

*Г.С. ПОЛИМБЕТОВА, А.К. БОРАНГАЗИЕВА,
Ж.У. ИБРАИМОВА, Г.О. БУГУБАЕВА*

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ АЛКОКСИЛИРОВАНИЕ ФОСФИНА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДОВ МЕДИ (II, I). Сообщение 1.

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

Исследовано поглощение фосфина спиртовым раствором дихлорида меди с образованием эфиров фосфористой и фосфорной кислот. Из первичных спиртов преимущественно получаются триалкилфосфаты, а из вторичных – диалкилфосфиты. Установлен автокатализ реакции образующимся хлоридом меди (I).

На предприятиях по электротермическому производству желтого фосфора и его производных образуется значительное количество печного газа (4 т/т продукции), который содержит оксид углерода (85-95 об.%), а в качестве сопутствующих примесей фосфин PH_3 и кислые газы H_2S , HF (0,1-2,0 об.%). Печной газ может применяться в качестве технологического топлива и для синтеза ценных органических продуктов. Однако из-за присутствия токсичных веществ не используется, а повсеместно сжигается на «свече», что приводит к интенсивному загрязнению окружающей среды [1,2]. Кислые газы можно удалять жидкими или кислотноосновными сорбентами, а примеси PH_3 – только путем его окисления. Фосфин также является побочным продуктом процессов, где осуществляется контакт фосфидов металлов с водными растворами кислот и при получении ацетилена [3,4]. Предельно допустимая концентрация PH_3 в рабочей зоне производственных помещений 0,1 мг/м³. Проблема очистки отходящих и технологических газов от токсичного фосфина в экологическом плане актуальна для южных регионов Казахстана, где расположены заводы по производству фосфора.

В то же время фосфин является универсальным сырьем для получения ценных фосфорорганических соединений (ФОС) в лабораторной и промышленной практике. Синтезы на основе PH_3 используются крайне редко, в промышленности не реализованы из-за отсутствия эффективных технологических методов его получения. Фосфин традиционно считается весьма активным в радикально-цепных реакциях и малоактивен в гетеролитических органических превращениях. Известные органические реакции фосфина идут в жестких условиях под воздействием высоких давлений, температур, сверхкислот, супероснований в присутствии инициаторов свободных радикалов [5-11].

Целью данной работы является разработка эффективных низкотемпературных процессов очистки технологических газов от фосфина и утилизации его в промышленноважные фосфорорганические продукты – эфиры кислот фосфора. Диалкилфосфиты широко применяются в органическом синтезе для получения лекарственных препаратов и биологически активных веществ, триалкилфосфаты – в качестве экстрагентов редких и радиоактивных элементов из минерального сырья и отходов атомной энергетики, растворителей лаков и красок в полиграфической промышленности, присадок к горюче-смазочным материалам, пластификаторов, антиприренов и др. Мировое производство ФОС составляет десятки тысяч тонн в год [12].

Несмотря на то, что гидрид фосфора является довольно сильным восстановительным агентом, в отсутствие катализаторов он не окисляется с заметной скоростью ни одним из известных акцепторов-электронов. Для активации PH_3 в спиртовых средах нами использованы комплексные системы на основе соединений Cu(I,II).

Экспериментальная часть

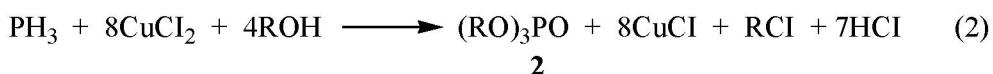
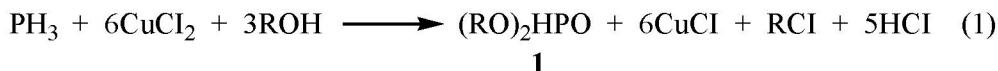
Окисление фосфина в спиртовом растворе CuCl_2 изучали на проточной установке с изотермическим интенсивно встраиваемым реактором с устройством для измерения редокс-потенциала, подачи и отбора газообразных, твердых и жидких реагентов, газометром со смесью $\text{Ar}-\text{PH}_3$, реометром для измерения скорости газа. Объем реактора составлял 150 мл, жидкой фазы –

10 мл. Относительная ошибка измерения скорости поглощения и объема вступившего в реакцию PH₃ не превышала 8-10 %. В реактор заливали спирт, засыпали CuCl₂, продували аргоном, включали встряхивание, измеряли редокс-потенциал и вводили газовую смесь Ar-PH₃. Скорость ее подачи в реактор регулировали таким образом, чтобы после реактора в отходящей газовой смеси была постоянная концентрация PH₃ (~1 Па). В ходе опыта непрерывно измеряли время опыта (τ , мин), редокс-потенциал (φ , В), скорость поглощения PH₃ (W, моль/лмин), количество поглощенного PH₃ (Q, моль/л), периодически анализировали состав жидкой и газовой фаз. Опыт проводили до прекращения поглощения PH₃. О скорости реакции окисления фосфина судили по расходу PH₃, спирта и накоплению ФОС. Газовую смесь Ar – PH₃ получали кислотным разложением Zn₃P₂, осушали гранулированным NaOH. Спирты очищали перегонкой. CuCl₂ марки «х.ч.» или «ч» обезвоживали нагреванием при 100°C до постоянного веса. Анализ газов на содержание PH₃ проводили методами иодометрии и колориметрии. Стационарный редокс-потенциал спиртового раствора CuCl₂ в течение всего процесса непрерывно измеряли с помощью милливольтметра pH-121 и устройства, состоящего из каломельного и платинового электродов со шлифом, смоченным раствором KCl, в качестве электролитического ключа. Газохроматографический анализ спирта, фосфорорганических продуктов осуществляли на хроматографе модели Chrompack 9002, снабженным компьютерными программами, с применением ПИД и капиллярной колонки CPSIL 5 CB (10м x 0,25 мм) в программируемом режиме от 130 до 150°C и скорости нагрева 5 град/мин при скорости газа носителя (He) 25 ± 3 мл/мин и температуре испарителя 360°C. Анализ хроматограмм проводили с использованием внутреннего стандарта – пентадекана.

Для поиска оптимальных условий каталитического синтеза ФОС из фосфина и спиртов методами редокс-потенциометрии, газовой хроматографии, элементного анализа, ЯМР³¹P-, ИК-, УФ-, ЭПР- спектроскопии, магнитной восприимчивости исследованы кинетика реакции, исходные, конечные, побочные и промежуточные продукты.

Результаты и их обсуждение

Нами обнаружено, что в спиртовых растворах хлоридов меди (II,I) при 15-70°C протекают реакции (1,2) окислительного алcoxилирования фосфина с образованием эфиров кислот фосфора – диалкилфосфитов (RO)₂HPO и триалкилфосфатов(RO)₃PO (таблицы 1,2):



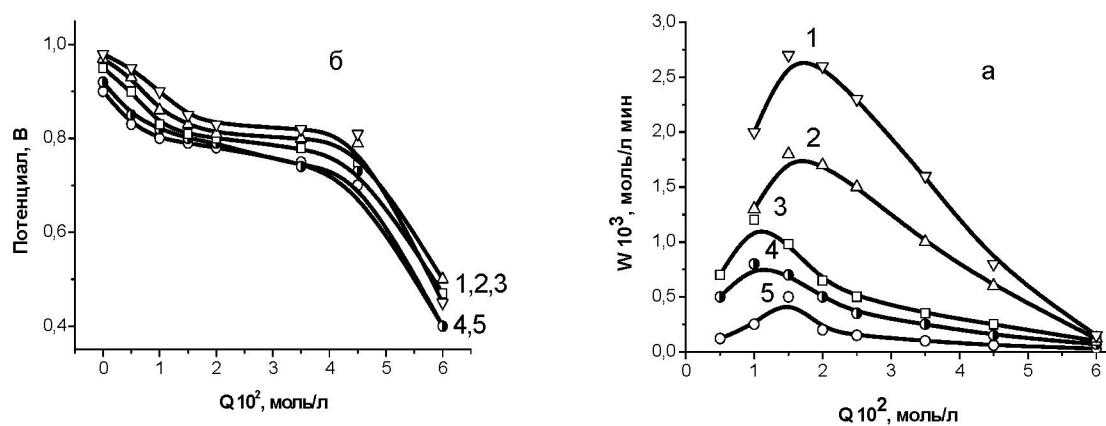
R = Me, Et, Pr, iPr, Bu, iBu, iAm

Известные методы синтеза ФОС основаны на реакциях заместительного P-O-сочетания спиртов с высоковалентными соединениями фосфора PCl₃, PCl₅, POCl₃, для получения которых применяются желтый фосфор, дорогой и токсичный хлор [12]. Процесс многостадийный и сопровождается выделением большого количества хлорпроизводных.

Нами для определения оптимальных условий прямого синтеза ценных ФОС из фосфина и алифатических спиртов детально изучено влияние компонентов реакционной среды на скорость и селективность реакции (1,2). Для выявления роли комплексов меди(II) и меди(I) в процессе, изучены системы CuCl₂-H₂O- ROH, CuCl-H₂O-ROH, CuCl₂-ROH – PH₃. Исследование УФ-спектров водноспиртовых растворов CuCl₂-H₂O-ROH показало, что увеличение концентрации спирта до 40% вес сопровождается сначала увеличением только оптической плотности, а последующее повышение приводит как к росту оптической плотности, так и плавному смещению края полосы в длинноволновую область. Это свидетельствует о смене водной сольватной оболочки на спиртовую и рост константы устойчивости CuCl₂. Вода остается в координационной сфере, пока отношение [H₂O]/[Cu(II)] > 20. В нейтральных и щелочных водноспиртовых растворах Cu(II,I) при увеличении концентрации спирта константы устойчивости меди (I) также возрастают. Спектр ЭПР раствора CuCl₂ в спирте представляет собой симметричную линию с g 2.19 и соответствует моноядерным

комплексам Cu(II). Интегральная интенсивность сигнала ЭПР при увеличении концентрации CuCl_2 снижается мало, что указывает на малую долю биядерных комплексов Cu(II). Водноспиртовые растворы $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O-ROH}$ поглощают фосфин с образованием фосфиновых CuXPH_3 и фосфидных Cu_3P комплексов.

Спиртовые растворы $\text{CuCl}_2\text{-ROH}$ быстро поглощают PH_3 с получением эфиров кислот фосфора (рисунок 1,2, таблица 1,2). На рисунках 1,2 приведены типичные конверсионные и потенциометрические кривые поглощения PH_3 спиртовыми растворами CuCl_2 .



$\text{PH}_3 0,410^3 \text{ Па}; 25^\circ\text{C}; \text{CuCl}_2 0,37 \text{ моль/л};$
 $i\text{PrOH}: 1 - 13,1; 2 - 10,5; 3 - 7,8; 4 - 5,2; 5 - 2,6 \text{ моль/л}$

Рис. 1. Конверсионные (а) и потенциометрические (б) кривые окисление PH_3 хлоридом меди в изопропаноле при разных $i\text{PrOH}$

Таблица 1. Окисление PH_3 хлоридом меди в изопропиловом спирте

Состав раствора, моль/л			$P_{\text{PH}_3} \times 10^{-3}$ Па	$\text{max}W_{\text{PH}_3} \cdot 10^3$ (моль/л·мин)	$Q_{\text{PH}_3} \cdot 10^2$ (моль/л)	Выход,% $(i\text{PrO})_2\text{HPO}$
CuCl_2	$i\text{PrOH}$	A	CCl_4			
0,37	13,1	-	2,7	2,7	5,8	100
0,37	10,5	2,0	2,7	1,8	6,0	100
0,37	7,8	4,2	2,7	1,2	6,1	90
0,37	5,2	6,2	2,7	0,8	6,0	80
0,37	2,6	8,3	2,7	0,5	5,8	63
0,18	13,1	-	2,7	2,0	2,7	100
0,37	13,1	-	2,7	2,7	5,8	100
0,75	13,1	-	2,7	3,2	9,5	100
1,12	13,1	-	2,7	5,1	12,0	100
0,37	13,1	-	1,3	1,0	6,2	100
0,37	13,1	-	2,2	1,5	6,0	100
0,37	13,1	-	2,7	2,7	5,8	100
H_2O						
0,75	13,1	-	2,7	3,2	9,5	100
0,75	13,1	0,19	2,7	2,5	9,2	95
0,75	13,0	0,37	2,7	1,3	9,0	82
0,75	12,9	0,56	2,7	0,9	8,7	64
0,37 ^a	13,1		2,2	1,1	5,7	100
0,37 ^b	13,1		2,2	4,2	6,0	100

Примечание – $i\text{PrOH}$ 10 мл; 25°C . ^a при 15°C , ^b при 50°C .

Таблица 2. Окисление PH₃ хлоридом меди в первичных спиртах

Состав раствора, моль/л			$P_{PH_3} \times 10^{-3}$ Па	$\max W_{PH_3} \cdot 10^3$ (моль/лмин)	$Q_{PH_3} \cdot 10^2$ (моль/л)	Выход,% $(RO)_3PO$
CuCl ₂	ROH	A				
0,37	13,4	0	1,0	1,5	4,6	100
0,37	1,34	17,2	1,0	1,4	4,4	60
0,37	0,7	18,1	1,0	1,6	4,3	58
0,37	0,3	18,7	1,0	1,5	4,4	17
0,37	0,13	18,9	1,0	1,9	4,2	10
H₂O						
0,75	13,4	0	2,3	2,4	9,4	100
0,75	13,4	0,16	2,3	2,4	9,4	90
0,75	13,3	0,32	2,3	1,9	9,3	61
0,75	13,2	0,64	2,3	2,0	9,3	42
HCl						
0,37	13,4	0	2,0	2,5	4,6	100
0,37	13,4	0,018	2,0	1,4	4,4	100
0,37	13,4	0,06	2,0	1,3	4,2	100
0,37	13,4	0,12	2,0	1,2	4,3	62
BuOH						
0,37	10,9	0	1,5	1,0	4,6	100
0,37	5,5	5,0	1,5	1,0	4,5	89
0,37	1,1	9,0	1,5	0,8	4,3	60
0,37	0,6	9,3	1,5	0,7	4,2	43
0,37	0,2	9,6	1,5	0,5	4,0	21
0,2	10,9	-	1,5	0,5	2,5	100
0,37	10,9	-	1,5	1,0	4,6	100
0,75	10,9	-	1,5	1,4	9,4	100
1,6	10,9	-	1,5	2,0	16,4	100
H₂O						
0,75	10,9	0,2	1,5	1,3	9,3	75
0,75	10,9	0,4	1,5	1,3	9,2	23
0,75	10,9	0,8	1,5	1,2	9,2	10
HCl						
0,75	10,9	0	1,5	1,4	9,4	100
0,75	10,9	0,7	1,5	1,2	9,2	80
0,75	10,9	2,1	1,5	1,0	9,0	50
0,75	10,9	4,2	1,5	0,9	9,1	14
0,37	10,9	-	1,5	1,3	4,6	100
0,37 ^a	10,9	-	1,5	1,5	4,8	100
0,37 ^b	10,9	-	1,5	2,3	4,7	100

Примечание – ROH 10 мл; 25°C.^a при 50°C,^b при 70°C.

При введении в спиртовый раствор CuCl₂ газовой смеси PH₃ – Ar наблюдается поглощение PH₃ и постепенное смещение редокс-потенциала Cu(II)/Cu(I) в катодную сторону от 0,8 до 0,1 В. Цвет раствора в течение опыта изменялся от темно-зеленого до бесцветного с белым осадком Cu(I). Реакции (1,2) имеют автокаталитический характер и начинается лишь после накопления некоторого количества Cu(I). В течение опыта по мере увеличения концентрации Cu(I), количества поглощенного PH₃, скорость реакции повышается и достигает максимума, при равных концентрациях меди (I) и меди (II), а затем падает до нуля. Для установления кинетических закономерностей реакции окислительного алcoxилирования фосфина в спиртовых растворах CuCl₂ изучено влияние температуры, концентрации компонентов системы на скорость и селективность процессов (1,2). Наиболее подробно изучены системы, содержащие в качестве вторичного спирта – iPrOH, в качестве первичных спиртов – PrOH, BuOH. В зависимости от природы спирта формируются преимущественно либо триалкилфосфаты, либо диалкилфосфиты. В среде вторичного спирта формируется со 100% выходом дизопропилфосфит (таблица 1), в первичных спиртах – триалкилфосфаты (таблица 2). Концентрацию спирта варьировали путем использования инертных растворителей – CCl₄, CH₃CN, PhCN при 25°C и постоянных

концентрациях дихлорида меди, фосфина (рисунок 1, таблица 1,2). Снижение концентрации спирта в реакционном растворе не сказывается на количестве поглощенного фосфина, но резко падает скорость реакции и выход фосфорорганических продуктов. При содержании $\text{ROH} < 0,5$ моль/л выход ФОС составляет всего 10-20%. При изменении содержания спирта в растворе характер конверсионных и потенциометрических кривых сохраняется. С увеличением концентрации дихлорида меди в реакционном растворе при 25°C и постоянных концентрациях спирта, фосфина возрастают начальные, максимальные скорости реакции, значения потенциала системы и количество поглощенного фосфина. В iPrOH на поглощение одного моля PH_3 расходуется 6 молей CuCl_2 и 3 моля спирта, в среде первичных спиртов – 8 молей CuCl_2 и 4 моля спирта, согласно стехиометрии реакции (1,2). На конверсионных кривых максимум скорости смещается вправо с увеличением концентрации меди и соответствует половине поглощенного фосфина (рисунок 2). Зависимость максимальной скорости от концентрации меди дает прямую линию, проходящую через нуль, что свидетельствует о первом порядке по концентрации меди (II, I). В изученных условиях во вторичных и первичных спиртах селективно со 100% выходом образуются диалкилфосфиты и триалкилфосфаты, соответственно (таблицы 1,2). Содержание PH_3 в газовой смеси варировали в пределах (1,0-2,7) 10^3 Па при 50°C и постоянных концентрациях дихлорида меди и спирта. Повышение концентрации PH_3 увеличивает скорость реакции при высоком выходе ФОС (таблица 1,2). Количество поглощенного фосфина остается постоянным и соответствует стехиометрии реакции.

Из зависимости максимальной скорости реакции от концентрации PH_3 рассчитан порядок реакции близкий к первому. Температуру изучаемых процессов изменения в пределах 15-70° С при постоянных концентрациях компонентов раствора.

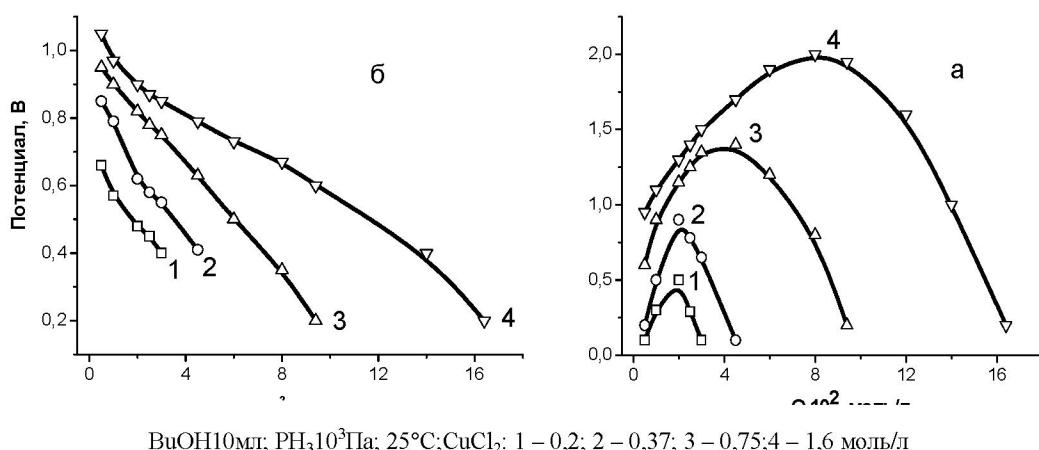


Рис. 2. Конверсионные (а) и потенциометрические (б) кривые окисления PH_3 хлоридом меди в бутаноле при разных C_{CuCl_2}

При низких температурах скорость реакции снижается, однако сохраняется высокая конверсия фосфина (таблица 1,2). Добавки H_2O и HCl не влияют на ход конверсионных и потенциометрических кривых, но резко снижают выход 1, 2 до 10%, стимулируя формирование диалкилфосфатов $(\text{RO})_2(\text{HO})\text{PO}$ – продуктов реакции окислительного гидроксилирования и алcoxилирования фосфина (таблица 1,2).

Таким образом, при взаимодействии PH_3 с дихлоридом меди в спиртовых растворах в мягких условиях происходит полная конверсия PH_3 . Основными продуктами окислительного алcoxилирования являются диалкилфосфиты, триалкилфосфаты. Установлено, что соотношение между продуктами реакции определяются главным образом природой спирта. Во вторичных спиртах формируются преимущественно диалкилфосфиты, в первичных – триалкилфосфаты. Реакция окислительного алcoxилирования PH_3 в спиртовых растворах дихлорида меди позволит использовать крупнотоннажные фосфинсодержащие газы для синтеза ценных эфиров кислот фосфора.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология фосфора / Белов В.Н., Большакова А.П., Данис Я.Б. и др. Л.: Химия, 1979 – 336 с.
2. Коверя В.М., Монин В.Я., Беляков В.П. Способы очистки печного газа от фосфора и фосфина. М.: НИИТЭХИМ, 1986. 43 с.
3. Лынчак К.А., Черногоренко В.Б., Коверя В.М. // Получение, свойства и применение фосфидов. Киев: Наук.думка, 1977. С. 93.
4. Стрижевский И.И. Техника безопасности при производстве ацетилена. М.: Химия, 1978. 248 с.
5. Ерастов О.А., Никонов Г.Е. Функционально-замещенные фосфины и их производные. М: Наука, 1986. 306 с.
6. Кирби А., Уорренс С. Органическая химия фосфора. М.: Мир, 1971. 410 с.
7. Арбузов А.Е. Избранные труды по химии фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1977. 356 с.
8. Van Hooijdonk M.C.J.M., Gerritsen G., Brandsma L. // Phosphorus. Sulfur and Silicon. 2000. V.162. P.39-49.
9. Trofimov B.A., Brandsma L., Arbuzova S.N., Malysheva S.F., Gusarova N.K. // Tetrahedron Lett. 1994. Vol.35, № 41. P. 7647-7650.
10. Гусарова Н.К., Брандсма Л., Арбузова С.Н., Малышева С.Ф., Трофимов Б.А. // Журнал орг.хим. 1996. Т.32, вып.2. С.269.
11. Grayson M. // Pure and applied Chemistry. 1961, Vol.9, N 2, P.193-204.
12. Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. – М.: Химия, 1972. – 740 с.

REFERENCES

1. Technologiyafosfora / Belov V.N., Bolshakova A.P., DancisYa.B. u dr. L.: Khimia, 1979-336 (in Russ.).
2. Koverya V.M., MoninV.Ya., Belyakov V.P. Sposobyochistkipetchnogogasaotfosfora u fosfina. M.: NIITEHIM, 1986, 43 (in Russ.).
3. Lynchak K.A., Chernogorenko V.B., Koverya V.M. // Poluchenie, svoistva u primeneniefosfidov. Kiev: Nauk. Dumka, 1977, 93 (in Russ.).
4. Strizhevski I.I. Technicabezopasnostipriproizvodstveacetylena. M.: Khimia, 1978, 248 (in Russ.).
5. Erastov O.A., Nikonorov G.E. funkcionalno-zameshennyefosfiny u ihproizvodnye. M.: Nauka, 1986, 306 (in Russ.).
6. Kirbi A., Uorrens S. Organicheskayakhimiafosfora. M.: Mir, 1971, 410 (in Russ.).
7. Arbuzov A.E. Izbrannyyetrudy pokhimiyfosfororganicheskikhsoedineniy. M.: Nauka, 1977, 356 (in Russ.).
8. Van Hooijdonk M.C.J.M., Gerritsen G., Brandsma L. // Phosphorus. Sulfur and Silicon. 2000. V.162. P. 39-49.
9. Trofimov B.A., Brandsma L., Arbuzova S.N., Malysheva S.F., Gusarova N.K. // Tetrahedron Lett. 1994. Vol.35, № 41. P. 7647-7650.
10. Gusarova N.K., Brandsma L., Arbuzova C.N., Malysheva S.F., Trofimov B.A. // J. org. khim. 1996. Vol. 32, № 2. P.269 (in Russ.).
11. Grayson M. // Pure and applied Chemistry. 1961, Vol.9, N 2, P.193-204.
12. Purdela D., Vylchanu R. Khimiaorganicheskikhsoedineniyfosfora. Moskva:, 1972, 740 (in Russ.).

Полымбетова Г.С., Борангазиева А.К., Ибраимова Ж.У., Бұғыбаева Г.О.

МЫС (II,I) ХЛОРИДТЕРИНІҢ ҚАТЫСУЫНДА
ФОСФИНДІ ТОТЫҚТЫРЫП АЛКОКСИЛЕУ. 1 Хабарлама

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

Мыс кослоридінің спиртті ерітіндісінде фосфиннің фосфорлы және фосфор қышкылдары эфирлерін түзіп тотығуы зерттелді. Біріншілік спирттерден басым мөлшерде үшалқылфосфаттар, ал екіншілік спирттен – екіалқылфосфиттер алынады. Түзілген мыс(I) хлоридімен реакцияның автокатализі анықталды.

Polimbetova G.S., Borangazieva A.K., Ibraimova Zh.U., Bugubaeva G.O.

OXIDATIVE ALKOXYLATION OF PHOSPHINE IN THE PRESENCE
OF COPPER (II, I) CHLORIDES. Communication 1.

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

The absorption of phosphine by alcoholic solution of copper dichloride yielding esters of phosphorous and phosphoric acids has been explored. Trialkylphosphates have been predominantly formed from primary alcohols while dialkylphosphites – from secondary ones. Autocatalysis of the reaction by generated copper(I) chloride has been established.