

УДК 541.943.7'955:541.124:546.18:546.562

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АЛКОКСИЛИРОВАНИЯ ТЕТРАФОСФОРА В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФАТОВ И КАРБОКСИЛАТОВ Cu(II)

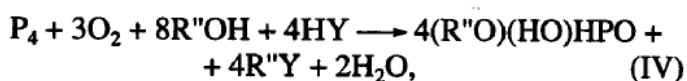
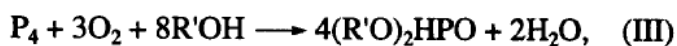
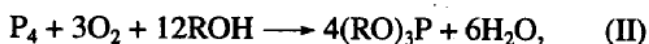
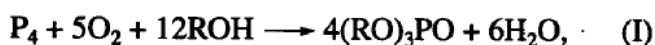
© 1995 г. А. Я. Дорфман, Р. Р. Абдреймова, Д. Н. Акбаева¹Институт органического катализа и электрохимии
Национальной Академии наук Республики Казахстан, Алма-Ата

Поступила в редакцию 12.05.93 г.

Методами ЯМР ³¹P, ИК-спектроскопии, газовой хроматографии, потенциометрии и волюмометрии изучена новая реакция окислительного алкоксилирования тетрафосфора в присутствии сульфатов и карбоксилатов Cu(II). В реакции с первичными спиртами преимущественно образуются триалкилфосфаты и триалкилфосфиты, со вторичными – диалкилфосфиты, а с третичными – моноалкилфосфиты. Реакция протекает через две ключевые стадии: восстановление Cu(II) до Cu(O) тетрафосфором с образованием алкилфосфатов и фосфитов и окисление Cu(O) кислородом. Исследовано влияние концентраций Cu(II), тетрафосфора, кислорода, спирта, воды, pH и температуры на скорость и направление ключевых стадий.

Для тетрафосфора характерны гомолитические реакции, а гетеролитические превращения затруднены из-за его трициклической структуры [1]. Однако благодаря своему высокому угловому напряжению, P₄ вступает в нуклеофильные и электрофильные реакции с образованием комплексов с ионами металлов [2, 3]. Нами впервые показано, что образование комплексов с Cu(II) заметно усиливает электрофильную реакционную способность P₄. В координационной сфере Cu(II) P₄ быстро реагирует с лигандами, обладающими неподеленной электронной парой [4].

В настоящей работе приводятся результаты исследования открытой нами реакции окислительного алкоксилирования P₄ в присутствии сульфатов и карбоксилатов Cu(II) (CuY₂). При введении тетрафосфора в арено-спиртовый раствор CuY₂ в присутствии O₂ реакции окислительного алкоксилирования прожигают при 323 - 363 К быстро и с высокой суммарной селективностью по фосфорорганическим соединениям (ФОС):



где R = Me, Et, Pr, Bu, *i*-Bu, Am, *i*-Am, Oct; R' = *i*-Pr; R'' = *t*-Bu, *t* = Am; Y = SO₄²⁻, CH₃CO₂⁻, C₃H₇CO₂⁻,

C₁₇H₃₅CO₂⁻. В качестве аренов применяют бензол, толуол, ксилол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакции (I) - (IV) проводили в замкнутой изотермической системе с интенсивно встряхиваемым реактором, снабженным потенциометрическим устройством и бюретками с O₂. В качестве запорной жидкости в газометрических бюретках применяли спирт. В реактор объемом 150 см³ заливали спирт и пиридин (или только спирт), засыпали CuY₂, продували неподвижный реактор смесью Ar-O₂, включали встряхивающее устройство и измеряли редокс-потенциал раствора. После этого прекращали встряхивание и вносили ареновый раствор P₄ из закрытой капельной воронки с помощью трубки, доходящей до дна реактора. Затем быстро возобновляли встряхивание и измеряли скорость поглощения O₂ и редокс-потенциал системы.

Газы (Ar, O₂) осушали хлористым кальцием, соли CuY₂ сушили при 370 - 390 К, изредка их растирая. Спирты осушали кипячением над СаО с последующей перегонкой. Арены очищали путем перемешивания с концентрированной H₂SO₄, декантации и перегонки. Навеску фосфора промывали в бензоле (PhH) или толуоле (PhMe) при комнатной температуре, а затем растворяли в безводном арене при 320 К.

Отношение [Cu(II)]/[Cu(I)] в ходе реакции определяли потенциометрическим методом (милливольтметр рН-673М). Потенциал пары Cu(II)/Cu(I) измеряли устройством, состоящим из платинового и каломельного электродов со

¹ Экспериментальная часть работы выполнена совместно с Г.С. Полимбетовой.