

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

МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АЛКОКСИЛИРОВАНИЯ ФОСФИНА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДОВ МЕДИ (II,I). Сообщение 2.

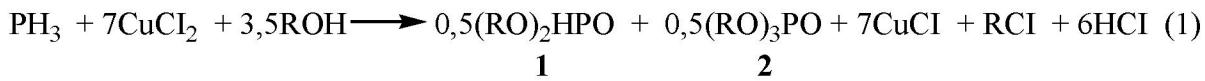
АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы

Предложен координационный окислительно-восстановительный механизм реакции алcoxилирования фосфина в присутствии дихлорида меди. Рассмотрены стадии активации реагентов ионами меди (II, I).

Фосфин может быть использован для получения разнообразных фосфорорганических соединений (ФОС), которые являются важными вспомогательными реагентами, строительными блоками, полупродуктами, а также лигандами для металлокомплексных катализаторов, экстрагентами и антиприренами. Высокая реакционная способность фосфина являются объективными предпосылками более широкого вовлечения его в фосфорорганический синтез, несмотря на многие очевидные преимущества по сравнению с хлоридами фосфора [1-6].

Комплексы меди(II) и меди(I) часто используют в катализе. Причем купри-ионы Cu(II) и купро-ионы Cu(I) ускоряют совершенно разные по природе реакции. Если комплексы Cu(I) активны в реакциях присоединения, то комплексы Cu(II) – в реакции окисления. Соединения Cu(II,I) проявляют полифункциональные свойства, активируя различные компоненты и стадии процессов [7,8].

Нами обнаружено, что фосфин в мягких условиях быстро поглощается спиртовым раствором дихлорида меди с образованием эфиров кислот фосфора – диалкилфосфитов, триалкилфосфатов:



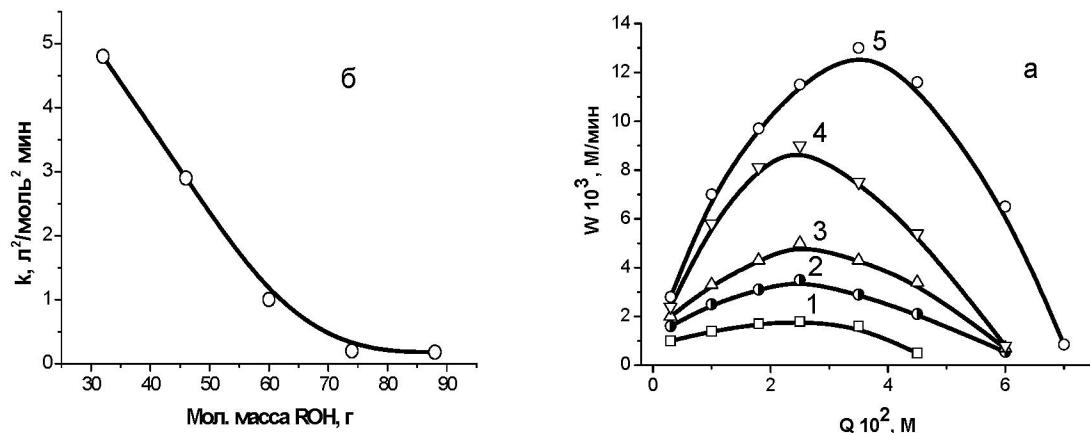
R = Me, Et, Pr, iPr, Bu, iBu, iAm

Установлены кинетические закономерности реакции (1), влияние температуры, природы спирта и концентрации компонентов реакционного раствора на выход ФОС. Обнаружено, что во вторичных спиртах формируются преимущественно диалкилфосфиты, в первичных – триалкилфосфаты. Конверсионные кривые поглощения PH_3 спиртовым раствором CuCl_2 проходят через максимум, свидетельствующий об автокатализе Cu(I) , образующейся в ходе реакции (рисунок 1а). Установлено положительное влияние концентрации меди (II,I), фосфина, спирта, температуры на скорость и выход фосфорорганических продуктов. Примеси H_2O и HCl в реакционной среде отрицательно влияют на скорость и выход ФОС. Кинетика поглощения PH_3 спиртовым раствором CuCl_2 описывается автокаталитическим уравнением:

где k – константа скорости, $\text{л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{мин})$, $[\text{PH}_3]$, $[\text{Cu(II)}]$, $[\text{Cu(I)}]$, $[\text{ROH}]$ – концентрация фосфина,

$$W = k[\text{PH}_3][\text{Cu(II)}]^{0.5}[\text{Cu(I)}]^{0.5}[\text{ROH}], \quad (2)$$

Cu(II) и Cu(I), спирта, моль/л. Уравнение (2) хорошо соответствует экспериментальным данным. Значения k в широком диапазоне концентраций компонентов реакционного раствора остаются постоянными. В то же время k падает с ростом концентрации H₂O, HCl. Из данных по влиянию температуры на скорость поглощения PH₃ спиртовым раствором CuCl₂ получены значения энергии (E^\ddagger) и энтропии (ΔS^\ddagger) активаций, которые зависят от природы спирта следующим образом: в iPrOH – $E^\ddagger = 46,0 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S^\ddagger = -110,0 \text{ Дж/моль К}$, в PrOH – $E^\ddagger = 29,0 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S^\ddagger = -160,0 \text{ Дж/моль К}$, в BuOH – $E^\ddagger = 33,0 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S^\ddagger = -160,0 \text{ Дж/моль К}$. От природы спирта зависят не только активационные параметры E^\ddagger и ΔS^\ddagger , но и кинетические. Константа скорости k падает с увеличением длины молекулы спирта (рисунок 1б). Реакция окислительного алcoxилирования PH₃ в спиртовых растворах CuCl₂ весьма селективна.

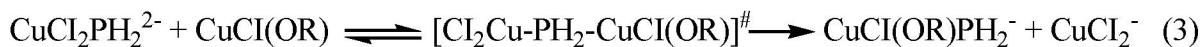


PH_3 2 10^3 Па; 50°C; CuCl_2 0,37 моль/л;
1 – AmOH; 2 – BuOH; 3 – PrOH; 4 – EtOH; 5 – MeOH

Рис. 1. Конверсионные кривые поглощения PH_3 спиртовыми растворами CuCl_2 (а),
зависимость константы скорости реакции от молекулярной массы спирта (б)

В спектрах ЯМР³¹P триалкилфосфат характеризуется химическим сдвигом в области ($-1,0 \div 1,8$) м.д., диалкилфосфит – в области ($5,0 \div 6,0$) м.д.

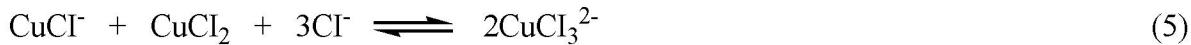
Экспериментальные результаты, физико-химические исследования, литературные данные по реакциям с участием комплексов меди (I, II), производных фосфора, спирта позволили предположить координационный механизм реакции фосфорилирования спиртов фосфином в растворах меди. Поскольку низковалентные ионы Cu(I) d^{10} формируют достаточно прочные комплексы с фосфином, а высоковалентные ионы Cu(II) d^8 не образуют такие комплексы, то можно предположить, что процесс (1) начинается формированием хлорофосфидных комплексов меди (I) – $\text{CuCl}_2\text{PH}_2^{2-}$ и хлораллоксидных комплексов меди (II) – $\text{CuCl}(\text{OR})$. Склонность Р (III) – атома к формированию двух σ- или π- связей способствует образованию устойчивого биядерного комплекса [Cu(I)-Cu(II)].



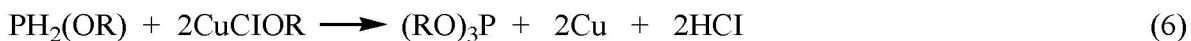
В результате внутрисферного переметаллирования выделяется Cu(I) и формируется продуктоопределяющий хлораллоксифосфид Cu(II). Реакция переметаллирования протекает быстро через мостиковый лиганд, осуществляющий обмен электронов между π-орбиталами комплексов Cu(I) и Cu(II) и переходу PH_2^- – ионов к атому меди (II). Образующиеся $\text{CuCl}(\text{OR})\text{PH}_2^-$, в отличие от хлорофосфидов Cu(I), весьма склонны к деметаллированию посредством окислительного гетеролиза Р – Cu(II) связи. В координационной сфере Cu(II) малополярная молекула PH_3 за счет направленного ослабления Р-Н связи становится сильным акцептором, способным к электрофильному присоединению аллокси-ионов с образованием фосфинита $\text{PH}_2(\text{OR})$ и элиминированием меди (0).



Окислительный гетеролиз облегчается в присутствии лигантов, образующих комплексы с металлом (CuCl^-), или окислителей, препятствующих накоплению меди (0). Поэтому регенерация CuCl^- до CuCl_3^{2-} ионами CuCl_2 помогает снизить термодинамические ограничения деметаллирования хлораллоксифосфидов меди(II)



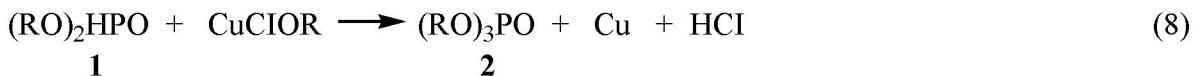
Последующие стадии окислительного алcoxилирования фосфинита $\text{PH}_2(\text{OR})$ дофосфонита $\text{PH}(\text{OR})_2$ и фосфита $(\text{RO})_3\text{P}$ осуществляются аналогично, но быстрее, чем PH_3 , так как замена H-атомов на OR-группы способствует переходу P-атома из $3s^2p^3 \rightarrow 3sp^3$ конфигурацию, резкому усилению кислотности Р-H-связи, основных свойств, полярности, склонности к комплексообразованию производных Р(III)[9,10].



В присутствии HCl триалкилфосфиты не устойчивы и быстро деалкилируются до диалкилфосфитов[11, 12]:



Диалкилфосфиты далее аналогично подвергаются окислительному алcoxилированию до триалкилфосфатов.



Образующаяся медь(0) под воздействием Cu(II) быстро окисляется до Cu(I). Первичные спирты формируют только триалкилфосфаты, а вторичные преимущественно – диалкилфосфиты (втор-Р(O)Н(OR)₂). Диалкилфосфиты не подвергаются дальнейшему окислительному алcoxилированию, что связано с большим размером алкильной функции и относительно слабой кислотностью связи Р-H, препятствующей образованию Р-Cu связи. Переход шести электронов в реакции окислительного алcoxилирования фосфина до триалкилфосфитов осуществляется последовательно через три двухэлектронные стадии и промежуточное образование гидрофосфорильных соединений – фосфинитов, фосфонитов и фосфитов. В изученном процессе ионы Cu(I) и Cu(II) выполняют разные функции. Медь(I) активирует PH₃ и гидрофосфорильные промежуточные продукты путем перевода нейтральных молекул в анионы – PH₂⁻, PH(OR)⁻, P(OR)₂⁻, а ионы меди (II) активируют спирты посредством преобразования их в алcox-ионы.

Полученные результаты вносят определенный вклад в малоизученную органическую химию фосфина и являются научной базой для разработки новых экологически безопасных, экономически эффективных инновационных технологий получения ценных фосфорорганических продуктов.

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

ЛИТЕРАТУРА

13. Трофимов Б.А., Рахматулина Т.Н., Гусарова Н.К., Мальшева С.Ф. // Успехи химии. 1991. Т.60, В. 12. С. 2619-2632.
14. Arbuszova S.N., Brandsma L., Gusaeva N.K., Trofimov B.A. // Rec. tran. chim. 1994. Vol. 113, N 12. P. 575-576.
15. Трофимов Б.А., Арбузова С.Н., Гусарова Н.К. // Успехи химии. 1999. Т.68, № 3. С. 240-253.
16. Трофимов Б.А., Верхотурова С.И., Михайленко В.Л., Казанцева Т.И., Арбузова С.Н., Татаринова А.А., Клыба Л.В., Гусарова Н.К. // ЖОХ. 2008. Т.78, В. 9. С. 1578-1579.
17. Трофимов Б.А., Гусарова Н.К., Верхотурова С.И., Михайленко В.Л., Казанцева Т.И., Арбузова С.Н., Кажева О.Н., Александров Г.Г., Дьяченко О.А. // ДАН. 2009. Т.427, № 2. С. 203-206.
18. Трофимов Б.А., Гусарова Н.К., Верхотурова С.И., Михайленко В.Л., Казанцева Т.И., Арбузова С.Н., // ЖОХ. 2009. Т.79, В. 11. С. 1928-1929.
19. Темкин О.Н. Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты. М.: ИКЦ «Академкнига», 2008. 918 с.
20. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. Л.: Химия, 1987. 288 с.
21. Okamoto Y., Kusano T., Takamuku S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1988. V. 61, N 9. P. 3359-3361.

-
22. Okamoto Y., Kusano T., Takamuku S. // Phosphorus. Sulfur, Silicon and Relat. Elem. 1991. V.55. N1-4. P.195-200.
23. Каслина Н. А., Криницкая Л. В., Кессених А. В., Балашова Т. В., Репетников Ю. П. // Ж. общ. хим. 1992. Т. 62. С. 1531.
24. Fakhraian H., Mirzaei A. // Org. Proc. Res. Develop. 2004. V. 8. P. 401.

REFERENCES

1. TrofimovB.A., RahmatulinaT.N., GusalovaN.K., MalyshevaS.F. // J. Uspehikhimi. **1991**. Vol. 60, № 12. P.2619-2632 (in Russ.).
2. ArbuzovaS.N., Brandsma L., Gusalova N.K., Trofimov B.A. // Rec. tran. chim. **1994**. Vol. 113, N 12. P. 575-576.
3. Trofimov B.A., Arbuzova C.N., Gusalova N.K. // Journal Uspehikhimi. **1999**. Vol. 68, №3. P.240-253 (in Russ.).
4. Trofimov B.A., Verhoturova S.I., MihaylenkoV.L., Kazanceva T.I., Arbuzova S.N., Tatarinova A.A., Klyba L.V., Gusalova N.K. // Journal obsheikhimi. **2008**. Vol. 78, №9. P.1578-1579 (in Russ.).
5. Trofimov B.A., Gusalova N.K., Verhoturova S.I., MihaylenkoV.L., Kazanceva T.I., Arbuzova S.N., Kazheva O.N., Aleksandrov G.G., Dyachenko O.A. // DAN. **2009**. Vol. 427, №2. P. 203-206 (in Russ.).
6. Trofimov B.A., Gusalova N.K., Verhoturova S.I., Mihaylenko V.L., Kazanceva T.I., Arbuzova S.N. // Jurnalobsheikhimi. **2009**. Vol. 79, №11. P.1928-1929 (in Russ.).
7. Temkin O.N., Gomogenyimetalocomplecsnyicataliz. Kinetichecieaspects. M.: IKS «Academkniga», **2008**, 918 (in Russ.).
8. KukushkinYu.N. Reakcionnayaposobnostkoordinacionnyhsoedineniy. L.: Khimia, **1987**. 288 (in Russ.).
9. Okamoto Y., Kusano T., Takamuku S. // Bull. Chem. Soc. Japan. **1988**. V. 61, N 9. P. 3359-3361.
10. Okamoto Y., Kusano T., Takamuku S. // Phosphorus. Sulfur, Silicon and Relat. Elem. **1991**. V.55. N1-4. P.195-200.
11. Kaslina N.A., Krinickaya L.V., Kessenikh A.V., Balashova T.V., ReshetnikovYu. P. // Jurnalobsheikhimi. **1992**. Vol. 62. P.1531 (in Russ.).
12. Fakhraian H., Mirzaei A. // Org. Proc. Res. Develop. **2004**. V. 8. P. 401.

Полымбетова Г.С., Әбдірәйімова Р.Р., Борангазиева А.К., Ибраимова Ж.У.

**МЫС (II) ХЛОРИДТЕРИНІҢ ҚАТЫСУЫНДА ФОСФИНДІ
ТОТЫҚТЫРЫП АЛКОКСИЛДЕУ МЕХАНИЗМІ. 2. Хабарлама**

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

Мыс қосхлоридінің қатысында фосфиннің тотығып алкоксилдеу реакциясының координациялық төттігү-тотықсыздану механизмы ұсынылды. Мыс(II) иондарымен реагенттерді белсендендеру сатылары карас-тырылды.

Polimbetova G.S., Abdreimova R. R., Borangazieva A.K., Ibraimova Zh.U.

**MECHANISM OF THEOXIDATIVE ALKOXYLATION
OF PHOSPHINE IN THE PRESENCE OF COPPER (II, I) CHLORIDES. Communication 2.**

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

The coordinative redox mechanism of the oxidative alkoxylation of phosphine in the presence of copper dichloride has been suggested. The stages of reagents activation by copper(II, I) ions have been considered.