

УДК 541(127+64+49):547(241+458.82)

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ФОСФИТОВ И ФОСФИНТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ЛИГАНДОВ В МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОМ КАТАЛИЗЕ

© 1995 г. В. Ю. Мишина, М. К. Грачев, А. Т. Телешев, Э. Е. Нифантьев

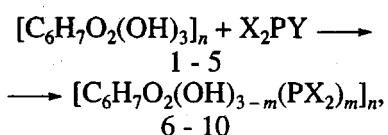
Московский педагогический государственный университет им. В.И. Ленина
119882 Москва, М. Пироговская ул., 1

Поступила в редакцию 24.05.94 г.

С помощью азолидов фосфористой и фосфинистой кислоты проведено направленное фосфорилирование целлюлозы. На основе полученных соединений созданы металлокомплексные катализаторы, активные в гидрировании ненасыщенных соединений.

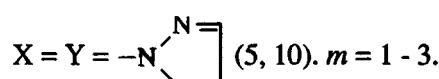
Средние фосфиты целлюлозы и другие аналогичные производные трехвалентного фосфора предложено получать путем фосфорилирования целлюлозы соответствующими фосфоэфирами, фосфордиалкилами и хлорангидридами фосфорных кислот [1, 2]. Фосфорсодержащие производные целлюлозы представляют большой интерес для решения различных научных и технических задач, например, для синтеза лигандов для полимерных металлокомплексных катализаторов. Между тем реальных успехов в этом направлении достигнуто мало [2]. Лимитирующим обстоятельством является низкая результативность фосфорилирования. Фосфоцеллюлозы с малым содержанием фосфора не обеспечивают хелатирования металла, такие целлюлозы плохо набухают. С учетом отмеченного, мы использовали для фосфорилирования азолиды кислот трехвалентного фосфора, которые обладают уникальной фосфорилирующей способностью [3, 4].

В настоящей работе изучали фосфорилирование целлюлозы в абсолютном диоксане имидазолидом дифенилфосфинистой кислоты (1), а также трисимидазолидом (2), *трис*-бензимидазолидом (3), *трис*-(3,5-диметилпиразолидом) (4) и *трис*-пиразолидом (5) фосфористой кислоты,



где $\text{X} = \text{Ph}$, $\text{Y} = -\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}$ (1, 6); $\text{X} = \text{Y} = -\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}$ (2, 7);

$\text{X} = \text{Y} = -\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}$ (3, 8); $\text{X} = \text{Y} = -\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}$ (4, 9);



Это позволило существенно повысить содержание фосфора в Р(III)-производных целлюлозы.

Производное целлюлозы	6	7	8	9	10
Температура синтеза, °C	20	20	50	50	80
Время, ч	24	24	1	1	2
Содержание Р, %:					
найдено	9.55	10.03	8.84	9.84	12.33
вычислено	13.03	14.22	9.75	11.91	14.22

На основе соединений 6 и 7 взаимодействием с бензольно-спиртовым раствором PdCl_2 (А) и безвольным раствором $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}_2]$ (Б) получены гетерогенные субкатализаторы гидрирования 6 А, 7 А и 6 Б. Такие системы в мягких условиях показали высокую катализическую активность в гидрировании стирола с образованием этилбензола (30°C , 101 кПа, субкатализатор 0.1 г, стирол 0.2 г, растворитель EtOH 10 мл, каталитический реактор типа "утка", скорость качаний 300 мин^{-1} , период полупревращения 1, 3, 2 мин для 6 А, 7 А и 6 Б соответственно). Следует отметить высокую стабильность полученных субкатализаторов, сохраняющуюся в течение пяти каталитических циклов.

Предлагаемый мягкий метод глубокого фосфорилирования целлюлозы приводит к катализаторам, превосходящим по активности системы, представленные в работе [1], что может быть связано с созданием нового типа палладий-фосфорного каталитического центра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaneda K., Yamamoto H., Imanaka T., Teranishi D. // J. Molec. Catal. 1985. V. 29. № 1. P. 99.
2. Предводителев Д.А., Нифантьев Э.Е., Роговин З.А. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 2. С. 213.
3. Грачев М.К., Иории В.Ю., Беккер А.Р., Нифантьев Э.Е. // Журн. общей химии. 1990. Т. 60. № 1. С. 66;
4. Shimidzu T., Yamana K., Murakami A., Nakamichi K. // Tetrahedron Lett. 1980. V. 21. № 28. P. 2717.

A New Method of Synthesis of Cellulose Phosphites and Phosphinites. Their Use as Ligands in Metal Complex Catalysis

V. Yu. Mishina, M. K. Grachev, A. T. Teleshev, and E. E. Nifant'ev

Moscow State Pedagogical University, ul. Malaya Pirogovskaya 1, Moscow, 119882 Russia

Abstract – The aimed phosphorylation of cellulose was performed using azolides of phosphorous and phosphinous acids. Metal complex catalysts active in hydrogenation of unsaturated compounds were obtained on the basis of the prepared compounds.