

---



---

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ**


---



---

УДК 542.943;546.18;661.729;546.212

**ОКИСЛЕНИЕ БЕЛОГО ФОСФОРА ПЕРОКСИДАМИ В ВОДЕ**© 2017 г. Р. Р. Абдреимова<sup>а,\*</sup>, Д. Н. Акбаева<sup>б</sup>, Г. С. Полимбетова<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Республика Казахстан<sup>б</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан\*e-mail: [abdreimova\\_r@mail.ru](mailto:abdreimova_r@mail.ru)

Поступила в редакцию 25.05.2016 г.

При анаэробном окислении белого фосфора пероксидами [ROOH; R = H, 3-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C] в воде образуется смесь фосфорноватистой, фосфористой и фосфорной кислот. Скорость реакций значительно возрастает при добавке неполярных органических растворителей. Экспериментально установлены ряды активности пероксидов и растворителей. Методом ЯМР-спектроскопии установлено, что основным продуктом реакции независимо от природы пероксида и растворителя является фосфористая кислота. Предложен радикальный механизм реакции окисления белого фосфора пероксидами в воде, которая инициируется стадией гомолиза пероксида с образованием HO•-радикалов, ответственных за гомолитическое раскрытие фосфорного тетраэдра. Последующие стадии окисления и гидролиза промежуточных фосфорсодержащих соединений приводят к продуктам реакции.

*Ключевые слова:* фосфор, окисление, пероксид водорода, гидропероксид, вода, механизм**DOI:** 10.7868/S0044453717100028

Неполярная тетраэдрическая молекула белого фосфора (P<sub>4</sub>) наиболее реакционноспособна при высоких температурах, радиоактивном УФ-облучении и в присутствии источников свободных радикалов, то есть в условиях, когда возможен гомолитический механизм реакции [1–3]. Простыми и универсальными источниками свободных радикалов, легко образующихся при гомолизе O–O пероксо-связи, являются органические и неорганические пероксиды. В последнее время сообщалось о ряде процессов с использованием пероксида водорода [4–7] и органических пероксидов [8–14] в качестве экологически безопасных и эффективных окислителей. Значительно меньше внимания было уделено окислению белого фосфора пероксидами. Отмечалось, что окисление P<sub>4</sub> в водном растворе пероксида водорода сопровождается диспропорционированием фосфора в фосфин и фосфорную кислоту [15]. Сообщалось также, что реакция P<sub>4</sub> с (*трет*-BuO)<sub>2</sub> и различными алкенами при 150–160°C приводит к образованию смеси фосфорорганических соединений с общей формулой R<sub>x</sub>P<sub>4</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub> [16, 17].

Целью данной работы было восполнение пробела в исследовании реакций окисления белого фосфора пероксидами. Для достижения этой цели были установлены оптимальные температурные режимы, состав продуктов, влияние окислителей и растворителей, а также предложен воз-

можный механизм окисления P<sub>4</sub> пероксидом водорода и гидропероксидами в воде.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Пероксиды [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%-ный водный раствор, 11.3 М), (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COOH (70%-ный водный раствор, 7.2 М), 3-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(O)OOH (57–86%; для стехиометрических расчетов принято среднее значение 72%)] и дейтерированную воду (D<sub>2</sub>O) получали из Aldrich или Fluka. Реакции окисления белого фосфора пероксидами проводили в инертной атмосфере в колбах Шленка. Смесь D<sub>2</sub>O, окислителя (пероксид водорода, *трет*-бутилгидропероксид, 3-хлорпероксибензойная кислота), растворителя (толуол, тетрагидрофуран, тетрачлорметан, *n*-гексан) продували аргоном в течение 10 мин, а затем в токе аргона добавляли навеску белого фосфора. Общий объем раствора не превышал 5 мл. Раствор быстро нагревали на масляной бане до необходимой температуры (60–90°C) при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой и продолжали перемешивание до конца реакции (0.25–4 ч). Затем водную фазу реакционной смеси анализировали методом <sup>31</sup>P ЯМР-спектроскопии с TRPMS-оксидом [TRPMS = Na<sup>+</sup>Ph<sub>2</sub>P(3-SO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sup>-</sup>] в качестве внутреннего стандарта, а органическую фазу – методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС) с внешним стандартом нафталином. Спектры <sup>31</sup>P ЯМР кис-

**Таблица 1.** Влияние температуры на окисление P<sub>4</sub> пероксидом водорода в воде

Опыт	T, °C	Конверсия, %	t, ч	C <sub>1</sub> , %	C <sub>2</sub> , %	C <sub>3</sub> , %
1	25	8	2	3	3	2
2	60	57	1	20	24	13
3	90	70	1	12	35	23

Примечание. Условия реакции: атмосфера аргона; твердый P<sub>4</sub> 29.7 мг, 0.24 ммоль; 35% водный раствор H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.21 мл, 2.4 ммоль; D<sub>2</sub>O 1 мл; 1–3 – определено методом <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР: 1 – P(O)H<sub>2</sub>(OH), 2 – P(O)H(OH)<sub>2</sub>, 3 – P(O)(OH)<sub>3</sub>.

**Таблица 2.** Влияние температуры и растворителей на окисление P<sub>4</sub> гидропероксидами в воде

Опыт	T, °C	Растворитель	Конверсия, % <sup>a</sup>	t, ч	C <sub>1</sub> , % <sup>a</sup>	C <sub>2</sub> , % <sup>a</sup>	C <sub>3</sub> , % <sup>a</sup>
1	60	Толуол	100	0.25	15	67	18
2	25	Толуол	100	0.5	13	71	16
3 <sup>b</sup>	25	Толуол	63	0.5	12	37	14
4 <sup>c</sup>	25	Толуол	100	0.5	14	70	16
5	60	ТГФ	100	1	22	66	12
6	60	CCl <sub>4</sub>	100	1	13	69	18
7	60	n-Гексан	100	4	11	76	13
8 <sup>d</sup>	90	–	25	2	1	20	4
9	60	ТГФ	90	2	16	69	5
10	60	Толуол	100	2	20	72	8

Примечание. Условия реакции: атмосфера аргона; твердый P<sub>4</sub>, 29.7 мг, 0.24 ммоль; Окислитель: (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COOH 70% водный раствор, 0.33 мл, 2.4 ммоль (опыты 1–8); 3 – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>(O)OOH, 0.58 г, 2.4 ммоль (опыты 9, 10); D<sub>2</sub>O 1 мл; растворитель 1 мл.

<sup>a</sup>Определено методом <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР: 1 – P(O)H<sub>2</sub>(OH); 2 – P(O)H(OH)<sub>2</sub>; 3 – P(O)(OH)<sub>3</sub>.

<sup>b</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COOH 0.165 мл, 1.2 ммоль.

<sup>c</sup>Раствор P<sub>4</sub> в толуоле 1 мл.

<sup>d</sup>D<sub>2</sub>O 2 мл, без растворителя.

лот фосфора снимали на спектрометре Bruker ACP200 при 25°C с использованием растворителей D<sub>2</sub>O или C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Анализы ГХ/МС проводили на приборе Shimadzu QP 5000, снабженном капиллярной колонкой (Supelco SPB –1, 30 м, Ø 0.25 мм, 0.25 мкм).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено, что в результате взаимодействия белого фосфора с пероксидами (ROOH) в воде в атмосфере аргона при 25–90°C и молярном отно-

шении ROOH/P<sub>4</sub>, равном 10, образуется смесь фосфорноватистой P(O)H<sub>2</sub>(OH) (1), фосфористой P(O)H(OH)<sub>2</sub> (2) и фосфорной P(O)(OH)<sub>3</sub> (3) кислот. Идентификацию и определение выхода продуктов реакции осуществляли методом <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР-спектроскопии водной фазы с D<sub>2</sub>O вместо H<sub>2</sub>O путем фиксирования сигналов трех полностью дейтерированных кислот фосфора [18, 19]. Дейтерированная фосфорноватистая кислота 1-d<sub>3</sub> проявлялась как квинтет (δ 11, 47 м.д., <sup>1</sup>J<sub>P-D</sub> = 85.6 Гц), фосфористая кислота 2-d<sub>3</sub> давала 1:1:1 триплет, центрированный на δ 5.0 м.д. (<sup>1</sup>J<sub>P-D</sub> = 102.5 Гц), а сигнал фосфорной кислоты 3-d<sub>3</sub> представлял собой острый синглет на δ 0.56 м.д., указывая на отсутствие прямой P–D-связи.

Окисление P<sub>4</sub> пероксидом водорода в воде при комнатной температуре практически не идет (табл. 1, опыт 1).

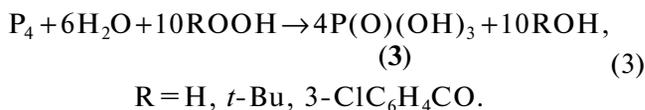
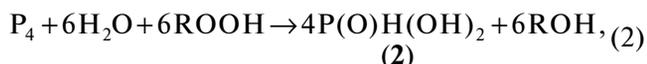
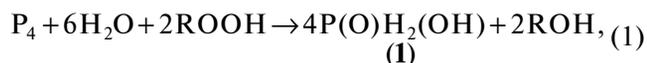
При 60°C в течение часа образуется смесь кислот фосфора с небольшими выходами (опыт 2). Неполная конверсия P<sub>4</sub> объясняется, видимо, нерастворимостью белого фосфора в воде и побочным термическим разложением H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> до O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O при повышенной температуре. При увеличении температуры до 90°C скорость реакции возросла незначительно из-за одновременного роста скорости нежелательного побочного процесса термического разложения пероксида водорода (табл. 1, опыт 3). Нами не найдено доказательств диспропорционирования P<sub>4</sub> в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, как утверждалось в работе [15]. Возможно, авторы зафиксировали диспропорционирование продукта P(O)H(OH)<sub>2</sub> 2 до PH<sub>3</sub> и P(O)(OH)<sub>3</sub> 3 при нагревании.

При окислении P<sub>4</sub> гидропероксидами добавляли неполярный органический растворитель для увеличения растворимости ROOH и белого фосфора. При этом в реакторе наблюдались две фазы – органическая, в которой был растворен белый фосфор, и водная, где накапливались неорганические кислоты 1–3. Пероксид распределялся в обеих фазах. При добавке толуола реакция окисления P<sub>4</sub> трет-бутилгидропероксидом при 60°C завершается за 15 мин (табл. 2, опыт 1).

Даже при комнатной температуре быстро достигалась полная конверсия белого фосфора (опыт 2). При уменьшении молярного отношения ROOH/P<sub>4</sub> до 5 конверсия P<sub>4</sub> закономерно снижалась (опыт 3). Одинаковое значение скорости реакции наблюдалось независимо от введения P<sub>4</sub> в твердом или растворенном (в толуоле) виде (опыты 2, 4). Быстрее всего реакция окисления P<sub>4</sub> трет-бутилгидропероксидом протекала в среде толуола (0.25–0.5 ч), тогда как в среде ТГФ и CCl<sub>4</sub> полная конверсия белого фосфора дости-

галась за 1 час, а в *n*-гексане — за 4 часа (опыты 5–7). В отсутствие органического растворителя даже при 90°C конверсия  $P_4$  составляла лишь 25% за 2 часа (опыт 8). При замене окислителя на 3-хлорпероксибензойную кислоту реакция протекала значительно медленнее, но распределение продуктов **1–3** и влияние растворителей оставались неизменными (табл. 2, опыты 9, 10). Вне зависимости от условий основным продуктом реакции окисления белого фосфора гидропероксидами в воде была фосфористая кислота **2** (до 76%). Анализ органической фазы методом ГХ/МС показал наличие продуктов восстановления гидропероксидов — *трет*-бутанола и 3-хлорбензойной кислоты.

На основании полученных экспериментальных результатов реакции получения кислот фосфора путем окисления  $P_4$  пероксидами можно записать в виде следующих стехиометрических уравнений:



Скорость реакций (1)–(3) лимитируется скоростью гомолитического разрыва нестойкой O–O-связи ROOH, которая зависит не только от температуры и строения R, но также от характера ассоциации с молекулами растворителя и вязкости среды [2]. Принимая во внимание идентичность продуктов, полученных при окислении  $P_4$  пероксидом водорода и гидропероксидами в воде, мы предположили единый радикальный механизм этих реакций, которые инициируются гомолизом ROOH с образованием  $RO\cdot$  и  $HO\cdot$  радикалов:



При 25–90°C с молекулой  $P_4$  взаимодействуют только  $HO\cdot$ -радикалы — сильные окислители органических и неорганических субстратов [20]. Прямая реакция присоединения к белому фосфору радикалов  $(CH_3)_3CO\cdot$  и  $3\text{-ClC}_6\text{H}_4C(O)\cdot$ , обладающих меньшей химической активностью, в этом диапазоне температур маловероятна [2]. Атака тетраэдра  $P_4$  радикалом  $HO\cdot$  приводит к гомолитическому расщеплению первой P–P-связи и образованию  $(P_4OH)\cdot$  радикала (схема):

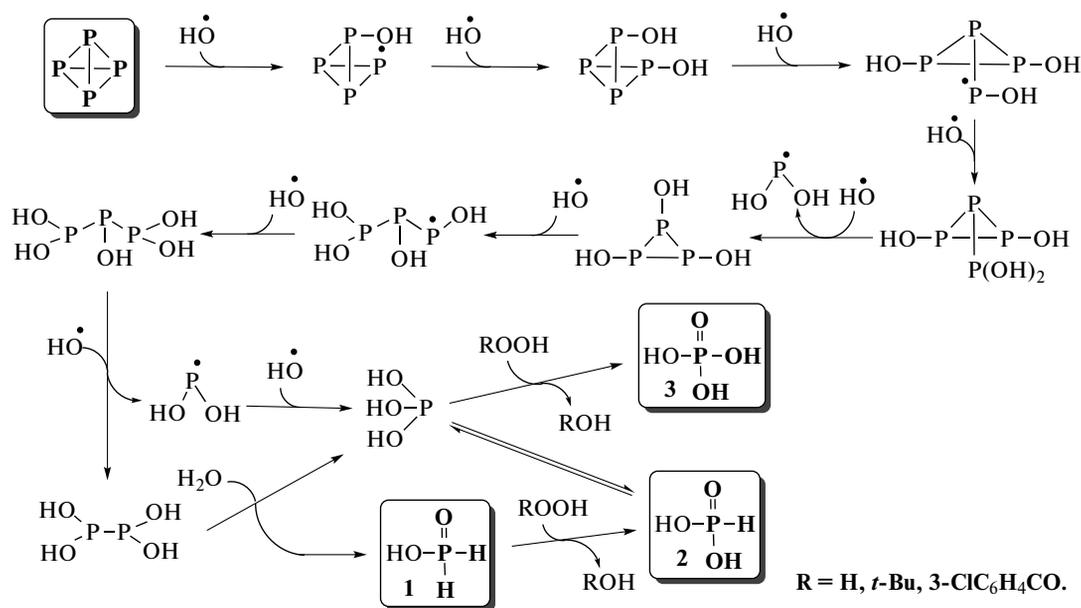


Схема. Предполагаемый механизм окисления  $P_4$  пероксидами в воде.

Присоединение к последнему  $HO\cdot$  радикала может приводить к образованию промежуточного бициклического дигидрокситетрафосфина

$P_4(OH)_2$ . Далее возможен последовательный разрыв остальных пяти P–P-связей под действием  $HO\cdot$  радикала с выделением  $P(OH)_2\cdot$  радикалов и

промежуточным образованием циклических  $P_4(OH)_4$ ,  $P_3(OH)_3$  и линейных  $P_3(OH)_3$ ,  $P_2(OH)_4$  промежуточных соединений. Мы предполагаем, что возможен гидролиз тетрагидроксидифосфина  $P_2(OH)_4$  до фосфорноватистой кислоты **1** и тригидроксифосфина  $P(OH)_3$ , являющегося прекурсором P(III) и P(V) кислот.

Другим возможным маршрутом формирования промежуточного  $P(OH)_3$  является рекомбинации  $HO\cdot$  и  $P(OH)_2\cdot$  радикалов, также показанная на схеме механизма. Тригидроксифосфин переходит в фосфористую кислоту **2** в результате быстрого самопроизвольного взаимопревращения структурных изомеров. Хорошо известно, что таутомерное равновесие между соединениями  $P(OH)_3$  и  $P(O)H(OH)_2$  **2** в водном растворе практически полностью сдвинуто в сторону фосфористой кислоты **2** [21]. Судя по составу продуктов, некоторая часть (15–30%) тригидроксифосфина окисляется пероксидом и превращается в фосфорную кислоту **3**. Фосфорноватистая кислота **1** также может подвергаться пероксидному окислению до фосфористой кислоты **2** (схема).

По сравнению с разрывом первой из шести P–P-связей тетраэдрической молекулы  $P_4$  последующие стадии расщепления остальных P–P-связей промежуточных соединений  $P_4(OH)_2$ ,  $P_4(OH)_4$ ,  $P_3(OH)_3$ ,  $P_3(OH)_5$ ,  $P_2(OH)_4$  протекают все быстрее в соответствии со значительным увеличением реакционной способности P–P-связи при переходе от циклических полифосфинов к линейным и при возрастании количества заместителей (гидроксидных групп) при одном P-атоме [22]. Необходимо подчеркнуть, что перечисленные промежуточные соединения не выявляются спектроскопическим методом из-за их быстрого превращения в реакционном растворе. Тем не менее, они представляются нам наиболее вероятными промежуточными соединениями при переходе от молекулы  $P_4$  к кислотам фосфора. С термодинамической точки зрения, две движущие силы делают возможными прямые процессы окисления белого фосфора пероксидами в воде, а именно, большой выигрыш энергии при формировании P–O-, P–H-, P=O-связей кислот фосфора и расщеплении P–P-связей тетрафосфора, O–O-связи пероксида (335, 322, 544 и 201, 142 кДж/моль соответственно) и высокое значение стандартного редокс-потенциала пероксидов (1.77 В для  $H_2O_2$ ).

Таким образом, при 25–90°C в анаэробных условиях белый фосфор легко окисляется пероксидом водорода и гидропероксидами в воде до смеси фосфорноватистой, фосфористой и фосфорной кислот. Скорость реакций значительно возрастает при добавке неполярных органических растворителей. В прямом соответствии с их

способностью растворять гидропероксиды и белый фосфор, использованные растворители располагаются в следующий ряд по ускорению реакции: толуол > ТГФ  $\cong$   $CCl_4$  > *n*-гексан  $\gg$   $D_2O$ . Экспериментально установлено, что по окислительной способности *трет*-бутилгидропероксид значительно превосходит 3-хлорпероксибензойную кислоту. В случае использования пероксида водорода целевая реакция сопровождается побочным разложением  $H_2O_2$  до  $O_2$  и  $H_2O$ . Независимо от состава пероксидов и растворителей основным продуктом реакции является фосфористая кислота (до 76%). Предложен единый радикальный механизм реакций окисления белого фосфора пероксидом водорода и гидропероксидами в воде, которые инициируются стадией гомолиза пероксида ROOH с образованием  $RO\cdot$ - и  $HO\cdot$ -радикалов. При взаимодействии  $HO\cdot$ -радикалов с молекулой белого фосфора происходит гомолитическое раскрытие фосфорного тетраэдра с финальным образованием тетрагидроксидифосфина  $P_2(OH)_4$ , гидролиз которого дает кислоту **1** и промежуточный тригидроксифосфин  $P(OH)_3$ . Из последнего путем самопроизвольного взаимопревращения структурных изомеров и окисления пероксидом можно получить кислоты **2** и **3** соответственно.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кирби А., Уоррен С. Органическая химия фосфора. М.: Мир, 1971. 403 с.
2. Рахимов А.И. Синтез фосфорорганических соединений. Гомолитические реакции. М.: Наука, 1986. 248 с.
3. Romerosa A., Manas S., Richter Ch. Spanish Pat. ES2209628. 2004.
4. Antonelli E., D'Aloisio R., Gambaro M. et al. // J. Org. Chem. 1998. V. 63. P. 7190.
5. Jones C.W. Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives. Ed. J. H. Clark, RSC Clean Technology Monographs, Cambridge, UK. 1999. 347 p.
6. Nam W., Han H.J., Oh S.-Y. et al. // Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 8677.
7. Noyori R., Aoki M., Sato K. // Chem. Commun. 2003. P. 1977.
8. Kurusu Y. J. // Inorg. Organomet. Polym. 2000. V. 10. P. 127.
9. Andrus M.B., Zhou Z. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 8806.
10. Ando W. Organic peroxides. John Wiley & Sons, Chichester, UK. 2002. 328 p.
11. Choudhary V.R., Dumbre D.K., Uphade B.S. et al. // J. Mol. Cat. A. Chem. 2004. V. 215. P. 129.
12. Волнянская П.И., Михальчук В.М., Крюк Т.В. и др. // Укр. хим. журн. 2004. Т. 70. С. 99.

13. *Topuzova M.G., Kotova S.V., Kolev T.M.* // Appl. Cat. A. 2005. Vol. 281. P. 157.
14. *Li Z., Li C.-J.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 3672.
15. *Schumb W.C., Satterfield Ch.N., Wentworth R.L.* Hydrogen peroxide. NY: Reinhold Publishing Corporation. 1958. 578 p.
16. US Pat. 2 731458. 1956.
17. *Garwood W.E., Hamilton L.A., Seger F.M.* // Ind. Eng. Chem. 1960. V. 52. P. 401.
18. *Wittmann Zs., Kovacs Zs.* // Talanta. 1985. V. 32. № 7. P. 581.
19. *Нифантьев Э.Е., Васянина Л.К.* Спектроскопия ЯМР <sup>31</sup>P. М.: Изд. МГПИ, 1986. 148 с.
20. *Waters W.A.* Mechanism of oxidation of organic Compounds. London: Methuen & Co, LTD, New York: John Wiley & sons INC. 1963. 367 p.
21. *Каранетьянц М.Х., Дракин С.И.* Общ. и неорганическая химия. М.: Химия, 1981. С. 407.
22. *Луценко И.Ф., Проскурнина М.В.* // Успехи химии. 1978. Т. 49. Вып. 9. С. 1648.