

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

АЭРОБНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФОСФИДА МЕДИ В СПИРТЕ

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

Методами волюметрии, редокс-потенциометрии, газовой хроматографии исследована реакция окислительного алкоголиза фосфида меди в бутиловом спирте при 50-70°C в атмосфере кислорода. Установлено, что основными продуктами реакции являются дигидрофосфит и трибутилфосфат. Обнаружен автокатализ реакции образующимся дихлоридом меди. Показано промотирующее действие хлористого водорода на скорость реакции и выход фосфорогранических продуктов.

Эфиры кислот фосфора широко используются в качестве экстрагентов редких и радиоактивных элементов из минерального сырья и отходов атомной энергетики, антиприренов, антитатиков, био- и фармапрекурсоров. Мировое производство эфиров составляет десятки тысяч тонн в год. Промышленная технология эфиров кислот фосфора основана на хлорировании желтого фосфорадо PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 и последующего их алкоголиза. Способ многостадийный и связан с образованием трудноутилизируемых токсичных отходов [1]. Применение катализаторов, менее токсичных реагентов, чем хлор, способствует развитию экологически чистых процессов и приводит к повышению активности и селективности процессов, сокращению побочных продуктов [2]. Экологически чистым и перспективным способом получения эфиров кислот фосфора является использование в качестве окислителя молекулярного кислорода, а в качестве фосфорилирующего агента – фосфида меди (Cu_3P). Фосфид меди на практике не используется для синтеза эфиров кислот фосфора, которые в основном получают из желтого фосфора. Известен способ получения триалкилфосфатов путем электролиза фосфида меди в спиртовых растворах, насыщенных хлористым водородом [3].

Нами разработан каталитический способ получения эфиров кислот фосфора, основанный на реакции прямого окисления фосфида меди кислородом в спиртовых растворах ацидокомплексов меди(II). Установлена высокая активность галогенидов меди и промотирующее действие ионов водорода на скорость и селективность каталитического процесса [4]. Целью настоящего исследования является установление кинетических закономерностей и механизма аэробного окисления фосфида меди в спиртовых растворах хлористого водорода без добавки катализатора.

Экспериментальная часть

Реакцию аэробного окисления Cu_3P в спирте изучали волюметрическим, потенциометрическим и хроматографическим методами на замкнутой изотермической установке в реакторе типа «катализическая утка» с потенциометрическим устройством и газометрическими бюретками, заполненными кислородом. В реактор объемом 150 см³ заливали бутанол-толуольный раствор HCl (10-15 мл), продували кислородом, а затем вводили навеску фосфида меди. В ходе опыта измеряли потенциал реакционного раствора на текущий момент времени, скорость поглощения кислорода (W, М/мин), количество расходуемого O₂ (M) и отбирали пробы раствора для хроматографического анализа. Методика эксперимента подробно описана в [5]. Спиртовый раствор HCl готовили путем насыщения абсолютированного спирта сухим хлористым водородом, который получали взаимодействием соляной кислоты с серной.

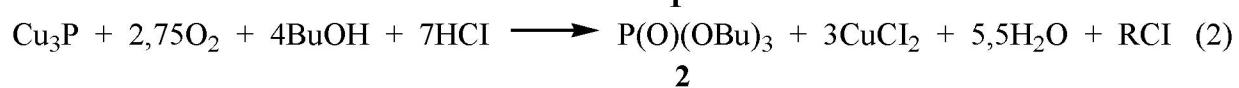
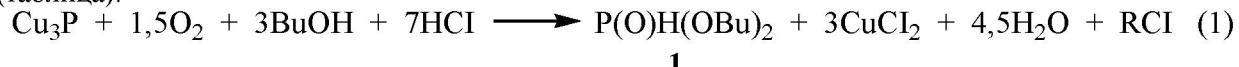
Чистоту исходного фосфида меди определяли методами атомно-адсорбционной спектроскопии и лазерного микроанализа. Использованный для опытов Cu_3P содержал менее 1% примесей Si, Mn, Mg, Ca, Pb, Ag, Be. Максимальный диаметр частиц порошка Cu_3P и площадь поверхности, измеренные счетчиком Коултера, составляли соответственно 47,5 мкм и 841,4 см²/г. Фосфорный реагент Cu_3P исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), электронной микроскопии (ЭМ) и ЭПР – спектроскопии. РФА фосфида меди показал рефлексы 2.00; 1.95; 2.08; 2.48 Å, характерные для фазы Cu_3P ; ЭПР-спектр – имел широкий ($\Delta H = 1185$ гаусс) неспецифичный сигнал небольшой интенсивности (0.17 у.ед.) с g – фактором 2.27, свидетельствующий о наличии

парамагнитных примесей меди (II). В Cu_3P медь находится в основном в виде Cu^+ , которая не является парамагнитной и не дает ЭПР-сигнала. По данным ЭМ порошок фосфида меди характеризуется наличием трех фаз: 1 – разрозненные частицы и плотные агрегаты из полупрозрачных частиц размером 20-30 нм с набором рефлексов, соответствующих Cu ; 2 – плотные агрегаты, составленные из частиц с минимальными размерами от 5 нм и более с набором сильных и слабых рефлексов, отнесенных к смеси фаз Cu_3P в двух модификациях; 3 – плотный агрегат, по краям которого наблюдаются частицы размером от 10-15 нм до 20-30 нм с набором рефлексов, характерных для смеси фаз: CuO , Cu_2O , альфа – $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и P .

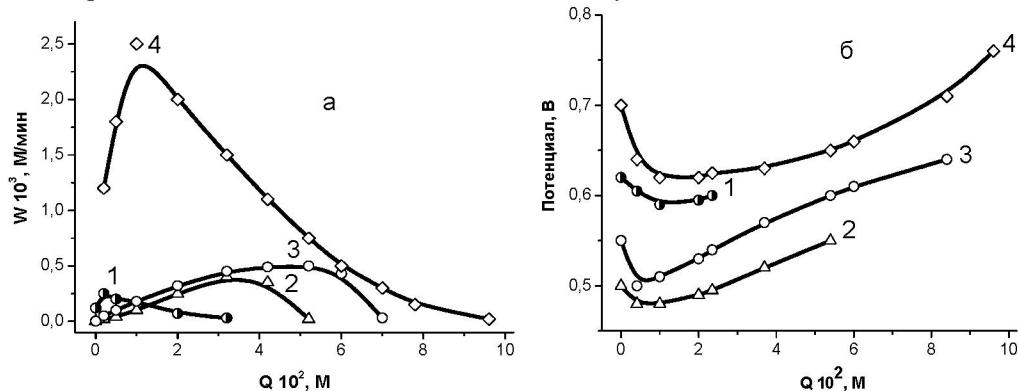
Количественный анализ фосфорорганических продуктов по отношению к стандартным образцам осуществляли на хроматографе GC – 2010 Plus, оборудованного пламенно-ионизационным детектором и капиллярными колонками SupelcoSMS (30м x 0,25мм) фирмы «Shimadzu». В качестве газоносителя использовали водород. Начальные и конечные температуры 120 и 220°C, начальное и конечное время 0 – 7 мин, соответственно. Скорость нагревания 25°C/мин, температура детектора 300°C. В изученных условиях продукты окисления спиртов не обнаружены, кислород расходуется только на окисление фосфида.

Результаты и их обсуждение

Обнаружено, что при добавлении Cu_3P в бутанол-толуольные растворы и интенсивном перемешивании при 50-70°C в течение 4-6 часов протекает прямое окисление фосфида меди кислородом с образованием смеси дибутилфосфита $\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{OBu})_2$ 1 и трибутилфосфата $\text{P}(\text{O})(\text{OBu})_3$ 2 (таблица):



Исследовано влияние температуры, природы растворителя, соотношение компонентов реакционного раствора, хлористого водорода на аэробное окисление Cu_3P . Об эволюции системы Cu_3P – BuOH – PhMe – HCl – O_2 судили по характеру конверсионных (W – Q) и потенциометрических кривых. Степень превращения Cu_3P оценивали по количеству поглощенного кислорода с учетом стехиометрии реакции. Ионы водорода являются важнейшим компонентом реакционного раствора. В отсутствие HCl бесцветный бутанол-толуольный раствор после внесения навески черного порошка Cu_3P приобретает желтоватый оттенок и редокс-потенциал, определяемый парой $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ равный 0,60-0,62 В (рис. 1). Быстрое навязывание потенциала платиновой проволоке свидетельствует о наличие в фосфиде меди примесей $\text{Cu}(\text{II})$, что подтверждено физико-химическим анализом. В начале опыта скорость поглощения O_2 мала, затем немного возрастает, проходит через максимум и к концу опыта падает до нуля. Одновременно происходит незначительное смещение редокс-потенциал в катодную сторону от 0,62 до 0,59 В, раствор приобретает желто-зеленый оттенок. После достижения точки максимума на конверсионной кривой наблюдается сдвиг потенциал в анодную область.



BuOH , 1-8,0 мл; PhMe 2 мл; Cu_3P 0,45 ммоль; 70°C; O_2 1 атм; HCl : 1 – 0; 2 – 3,0; 3 – 6,0; 4 – 9,0 ммоль.

Рис. 1. Конверсионные (а) и потенциометрические (б) кривые окислительного алкоголиза Cu_3P при разных C_{HCl}

Количество поглощенного кислорода составляет величину $2,35 \cdot 10^{-2}$ М, что намного ниже стехиометрического. Хроматографический анализ опытных растворов в отсутствии HCl показал образование следовых количеств 1 и 2 (табл., опыт 1). Увеличение концентрации HCl до 9,0 ммоль (опыт 2-4) сопровождается повышением скорости реакции, величины потенциала реакционного раствора.

Таблица. Окислительное разложение Cu_3Pb бутаноле

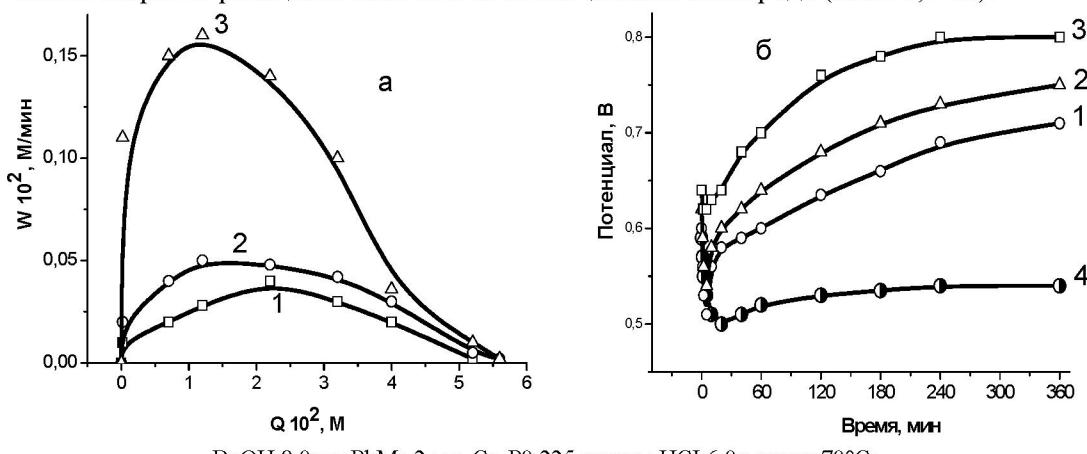
№ оп.	Cu_3P ммоль (г)	HCl (ммоль)	$\max W_{\text{O}_2} \cdot 10^3$ (М/мин)	$Q_{\text{O}_2} \cdot 10^2$ (М)	1 (%)	2 (%)
1	0,45 (0,1)	-	0,35	3,2	1	2
2	0,45 (0,1)	3,0	0,4	5,2	13	3
3	0,45 (0,1)	6,0	0,5	7,0	8	43
4	0,45 (0,1)	9,0	2,5	9,6	8	45
5 ^a	0,45 (0,1)	9,0	1,9	9,5	11	19
6 ^b	0,45 (0,1)	9,0	1,0	9,0	-	1
7	1,35 (0,3)	6,0	5,4	18,5	11	32
8	0,9 (0,2)	6,0	2,5	12,6	10	42
9	0,45 (0,1)	6,0	1,8	8,4	8	43
10	0,225 (0,05)	6,0	1,6	5,6	16	46
11 ^b	0,225 (0,05)	6,0	0,5	5,6	14	40
12 ^c	0,225 (0,05)	6,0	0,4	5,2	14	44
13 ^d	0,225 (0,05)	6,0	-	-	9	5
14 ^e	0,45 (0,06)	9,0	7,0	12,4	34	66
15 ^{*k}	0,45 (0,1)	9,0	7,5	12,5	7	93

Примечание – бутанол 8 мл; толуол 2 мл; 70°C; P_{O_2} 1 атм; Время реакции 6 час.

1 – дигидротрифосфит $\text{P}(\text{O})(\text{OBu})_2$, 2 – трибутылфосфат $\text{P}(\text{O})(\text{OBu})_3$.

^a при 50°C, ^b при 30°C, ^c при P_{O_2} 0,5 атм, ^d при P_{O_2} 0,2 атм, ^e Ar ; ^k CuCl_2 0,45, ^{*} CuBr_2 0,45ммоль.

Количество поглощенного кислорода приближается к стехиометрическому. В этих условиях конверсия Cu_3P составляет 53% с преимущественным образованием эфира фосфорной кислоты 2 – 45% (опыт 4). Важнейшей особенностью системы $\text{Cu}_3\text{P} - \text{ROH} - \text{HCl}-\text{O}_2$ является антибатность конверсионных и потенциометрических кривых, имеющих экстремальную форму. Причем положение перегибов на конверсионных и потенциометрических кривых совпадают. Снижение температуры до 30°C уменьшает скорость реакции и выход ФОС (опыт 5,6). Оптимальной температурой окислительного разложения Cu_3P в бутанол-толуольном растворе HCl является 70°C. Варьирование концентрации Cu_3P от 1,35 до 0,25 ммоль сопровождается пропорциональным уменьшением скорости реакции и количества поглощенного кислорода (опыт 3,7-10).



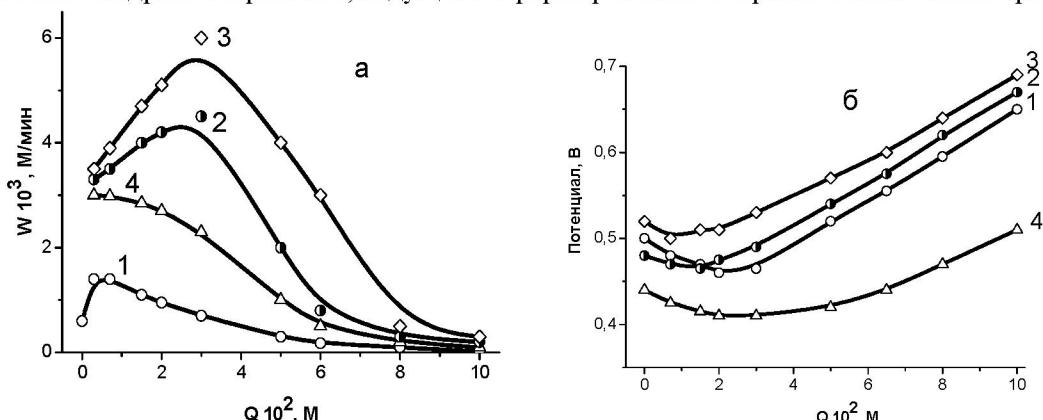
BuOH 8,0мл; PhMe 2 мл; Cu_3P 0,225 ммоль; HCl 6,0 ммоль; 70°C;
 P_{O_2} , атм.: 1 – 0,2; 2 – 0,5; 3 – 1,0 атм; 4 – Ar.

Рис. 2. Конверсионные (а) и потенциометрические (б) кривые окислительного алкоголиза Cu_3Pb аэробной и анаэробной средах

Выход фосфорорганических соединений составляет 43-62% с преимущественным образованием **2**.

При разбавлении кислорода аргоном скорость реакции резко снижается, количество поглощенного кислорода и степень конверсии фосфида не меняются (опыт 10-12, рис. 2). С повышением концентрации O_2 значение потенциала системы растет, конечная величина его превышает начальную, что свидетельствует об увеличение в ходе опыта концентрации меди(II). В анаэробной атмосфере в аналогичных условиях формируются до 15% ФОС, потенциал в течение опыта сдвигается в катодную область и не возвращается в исходное положение (рис. 2б, кривая 4).

При последовательном внесении в один и тот же раствор трех порций Cu_3P (по 0,075 г, 0,34 ммоль) наблюдается повышение скорости поглощения кислорода и потенциала реакционного раствора (рис. 3). При внесении четвертой порции Cu_3P (0,075 г) снижается активность системы (рис. 3а, кривая 4) и выход ФОС падает с 54 до 36%. Понижение активности среды можно объяснить комплексообразованием ионов меди с ФОС и протеканием побочного процесса окислительного гидроксилирования, ведущего к формированию неорганических кислот фосфора.

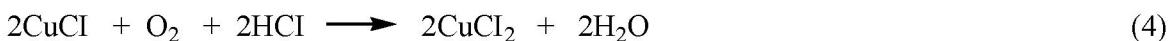


BuOH 12мл; PhMe 3 мл; 70°C; HCl 13,5 ммоль; P_{O_2} 1,0 атм; 1 – 4: добавки Cu_3P по 0,075 г, 0,34ммоль

Рис. 3. Конверсионные (а) и потенциометрические (б) кривые окислительного алкоголиза Cu_3P в зависимости от последовательных добавок фосфида

В присутствии катализатора – эквимолярного количества $CuCl_2$ или $CuBr_2$ скорость окислительного разложения Cu_3P возрастает и наблюдается полная конверсия фосфида. В спиртовом растворе $CuCl_2$ выход **1** составляет 34%, **2** – 66%, в присутствии $CuBr_2$ **1** – 7%, **2** – 93% (опыт 4,14,15).

На основании полученных кинетических и потенциометрических данных сделан вывод о автокаталитическом характере аэробного окисления фосфида меди в спиртовом растворе HCl. Промотирующее действие ионов водорода связано с активацией поверхности фосфида посредством электрофильного замещения атомов меди водородом с образованием монохлорида меди и полузамещенного водородофосфида CuH_2P , характеризующегося большей реакционной способностью[6].



Наблюдаемый автокаталитический эффект связан с увеличением в ходе реакции концентрации дихлорида меди, который проводит окислительное разложение CuH_2P до эфиров кислот фосфора:



Полученные данные подтверждают предложенный нами [7] раздельный окислительно-восстановительный механизм каталитического способа получения ФОС из фосфида меди и спиртов, согласно которому за формирование эфиров кислот фосфора отвечают комплексы меди(II), а роль кислорода сводится к регенерации активной формы катализатора.

Работа выполнена при поддержке программы МНТЦ (проект K-1284.2)

ЛИТЕРАТУРА

1. Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. –М.: Химия, 1972. – 740 с.
2. Темкин О.Н. Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты. М.: ИКЦ «Академкнига», 2008. 918 с.
3. А.С. № 1244927 (СССР). Способ одновременного получения триалкилфосфатов и порошка меди / Ауешов А.К., Сатаев М.С., Томилов А.П., Журинов М.Ж., Черногоренко В.Б., Асанканова Г.А. 21.12.1983.
4. Полимбетова Г.С., Абдреимова Р.Р., Кейінбай С., Борангазиева А.К., Фаизова Ф.Х., Бугубаева Г.О. // Вестник КазНУ. Сер.хим. 2011. С. 461-465.
5. Дорфман Я.А., Ибраимова Ж.У., Полимбетова Г.С. // Журнал физ. химии. 2002. Т.76, № 1. С. 61-66.
6. Петрова Т.В., Савельева Л.Д., Дорожкевич Д.М. // Кинетика и катализ. 1993. Т.34, № 1. С. 54-58.
7. Полимбетова Г.С., Абдреимова Р.Р., Борангазиева А.К., Ибраимова Ж.У. // Вестник КазНУ. Сер.хим. 2011. С. 470-476.

REFERENCES

1. Purdela D., Vylchanu R. Khimia organicheskikh soedineniy fosfora. *Moskva: Khimia, 1972*, 740 (in Russ.).
2. Temkin O.N. Gomogennyi metalocomplexnyi cataliz. Kineticheskie aspekte. M.: IKS «Academkniga», **2008**, 918 (in Russ.).
3. A.S. № 1244927 (USSR). Spocob odnovremennogo polychenuya trualkulfosfatov i poroshca medi/ Ayeshev A.K., Sataev M. C., Tomilov A.P., Zhurinov M. Zh., Chernogorensko V.B., Asanganova G.A. 21.12. **1983** (in Russ.).
4. Polimbetova G.S., Abdreimova R.R., Keinbai S., Borangazieva A. K., Faizova F. Ch., Bugubaeva G.O. // *VestnicKazNY. Ser. Chem.*, **2011**, 461-465 (in Russ.).
5. Dorfman Ya. A., Ibraimova Zh. U., Polimbetova G.S. // *J. Phys. Chem.*, **2002**, Vol. 76, № 1, 61-66 (in Russ.).
6. Petrova T.V., Saveleva L. D., Doroshkevich D. M. // *Kinetica and cataliz.*, **1993**, Vol. 36, 103 (in Russ.).
7. Polimbetova G.S., Abdreimova R.R., Borangazieva A. K., Ibraimova Zh. U. // *VestnicKazNY. Ser. Chem.*, **2011**, 470-476 (in Russ.).

*Кейінбай С., Полымбетова Г.С., Әбдірәйімова Р.Р.,
Борангазиева А.К., Ибраимова Ж.У., Бұгыбаева Г.О.*

СПИРТТЕ МЫС ФОСФИДІНІҢ АЭРОБТЫ ТОТЫҒУЫ

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

Волюметрия, редокс-потенциометрия, газды хроматография әдістерімен бутил спиртінде 50–70°C температурада оттегі атмосферасында мыс фосфидінің тотығу алкоголизі реакциясы зерттелді. Реакцияның негізгі өнімдері – екібутилфосфит және ушбутилфосфат болып табылады. Түзілген мыс дихлоридімен реакцияның автокатализі анықталды. Хлорлы сутегінің реакция жылдамдығына және фосфорорганикалық өнімдердің шығынына промоторлық әсері көрсетілді.

*Keinbai S., Polimbetova G.S., Abdreimova R.R.,
Borangazieva A.K., Ibraimova Zh.U., Bugubaeba G.O.*

AEROBIC OXIDATION OF COPPER PHOSPIDE IN ALCOHOL

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

The oxidative alcoholysis of copper phosphide in butanol at 50-70°C under oxygen atmosphere has been studied by methods of volumetry, redox-potentiometry, gas chromatography. Dibutylphosphite and tributylphosphate have been determined as main reaction products. Autocatalysis of the reaction by formed copper dichloride has been found. The promoted influence of hydrogen chloride on the reaction velocity and organophosphorus products yield has been established.