D. M. // Коорд. хим. 1994. Т. 20, № 4. С. 304.
10. Fakhraian H., Mirzaei A. // Org. Proc. Res. Develop. 2004. V. 8. P. 401.
11. Летучий Я. А., Лаврентьев И. П., Хидекель М. Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. Т. 6. С. 1399.
12. Абдреймова Р. Р., Фаизова Ф. Х., Шахманов О. П., Полимбетова Г. С. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2007. № 1. С. 68.
13. Нифантьев Э. Е. Химия фосфорорганических соединений. М.: Изд. МГУ, 1971. 352 с.

REFERENCES

- 1 Abdreimova R.R., Ibraimova Zh. U., Polimbetova G.S. *Izv. NAN RK. Ser. Khim.*, **2012**, № 4. С. 26.
- 2 Abdreimova R.R., Ibraimova Zh. U., Borangazieva A.K., Polimbetova G.S. *Izv. NAN RK. Ser. Khim.*, **2012**, № 4. С. 26.
- 3 Huheey J. E. Inorganic chemistry. Principles of structure and reactivity. *New York: Harper & Row publishers*, **1987**, 696.
- 4 Lemann G.-A. *Khimia i primenenie fosfororganicheskikh soedineniy: tez. dokl. yubileinoy 6 konf. 1977. Kiev: Naukova dumka*, **1981**, 194 (in Russ.).
- 5 Riesel L. *Z. Chem.*, **1979**, *19*, 161.
- 6 Dorfman Ya. A., Abdreimova R.R., *Zh. obshz. Khim.*, **1993**, *63*, 289 (in Russ.).
- 7 Dorfman Ya. A., Abdreimova R.R., Akbaeva D. N., *Kin.cat.*, **1995**, *36*, 103 (in Russ.).
- 8 Dorfman Ya. A., Abdreimova R.R., Doroshkevich D. M., *Teoret. Experim. Khim.*, **1991**, *27*, 659 (in Russ.).
- 9 Dorfman Ya. A., Abdreimova R.R., Doroshkevich D. M., *Koord. Khim.*, **1994**, *20*, 304 (in Russ.).
- 10 Fakhraian H., Mirzaei A. *Org. Proc. Res. Develop.*, **2004**, *8*, P. 401.
- 11 Letuchii Ya. A., Lavrent'ev I. P., Khidekel M. L., *Izv. AN SSSR, ser. khim.*, **1980**, *6*, 1399 (in Russ.).
- 12 Abdreimova R.R., Faizova F. Kh., Shakhmanov O. P., Polimbetova G.S., *Izv. NAN RK. ser. khim.*, **2012**, *1*, 68 (in Russ.).
- 13 Nifant'ev E.E. *Khimia fosfororganicheskikh soedineniy. Moskva: Izd. MGU*, **1971**, 352 (in Russ.).

Әбдрейімова Р. Р., Полимбетова Г.С.

МЫС (II, 0) ҚОСЫЛЫСТАРЫНЫҢ ҚАТЫСУЫНДА ТЕТРАФОСФОРҮШСУЛЬФИДІНІҢ ТОТЫҒУ АЛКОГОЛИЗ ҮДЕРІСІНІҢ НЕГІЗГІ РЕАКЦИЯЛАРЫ ЖӘНЕ БОЛЖАМДЫ МЕХАНИЗМІ. 3 Хабарлама

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

Cu(II) қосылыстарының тетрафосфорүшсульфидпен элементарорганикалық өнімдер түзе тотықсыздануы және Cu(0)-дің Cu(II)-ге дейін тетрахлорметанмен тотығуы түйінді реакцияларынан тұратын, Cu(II) және Cu(0) қосылыстарының қатысуында тетрафосфорүшсульфидінің тотығу алкоголизі үдерісінің бірыңғай тотығу – тотықсыздану механизмі ұсынылды.

Abdreimova R. R., Polimbetova G. S.

KEY REACTIONS AND SUPPOSED MECHANISM OF THE PROCESS
OF OXIDATIVE ALCOHOLYSIS OF TETRAPHOSPHORTRISULPHIDE
IN THE PRESENCE OF COPPER (II, 0) COMPOUNDS. Communication 3.

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

The unified redox mechanism for the process of oxidative alcoholysis of tetraphosphortrisulphide in the presence of Cu(II) and Cu(0) compounds including key reactions of the reduction of Cu(II) compound by tetraphosphortrisulphide to Cu(0) yielding organoelement products and the oxidation of Cu(0) by tetrachloromethane to Cu(II) compound has been suggested.