

УДК 541.128.12:547.241

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

МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ КРАСНОГО ФОСФОРА КИСЛОРОДОМ В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ МЕДИ. Сообщение 2.

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

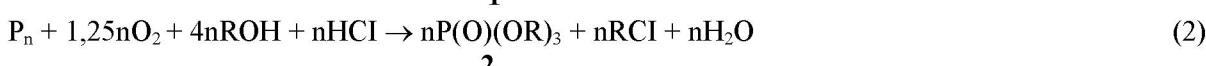
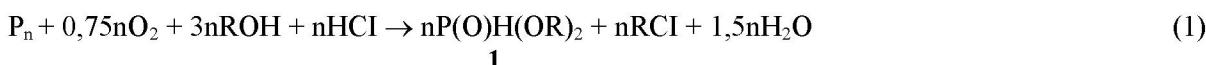
Методами газожидкостной хроматографии, редокс-потенциометрии, химического моделирования показано, что реакция окисления красного фосфора кислородом в спиртовых растворах меди до эфиров кислот фосфора осуществляется по окислительно-восстановительному механизму. Фосфороганические продукты образуются в результате окисления красного фосфора аллоксикомплексами Cu(II). Реокисление восстановленной формы меди кислородом возвращает её в катализический цикл.

Традиционная технология фосфороганических соединений (ФОС) основана на окислении желтого фосфора хлором с последующим алкоголизом образовавшихся хлоридов фосфора. Процесс сопровождается выделением большого количества хлороводорода, вызывающего серьезные экологические проблемы. Повышенные экологические и экономические требования к этим процессам, а также возрастающая потребность в фосфороганических производных, стимулируют поиски альтернативных окислителей и фосфорилирующих агентов, более безопасных в обращении нежели молекулярный хлор и желтый фосфор. В связи с этим представляет интерес разработка экологически безопасных каталитических синтезов ФОС из красного фосфора и алифатических спиртов. В предыдущем сообщении [1] определены кинетические закономерности и оптимальные условия реакции окисления красного фосфора кислородом до диалкилфосфитов и триалкилфосфатов в присутствии Cu(0, I, II). Диалкилфосфиты широко применяются в органическом синтезе для получения лекарственных препаратов и биологически активных веществ. Триалкилфосфаты используются в различных отраслях в качестве экстрагентов редких и радиоактивных элементов из минерального сырья и отходов атомной энергетики, растворителей лаков и красок, присадок к горюче-смазочным материалам, пластификаторов, антиприенов и др. Соотношение ФОС определяется температурой, природой и концентрацией реагентов, катализатора.

Целью данной работы является исследование кинетики накопления фосфороганических продуктов реакции окисления Pn в спиртовых растворах меди в анаэробной и аэробной среде, определение основных стадий механизма данного процесса.

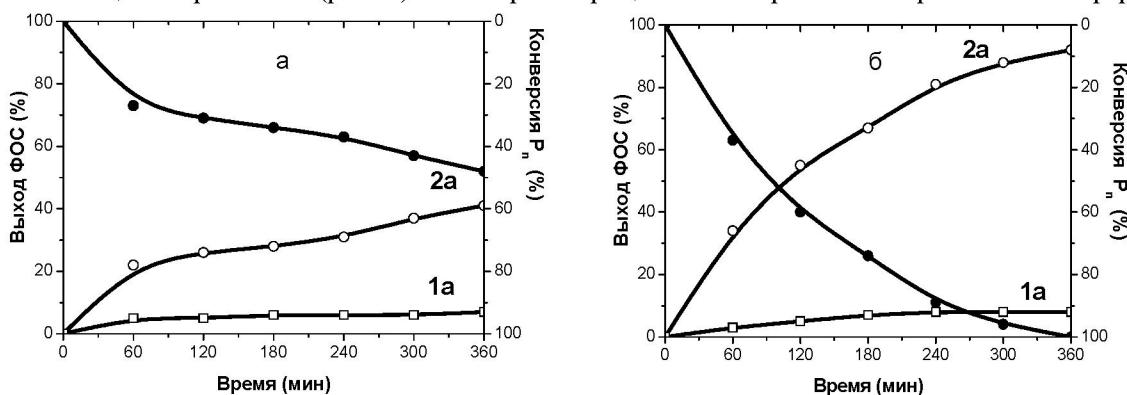
Результаты и их обсуждение

Экспериментальные результаты, полученные в [1], показали, что окисление красного фосфора кислородом в спиртовых растворах (BuOH, AmOH) меди(0, I, II) происходит с образованием диалкилфосфитов 1, триалкилфосфатов 2:



Обнаружены каталитические свойства меди и промотирующее влияние хлористого водорода на скорость процесса и выход фосфороганических продуктов. Наибольшую каталитическую активность проявляет дибромид меди, в присутствии которого преимущественно формируется триалкилфосфат. При использование других соединений меди формируются как триалкилфосфат, так и диалкилфосфит. В отсутствии HCl медь(0, I) и карбоксиаты меди(II) не проявляют заметную каталитическую активность.

Для определения основных стадий механизма реакции окисления красного фосфора кислородом в спиртовых растворах CuBr_2 в оптимальных условиях проведен хроматографический (рис. 1а,б) и потенциометрический (рис. 2) мониторинг процесса в анаэробной и аэробной атмосферах.

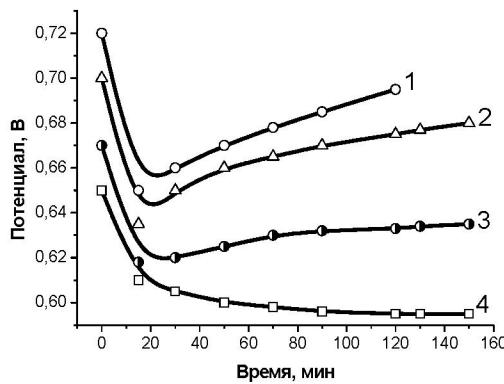


Pn 1,8 ммоль; CuBr_2 2,7 ммоль; HCl 4,6 ммоль; BuOH 120 об.%; толуол 30 об.%; 70°C; аргон.

Рис. 1. Кинетика накопления ФОС реакции окисления P_n бутанольным раствором CuBr_2 в инертной атмосфере (а) и кислороде (б)

Установлено, что и в отсутствие кислорода в бутанольных растворах CuBr_2 образуется трибутилфосфат $\text{P}(\text{O})(\text{OBu})_3$ **2a** с выходом 41%, и 7% дибутилфосфита $\text{P}(\text{O})(\text{H})(\text{OBu})_2$ **1a**. В атмосфере кислорода степень превращения P_n растет, в течение всего опыта достигает 100 %, выход **2a** - 92%, **1a** - 8%. В анаэробной и аэробной средах выход **2a** постоянно растет, выход **1a** проходит через небольшой максимум.

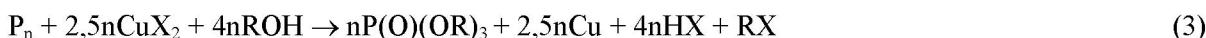
Потенциометрический мониторинг процесса позволил установить, что в инертной атмосфере внесение P_n в реакционную среду сопровождается постепенным смещением потенциала в катодную область на протяжение всего опыта, что свидетельствует о восстановлении ионов Cu(II) красным фосфором с образованием согласно хроматографическому анализу фосфороганических продуктов **1a**, **2a**. При использование газовых смесей, содержащих кислород 20-100 об.%, внесение P_n в опытный раствор сопровождается резким смещением потенциала в катодную сторону с последующим смещением в анодную область. Значения редокс потенциалов с увеличением концентрации O_2 возрастают. Характер изменения потенциала в аэробной среде свидетельствует о том, что на первом участке потенциометрической кривой происходит восстановление Cu(II) до Cu(I) красным фосфором, на втором участке - окисление восстановленной формы катализатора кислородом. Аналогичные закономерности наблюдались в реакции с участием амилового спирта.



BuOH 80 об.%; PhMe 20 об.%; P_n 1,2 ммоль; CuBr_2 3,6 ммоль; 70°C; HCl 5,7 ммоль; P_{O_2} , атм.: 1 – 1; 2 – 0,5; 3 – 0,2; 4 – аргон.

Рис. 2. Потенциометрические кривые окислительного алкоголиза P_n в бутанольных растворах CuBr_2 в инертной атмосфере и кислороде

Полученные экспериментальные результаты, идентичность фосфорорганических продуктов, образующихся в анаэробной и аэробной средах, литературные данные по реакциям с участием комплексов меди и низковалентных соединений фосфора [1] позволили заключить, что триалкилфосфаты формируются в результате окисления P_n ионами Cu(II).



$X = Cl, Br, I, C_3H_7CO_2, acac$

Красный фосфор имеет трехмерную полимерную структуру с односвязанными кластерами, в которой координационная сфера каждого атома фосфора имеет три пирамидально расположенные связи с соседними атомами [2, 3]. Квантовохимическими расчетами методом ППДП ранее был доказан механизм окислительного алcoxилирования белого фосфора алcoxидными комплексами Cu(II) [4, 5]. Очевидно, полимерная структура P_n , аналогично структуре мономера P_4 , разрушается в результате \square^2 -координирования алcoxидных комплексов Cu(II) к P-P связям и образования поверхностных переходных комплексов, в которых происходит активация и разрыв P-P связей, миграция RO-лигандов к P-атомам.

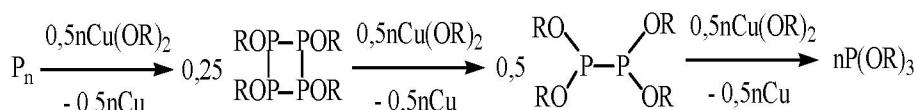


Рис. 3. Схема предполагаемого механизма окисления красного фосфора соединениями Cu(II) в алифатических спиртах

Последующий редокс-распад переходных комплексов сопровождается частичным окислением P-атомов, образованием P-OR связей и восстановительным элиминированием меди. Мы полагаем, что разрушение полимерной структуры P_n под действием алcoxидных комплексов Cu(II) происходит в три основных этапа: образование циклических тетраалcoxитетрафосфинов $P_4(OR)_4$, их дальнейшее окислительное алcoxилирование до линейных тетраалcoxидифосфинов $P_2(OR)_4$ и разрыв последней P-P связи с формированием триалкилфосфита $P(OR)_3$ (рис. 3).

Промежуточный триалкилфосфит хроматографический не обнаруживается, поскольку он быстро превращается в основные продукты реакции при взаимодействии с компонентами реакционного раствора. Под действием выделяющейся *in situ* кислоты триалкилфосфит подвергается быстрому двухступенчатому ацидолизу с образованием диалкилфосфита 1 [6, 7]:



Триалкилфосфат 2 образуется в результате окисления триалкилфосфита медью (II) [8]:



Роль кислорода заключается в окислении выделяющейся меди(0) до меди (II) и возвращению ее в каталитический цикл. При использовании в качестве катализаторов соединений Cu(0,I) истинными катализаторами являются ацидокомплексы Cu(II), образующиеся в результате окисления Cu(0,I) кислородом.

Таким образом, хроматографический, потенциометрический мониторинг реакции окисления красного фосфора в спиртовых растворах меди в анаэробной и аэробной атмосферах, литературные данные позволили установить основные стадии окислительно-восстановительного механизма данного каталитического процесса.

Работа выполнена при поддержке программы МНТЦ # K-1284.2

ЛИТЕРАТУРА

1. Дорфман Я.А., Алепкова М.М., Полимбетова Г.С., Левина Л.В., Абдреимова Р.Р., Петрова Т.В., Дорошкевич Д.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. №9. С.928-948
2. Ван Везер Дж.Р. Фосфор и его соединения / М.:ИИЛ, 1962. 672 с.
3. Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии / М.: Мир, 1982. 680 с.
4. Дорфман Я.А., Абдреимова Р.Р., Дорошкевич Д.М. // Теор. экспер. хим. 1991. Т. 27, № 6. С. 659.

5. Дорфман Я.А., Абдремимова Р.Р., Доронинич Д.М. // Коорд. хим. 1994. Т. 20, №4. С. 304.
6. Fakhraian H., Mirzaei A. // Org. Proc. Res. Develop. 2004. V. 8. P. 401.
7. Каслина Н.А., Криницкая Л.В., Кессених А.В., Балашова Т.В., Решетников Ю.П. // Ж. общ. хим. 1992. Т. 62. С. 1531.
8. Okamoto J., Kusano T., Takamuku S.// Bull.Chem. Soc. Japan. 1988. V.61, N9. P.3359-3365.

Полымбетова Г.С., Эбдрейимова Р.Р., Борангазиева А.К., Ибраимова Ж.У., Бұзғыбаева Г.О.

**МЫСТЫҢ СПИРТТЕ ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕ ҚЫЗЫЛ ФОСФОРДЫҢ
ОТТЕГІМЕН ТОТЫҒУЫНЫң МЕХАНИЗМІ. 2 хабарлама**

Газды-сүйкіты хроматография, редокс потенциометрия, химиялық үлгілеу әдістерімен мыстың спиртті ерітінділерінде қызыл фосфордың оттегімен фосфор қышқылдарының эфирлеріне дейін тотығу реакциясының тотығу-тотықсыздану механизмі бойынша жүретін көрсетілді. Фосфорорганикалық өнімдер қызыл фосфордың Cu(II) алкооксикомплекстерімен тотығу нәтижесінде түзіледі. Оттегі катализатордың тотықкан түрін қалпына келтіріп, оны каталитикалық айналымға қайтарады.

Polimbetova G. S., Abdreimova R. R., Borangazieva A. K., Ibraimova J.U., Bugubaeva G.O.

**MECHANISM OF RED PHOSPHORUS OXIDATION BY OXYGEN IN ALCOHOLIC SOLUTIONS
OF COPPER COMPOUNDS. Communication 2**

It has been shown by gas-liquid chromatography, redox potentiometry, chemical modelling that the red phosphorus oxidation by oxygen in alcoholic solutions of copper compounds to esters of phosphorus acids is realized on the redox mechanism. Organophosphorus products are formed as a result of the red phosphorus oxidation by alkoxycomplexes Cu(II). Reoxydation of reduced form of copper by oxygen returns it to catalytic cycle.