

С.В. Пучков, Ю.В. Непомнящих

Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово, Российская федерация

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСА ТРИФЕНИЛФОСФИНОКСИДА С ХЛОРИДОМ ЦИНКА

S.V. Puchkov, Yu.V. Nepomnyashchikh

T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, Kemerovo,
Russian Federation,

KINETICS OF REACTION OF FORMATION OF COMPLEX OF TRIPHENYLPHOSPHINE OXIDE WITH ZINC CHLORIDE

Аннотация. Изучена кинетика реакции комплексообразования трифенилфосфинооксида (ТФФО) с хлоридом цинка в среде 2-бутанола. Определены начальные скорости и константа скорости реакции. Показано, что практически полное связывание ТФФО в комплекс с $ZnCl_2$ происходит за 20-24 часа при начальном мольном отношении $ZnCl_2$: ТФФО = 3.0.

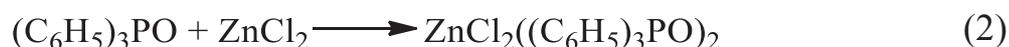
Трифенилфосфин (ТФФ) используют в органических синтезах и в при количественном органическом анализе, для восстановления функциональных групп. При этом трифенилфосфин превращается в ТФФО, как например, при восстановлении гидропероксидной группы до спиртовой:



Образующийся ТФФО в большинстве случаев необходимо удалять из реакционной среды или из анализируемой пробы.

Известно, что ТФФО образует комплексы с солями цинка, магния, марганца, меди и других металлов [1-3], а также органическими и неорганическими кислотами [4,5].

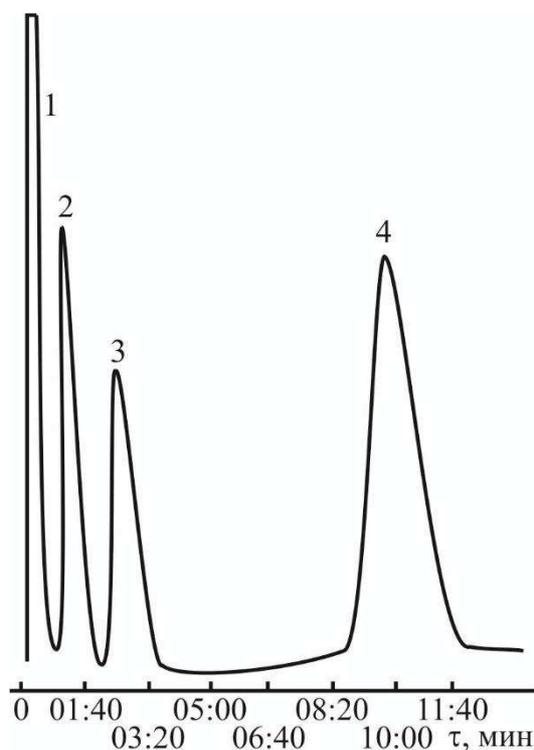
Применимость реакции комплексообразования для удаления ТФФО из неполярных и полярных растворителей показана в работах [1-3]. По данным работы [1], наиболее эффективно проводить удаление ТФФО обработкой реакционной смеси хлоридом цинка, при этом образуется нерастворимый во многих органических растворителях комплекс $ZnCl_2(Ph_3PO)_2$:



Этот комплекс может быть удален фильтрацией [1]. На степень извлечения ТФФО хлоридом цинка из смеси оказывает влияние

природа растворителя [1]. Эффективность извлечения ТФФО из высших спиртов в работе [1] не изучалась.

Вместе с тем необходимость изучения состава продуктов окисления 2-бутанола с целью установления путей его превращения в двигателях внутреннего сгорания предполагает применение метода газожидкостной-хроматографии (ГЖХ). При изучении продуктов окисления как 2-бутанола, так и других высших спиртов, методом ГЖХ, требуется предварительная обработка проб ТФФ, при этом образуется ТФФО по реакции (1), который необходимо удалять из проб перед ГЖХ анализом. Поэтому, была изучена кинетика связывания ТФФО хлоридом цинка в комплекс $ZnCl_2(Ph_3PO)_2$ в растворе 2-бутанола.



1 – растворитель (2-бутанол), 2 – дибутилфталат (внутренний стандарт) (01:03), 3 – ТФФ (02:25), 4 – ТФФО (09:19).

Рис. 1 – Хроматограмма определения ТФФ и ТФФО.

Хроматограф “Цвет-800”, с плазменно-ионизационным детектором. Насадочная колонка из нержавеющей стали размером 1000 × 3 мм с сорбентом 5% силикона OV-17 на хроматоне N-AW-супер, зернением 0.16-0.20 мм, газ-носитель – аргон высокой чистоты, расход 40 мл/мин; температура колонки 250 °С, испарителя 300°С.

Опыты проводили при различных начальных молярных отношениях $ZnCl_2$: ТФФО. Исходный раствор ТФФО в 2-бутаноле получали обработкой 0.5 М раствора трет-бутилгидропероксида в 2-бутаноле твердым ТФФ.

Затем, к полученной смеси, содержащей 0.5 М ТФФО, добавляли раствор хлорида цинка в 2-бутаноле, в начальных молярных отношениях $ZnCl_2$: ТФФО = 1.0, 1.2, 1.5, 2.0, 3.0. Во всех случаях наблюдалось быстрое образование осадка. После отделения осадка остаточное содержание ТФФО в полученных растворах определяли методом ГЖХ. Хроматограмма приведена на рис. 1.

Кинетические кривые изменения содержания ТФФО в результате протекания реакции (2) приведены на рис. 2.

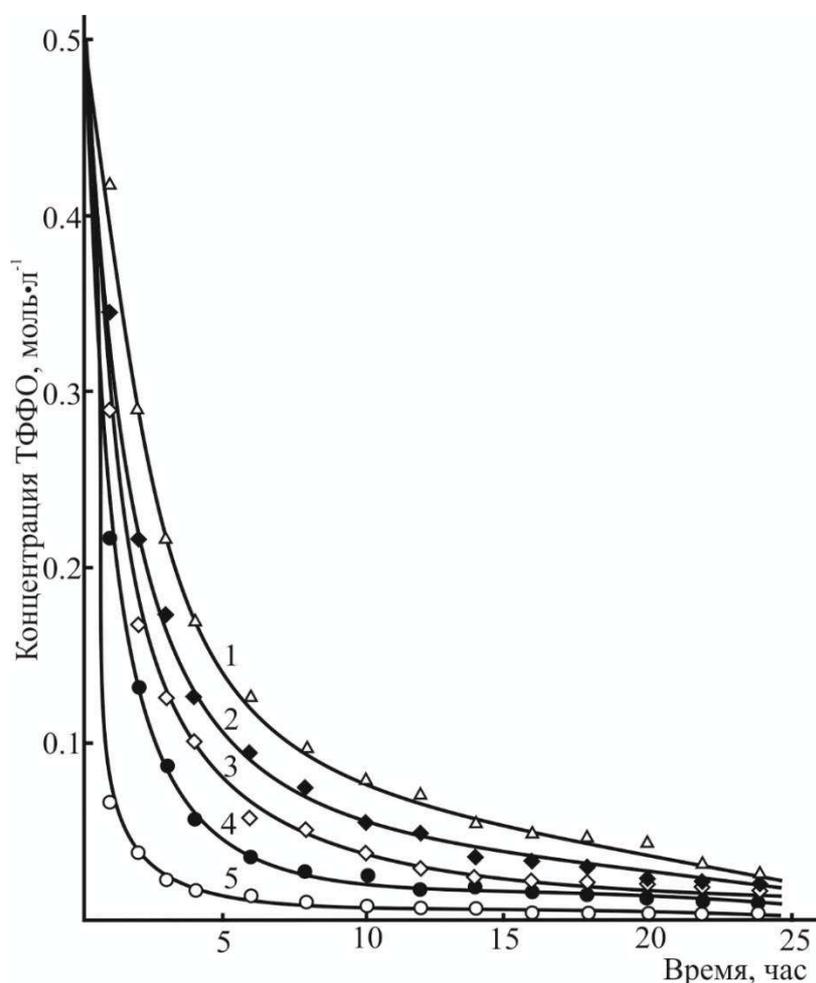


Рис. 2 – Кинетические кривые взаимодействия ТФФО с $ZnCl_2$ в среде 2-бутанола с начальными молярными соотношениями $ZnCl_2$:ТФФО: 1 – 1.0, 2 – 1.2, 3 – 1.5, 4 – 2.0, 5 – 3.0

Как видно из рис. 2, при начальном молярном отношении $ZnCl_2$: ТФФО = 3.0, за 20-24 часа происходит практически полное удаление

ТФФО из раствора. Обработкой кинетических кривых получены начальные скорости реакции (2) (табл.1) и определена константа скорости этой реакции $k = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$

Таблица 1. Начальные скорости реакции ТФФО с ZnCl_2 в 2-бутаноле

Начальное мольное соотношение ZnCl_2 :ТФФО	1.0	1.2	1.5	2.0	3.0
Начальная скорость реакции $\times 10^4$, моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$	2.8	3.5	4.6	6.0	9.5

Список использованных источников

1. *Batesky D.C., Goldfogel M.J. and Weix D.J.* Removal of Triphenylphosphine Oxide by Precipitation with Zinc Chloride in Polar Solvents // *J. Org. Chem.* 2017. V. 82. № 19. P. 9931. (doi: 10.1021/acs.joc.7b00459).
2. *Liu X., Wang G., Dang Y., Zhang S., Tian H., Ren Y., and Tao X.* A new potential nonlinear optical hybrid semi-organic crystal of $\text{ZnMnCl}_4(\text{TPPO})_4$ with attractive physical properties // *CrystEngComm.* 2016. V. 18. № 10. 1818. (doi: 10.1039/C5CE02002F).
3. *Lukin K., Kishore V. and Gordon T.* Development of a Scalable Synthesis of Oxadiazole Based S1P_1 Receptor Agonists // *Org. Process Res. Dev.* 2013. V. 17. № 4. P. 666. (doi:10.1021/op300345v).
4. *Pickard R.H. and Kenyon J.* XXXI – Contributions to the chemistry of oxygen compounds. I. The compounds of tertiary phosphine oxides with acids and salts // *J. Chem. Soc., Trans.* 1906. V. 89. P. 262. (doi:10.1039/CT9068900262).
5. *Smith G., Lynch D.E., Byriel K.A. and Kennard C.H.L.* Molecular cocrystals of carboxylic acids Part 24: cocrystals involving triphenylphosphine oxide: structures of the unique adduct hydrates of triphenylphosphine oxide with adamantane carboxylic acid and terephthalic acid, and the anhydrous adduct with *o*-phthalic acid // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials.* V. 212. № 2. P. 130. (doi:10.1524/zkri.1997.212.2.130).