

На правах рукописи

**ПЛАТОВА ЕЛЕНА ВАЛЕНТИНОВНА**

**РЕАКЦИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ С БЕЛЫМ  
ФОСФОРОМ. ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФИТОВ И ГИПОФОСФИТОВ  
ТЕТРААЛКИАММОНИЯ**

02.00.03 – Органическая химия

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Казань – 2006

Работа выполнена в лабораториях фосфорорганических полимеров и фосфорсераорганических соединений Института органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук.

Научный руководитель	доктор химических наук, профессор <u>Иванов Борис Евгеньевич</u>
Научный консультант:	доктор химических наук, член-корреспондент АНТ, профессор Батыева Эльвира Салиховна
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Галкин Владимир Иванович
	доктор химических наук, профессор Гуревич Петр Аркадьевич
Ведущая организация:	Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН (г.Москва)

Защита состоится 22 ноября в 14 часов на заседании диссертационного совета К 022.005.01 при Институте органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук по адресу: 420088, г.Казань, ул. Арбузова 8, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 420088, г.Казань, ул. Арбузова 8, ИОФХ КазНЦ РАН.

Автореферат разослан 21 октября 2006 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук



Муратова Р.Г.

№06 А  
21768

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Проблема создания научных основ бесхлорных промышленных технологий синтеза органических и неорганических производных фосфора напрямую из белого фосфора, минуя его хлориды, является одной из самых приоритетных задач химии и технологии фосфорсодержащих соединений, особенно в связи с возрастанием требований к экологической чистоте и эффективности промышленных производств. Существенным недостатком традиционной практики получения фосфорсодержащих соединений часто также является низкая селективность процессов и образование трудноразделимых смесей. Хотя разработкой бесхлорных процессов получения фосфорорганических соединений на основе элементарного фосфора, свободных от перечисленных недостатков, занимаются многие коллективы, проблема до сих пор остается нерешенной и потому актуальной.

**Целью работы** является исследование взаимодействия белого фосфора с четвертичными аммониевыми основаниями и разработка на этой основе промышленно приемлемых экологически безопасных бесхлорных методов получения солей гипофосфористой и фосфористой кислот.

**Научная новизна.** Установлены закономерности взаимодействия белого фосфора с четвертичными аммониевыми основаниями. Показано, что белый фосфор, реагируя с водным раствором гидроксида триметил- $\beta$ -гидроксиэтиламония (холина), дает почти исключительно гипофосфит холина, молекулярный водород, но не фосфин. В то же время водные растворы гидроксидов тетраэтил- и тетрабутиламмониев, триэтил-, трибутил-, диметилбензил- $\beta$ -гидроксиэтиламмониев и N-метилпиперидил- $\beta$ -гидроксиэтиламония реагируют с белым фосфором подобно неорганическим щелочам, образуя смеси гипофосфитов и фосфитов перечисленных катионов, фосфин и полиорганофосфид. Установлена существенная роль в механизмах образования гипофосфитной и фосфитной структур при взаимодействии белого фосфора с холином, пространственного экранирования триметиламмониевым заместителем фосфидного центра в ключевых интермедиатах и гидридного переноса в них от атома фосфора к протону воды с образованием молекулярного водорода. Обнаружена реакция алкилирования аминов, обусловленная гидридным переносом водорода от фосфора фосфитных анионов к позитивированному атому углерода  $\alpha$ -гидроксиалкиламмониевого катиона, которая имеет место в ходе конденсаций в тройных системах: вторичный амин - альдегид - фосфористая кислота или ее соли.

**Практическая значимость работы** состоит в разработке, оптимизации и промышленном апробировании нового технологичного экологически приемлемого способа получения

Российская академия наук  
Институт химии  
С.-Петербург, 19  
03 2006 акт 871

гипофосфита  $\beta$ -гидроксизтилтриметиламмония (холингипофосфита) непосредственно из белого фосфора взаимодействием его с водным раствором холина или с триметиламином, этиленоксидом и водой, характеризующийся полной конверсией белого фосфора и 95-процентной селективностью его превращения в холингипофосфит без образования фосфина.

**Апробации работы и публикации.** Основные положения работы докладывались на отчетных научных конференциях ИОФХ, III Кирпичниковских чтениях (Казань, 2003 г.), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003 г.), на Международной конференции по органической химии "Органическая химия от Бутлерова и Бельштейна до современности" (Санкт-Петербург, 2006 г.). По результатам работы опубликованы тезисы 2-х докладов, одна статья в центральной печати, получены 4 авторских свидетельства СССР и патент РФ.

**Работа выполнена** в лабораториях промышленной химии и фосфорсераорганических соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук. Работа поддержана грантами РФФИ №03-03-33076, №06-03-32180.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация изложена на 156 страницах, включает 18 таблиц, 8 рисунка и библиографию (160 ссылок). Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы.

В первой главе приведен литературный обзор, посвященный реакциям белого фосфора с нуклеофильными реагентами в водной среде, во второй – результаты собственных исследований взаимодействия белого фосфора с четвертичными аммониевыми основаниями и разработки способов получения на этой основе фосфитов и гипофосфитов тетраалкиламмония. Третья глава – экспериментальная часть.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

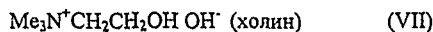
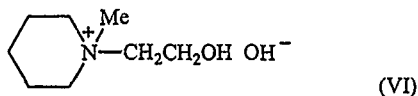
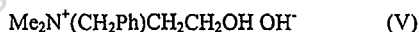
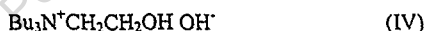
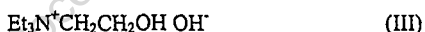
### Реакции четвертичных аммониевых оснований с белым фосфором.

#### Получение фосфитов и гипофосфитов тетраалкиламмония.

##### 1. Взаимодействие белого фосфора с гидроксидами тетраалкиламмония

Для решения поставленной задачи было изучено взаимодействие с белым фосфором гидроксидов триалкил-β-гидроксиэтилтриалкиламмониевых катионов – холина (VII) и его аналогов (III-V), а также циклического аналога холина – соединения (VI) и исследовано влияние их строения и условий проведения реакций на выходы и селективность процесса. Мы исходили из предположения, что наличие в холине и его аналога спиртовой группы – предшественника алкогольной функции и близко расположенного от нее катионного тетраалкиламмониевого центра может существенно изменить ход реакции с P<sub>4</sub> и, возможно, положительно повлиять на ее результат. Из дальнейшего будет ясно, что наши ожидания оправдались.

В качестве модели было исследовано поведение в реакции с белым фосфором также гидроксидов четвертичных триэтил- и трибутиламмониевых катионов (I, II), не содержащих у азота β-гидроксиэтильной группы.



Условия и основные результаты взаимодействия белого фосфора с гидроксидами тетраалкиламмониев (I-VII) представлены в таблице 1.

В спектрах ЯМР <sup>31</sup>P реакционной смеси, образующейся при взаимодействии P<sub>4</sub> с 35%-ным и 15%-ным водными растворами (Et)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>OH<sup>-</sup> (I) и с 5.4 %-ным водным раствором (Bu)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>OH<sup>-</sup> (II) зафиксированы сигналы, соответствующие гипофосфиту и фосфиту тетраалкиламмония в примерно равных концентрациях. Отмечается также выделение фосфина.

Условия и выходы продуктов взаимодействия белого фосфора  
с гидроксидами тетраалкиламмониев и водой при 50-80°C за 8-15 часов

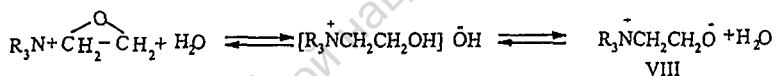
№ п/п	Четвертичное аммониевое основание	Реагенты, моль/моль P <sub>4</sub>				Соотношение продуктов: гипофосфит:фосфит:фосфо-нит	Выход полиорганофосфида, % масс. на P <sub>4</sub>	Конверсия P <sub>4</sub> в растворимые соединения в PH <sub>3</sub> , %
		R <sub>4</sub> N <sup>+</sup> OH <sup>-</sup>	Амин	Этилен-оксид	Вода			
I	35% раствор Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup> OH <sup>-</sup>	4	-	-	60	78:22	0	100 <sup>a</sup>
	15% раствор Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup> OH <sup>-</sup>	4	-	-	60	76:24	0	100 <sup>a</sup>
II	5,4% раствор Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> OH <sup>-</sup>	4	-	-	60	74:26	0	100 <sup>a</sup>
III	[Et <sub>3</sub> N <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH] OH <sup>-</sup>	4	-	-	50	72:28	45	>55 <sup>a</sup>
	[Et <sub>3</sub> N <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH] OH <sup>-b</sup>	-	4	4	18	73:27	15	>85 <sup>a</sup>
IV	[Bu <sub>3</sub> N <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH] OH <sup>-c</sup>	5	-	-	14	40:20:40	53	>47 <sup>a</sup>
	[Bu <sub>3</sub> N <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH] OH <sup>-b,c</sup>	-	6.5	4.5	15	44:23:33	4	>96 <sup>a</sup>
V	[Me <sub>2</sub> BzN <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH] OH <sup>-d</sup>	4	-	-	60	30:20:50	62	>38 <sup>a</sup>
	[Me <sub>2</sub> BzN <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH] OH <sup>-b,d</sup>	-	4	5	60	21:60:18	23	>77 <sup>a</sup>
VI	 [N <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH] OH <sup>-b</sup>	-	4.5	5.5	30	74:26	0.5	>99.5 <sup>a</sup>
	 [N <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH] OH <sup>-b</sup>	4	-	-	50	75:25	0.5	>99.5 <sup>a</sup>
VII	[Me <sub>3</sub> N <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH] OH <sup>-b</sup>	-	4	4.5	18	92:8	0	100
	[Me <sub>3</sub> N <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH] OH <sup>-</sup>	4	-	-	20	95:5	0	100

<sup>a</sup> выделение фосфина, <sup>b</sup> R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>OH<sup>-</sup> синтезировался in situ, <sup>c</sup> для гомогенизации системы добавлялся изопропанол, <sup>d</sup> для гомогенизации системы добавлялся ацетонитрил.

Образующаяся при этом взвесь полиорганофосфидов растворяется к концу реакции. Из этого следует, что гидроксиды тетраалкиламмониев (I-II) ведут себя в реакции с белым фосфором так же как гидроксиды щелочных металлов, т.е. ответственным за раскрытие тетраэдра молекулы белого фосфора является гидроксидный анион.

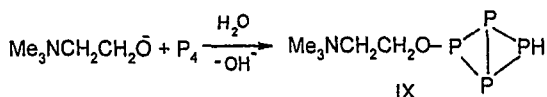
Что же касается гидроксидов четвертичных аммониевых катионов с  $\beta$ -гидроксиэтильной группой (III-VII), то, как нами и предполагалось, они реагируют с белым фосфором несколько по-другому. Взвесь полиорганофосфидов в зависимости от соотношения реагентов и других условий протекания процесса либо остаются в виде осадков, либо растворяются (в последнем случае это свидетельствует о полном расщеплении всех связей фосфор-фосфор и окончании реакции). Холин (VII) представляет в этом ряду совершенно особый случай: при взаимодействии его водных растворов с фосфором фосфин не выделяется, полифосфиды к концу реакции растворяются полностью и фосфор количественно превращается в гипофосфит лишь с небольшой примесью фосфита.

Известно, что гидроксиды  $\beta$ -гидроксиэтилтриалкиламмониев – продукты взаимодействия окиси этилена с водными растворами третичных аминов - в водных растворах представляют собой равновесную систему, включающую триалкиламмониоалкоксидный цвиттер-ион (VIII).



Поэтому взаимодействие белого фосфора с соединениями (III-VII) проводилось как с предварительно полученными гидроксидами  $\beta$ -гидроксиэтилтриалкиламмония, так и, особенно в случае малой устойчивости последних, *in situ* введением в реакционную смесь их предшественников – третичного амина и этиленоксида.

Из литературы известно, что триалкиламмониоэтоксид-анион (VIII), является более сильным нуклеофилом, чем гидроксид-анион. По имеющимся оценкам, его нуклеофильная активность в 35 раз превышает активность гидроксид-аниона. Поэтому преимущественно атаковать молекулу  $P_4$  будет анионная функция цвиттер-иона (VIII), что приведет к обычному для реакций  $P_4$  с анионами раскрытию молекулы  $P_4$  с образованием фосфид-аниона, который в свою очередь будет протонирован водой с образованием интермедиата (IX), включающего холиновый остаток, и гидроксид-аниона.



Наконец, в случае применения в рассматриваемой реакции гидроксидов трибутил- (IV) и диметилбензил-β-гидроксиэтиламмония (V), реагирующих с фосфором в водно-органической среде, кроме образующихся для всех холинов (III-VII) в водной среде гипофосфитного и фосфитного анионов, дополнительно фиксируется образование β-гидроксиэтилфосфонитного аниона  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{PH}(\text{O}_2)^-$ . Его строение вполне доказывается параметрами спектра ЯМР  $^{31}\text{P}$ . Образование этого аниона можно представить как следствие Р-β-гидроксиэтилирования гипофосфитного аниона в его Р(III) таутомере этиленоксидом, присутствующим в системе за счет рассмотренной выше обратимости образования холина из третичного амина и этиленоксида.

## **2. Получение холингипофосфита на основе реакции белого фосфора и водного раствора холина**

Выше уже говорилось об уникальных особенностях поведения холина по отношению к фосфору в ряду других исследованных гидроксидов четвертичных аммониевых катионов, о способности его водных растворов практически количественно превращать белый фосфор в гипофосфит, не выделяя при этом фосфористого водорода. Все это делает холин особенно привлекательным для разработки промышленно приемлемого способа получения гипофосфита.

В связи с этим реакция холина с белым фосфором изучена более подробно. Выявлены оптимальные условия, приводящие к полной конверсии фосфора и селективного образования гипофосфита β-гидроксиэтилтриметиламмония (холингипофосфита). Эта реакция изучалась в различных реакционных средах – (табл. 2). Ее проводили в течение 8-10 часов при температуре 50-80° С. Продукты после удаления непрореагировавших компонентов анализировались методом спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$ . Из таблицы 2 видно, что по всем интересующим нас показателям вода явно превосходит другие исследованные растворители. В частности, во всех неводных средах отмечается образование фосфина. Из таблицы 2 также следует, что для протонодонорных растворителей с увеличением их кислотности в ряду: вода, метанол, этиленгликоль, фенол происходит уменьшение соотношения гипофосфит:фосфит и увеличение выхода полиорганосфосфида.

На основании серии опытов в водных растворах был сделан вывод, что скорость реакции и состав продуктов существенно зависят от соотношения компонентов. Оптимальное количество холина 4-4.5 моль на 1 моль  $\text{P}_4$ . Наибольший выход гипофосфита достигается при 15-20-кратном избытке воды по отношению к рассчитанному. При использовании воды меньше 5 моль на 1 моль белого фосфора фиксируется появление фосфина. Уменьшение



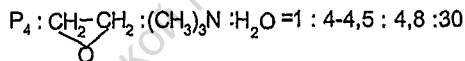
Таблица 2

Взаимодействия белого фосфора с холином в различных растворителях  
при соотношении  $P_4$ :холин = 1:4

Растворитель	рK <sub>a</sub> растворителя	Соотношение продуктов, %		Выход полиорганофосфида, % масс. на P <sub>4</sub>
		гипофосфит	фосфит	
Бензол	43	68	32	30
Вода	15.7	90-95	10-5	нет
Метанол	15.1	78	22	28
Этиленгликоль	14.22	44	56	38
Фенол	9.98	42	58	55

количества холина (менее 4 молей на моль P<sub>4</sub>) приводит к неполной конверсии фосфора и образованию нерастворяющегося полиорганофосфида.

Было также изучено проведение реакции в варианте *in situ*, то есть без предварительного получения холина в следующем диапазоне соотношений реагентов:

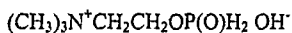


Оказалось, что увеличение количества окиси этилена больше 5 моль на 1 моль белого фосфора приводит к увеличению доли примеси (фосфита). Избыток триметиламина не влияет на выход целевого продукта. Уменьшение количества триметиламина, окиси этилена (менее 4 моль) и воды (менее 8 моль) приводит к падению конверсии белого фосфора. Оптимальный интервал температур 50-70°С.

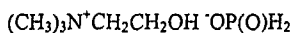
В ходе реакции водного раствора холина с белым фосфором последний быстро превращался в черный мелкодисперсный порошок (полиорганофосфид), элементный анализ которого показал, что по ходу протекания реакции содержание фосфора в нем уменьшается от 70 до 30% фосфора. Полученный таким образом полиорганофосфид содержит также углерод, водород и азот. Будучи введенным в реакцию с водным раствором холина, полиорганофосфид, как и белый фосфор, приводит к образованию холингипофосфита. Реакция проходит за 8-10 часов с практически полным исчезновением полимерного фосфорного соединения.

Строение и состав продуктов реакции P<sub>4</sub> с водным раствором холина были доказаны методами спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P, ИК, данными элементного анализа и встречным синтезом. В спектре ЯМР <sup>31</sup>P продукта гипофосфитной структуры имеется характерный триплет

(1:2:1) при 0.4 м.д.,  $^1J_{PH}$  483 Гц. Спектр ЯМР  $^1H$  в ДМСО- $d_6$  ( $\delta$ , м.д.) 3.17 с (9H,  $CH_3N$ ), 3.47 м (2H,  $CH_2N$ ), 3.80 м (2H,  $CH_2O$ ). ИК спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1176 (P=O), 2270 (P-H), 3300 (OH). Эти спектральные результаты соответствуют двум изомерным солевым структурам – гидроксиду холинового эфира гипофосфористой кислоты (X) и холиновой соли той же кислоты (XI).



X



XI

Потенциометрическое титрование 0.1 н соляной кислотой выявило нейтральный характер гипофосфита, и это противоречит гидроксидной структуре (X), которая должна быть сильным основанием. В спектре ЯМР  $^{31}P$  отсутствует спин-спиновое расщепление, характерное для фрагмента  $POCH_2$  и это также противоречит структуре (X). Наконец холиновая соль гипофосфористой кислоты (XI), полученная взаимодействием эквивалентных количеств гипофосфористой кислоты и холина, имеет те же спектральные и другие характеристики, что и гипофосфит, выделенный из реакции белого фосфора с холином.

Таким образом, в исследованной нами реакции белого фосфора с холином в качестве основного продукта действительно образуется холиновая соль гипофосфористой кислоты (XI).

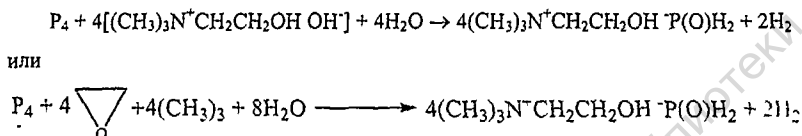
Фосфитный продукт в спектре ЯМР  $^{31}P$  имеет сигнал с  $\delta_p$  4.8 м.д.,  $^1J_{PH}$  558 Гц. Спектр ЯМР  $^1H$  в  $D_2O$  ( $\delta$ , м.д.): 2.98 с (18H,  $CH_3N$ ), 3.31 м (4H,  $CH_2N$ ), 3.78 м (4H,  $CH_2O$ ); в спектре ЯМР  $^{31}P$  отсутствует спин-спиновое расщепление, характерное для фрагмента  $POCH_2$ . На основании этих спектральных данных и элементного анализа выделенного продукта, он представляет собой бис- $\beta$ -гидроксиэтилтриметиламмониевую соль фосфористой кислоты (дихолинфосфит)  $[(CH_3)_3N^+CH_2CH_2OH]_2^{2-}O_2P(O)H$ . Спектральные и другие характеристики дихолинфосфита, полученного встречным синтезом взаимодействием холина с  $H_3PO_3$  в мольном отношении 2:1, полностью совпадают с вышеуказанными данными. Таким образом, минорным продуктом реакции белого фосфора с холином является дихолиновая соль фосфористой кислоты.

Наконец, было изучено влияние соотношения реагентов и температуры на время протекания реакции при молярных соотношениях  $P_4$ :холин = 1:1; 1:2; 1:4 и 1:8 и постоянном соотношении  $P_4$ : $H_2O$  = 1:68. Установлено, что при изменении соотношения  $P_4$ :холин от 1:1 до 1:8 и температуры от 55 $^{\circ}$  до 70 $^{\circ}$ C время реакции уменьшается в 2 – 3.5 раза.

Проведенные исследования позволили предложить промышленности способ получения гипофосфита  $\beta$ -гидроксиэтилтриметиламмония, который выгодно отличается от известных способов получения солей гипофосфористей кислоты простотой и доступностью реагентов,

безотходностью, экологической чистотой, так как не сопровождается образованием ядовитого фосфина. Полное отсутствие фосфина резко снижает пожароопасность и вредность производства. Предложенный способ целесообразен технологически и экономически, так как он одностадийен: гипофосфит получается непосредственно из элементарного фосфора с высоким выходом и почти полной селективностью по фосфору.

Стехиометрия реакции получения холингипофосфита из холина, воды и белого фосфора или триметиламина, этиленоксида, воды и белого фосфора такова:



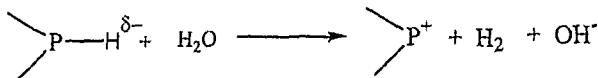
Таким образом, стехиометрия однозначно указывает, что вторым продуктом реакции является молекулярный водород. И нам удалось экспериментально (методами ГЖХ и фотоэлектронной спектроскопии) подтвердить, что в ходе взаимодействия холина с белым фосфором действительно выделяется молекулярный водород.

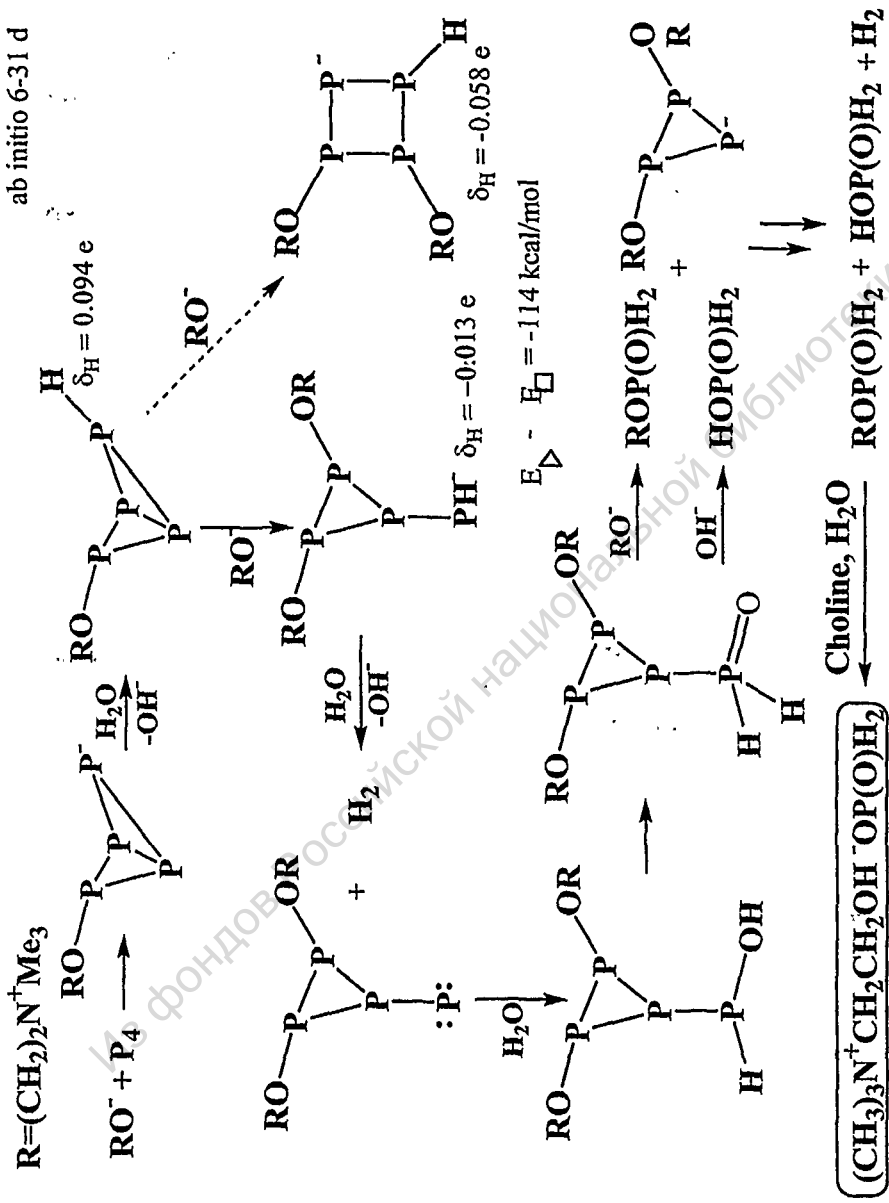
Возникают три вопроса, требующие ответа:

1. Каково происхождение молекулы водорода?
2. Почему в случае реакции с холином в противоположность всем другим изученным случаям выделяется водород, а не фосфин?
3. В чем причина такого особого поведения холина?

Схема представленная на странице 12 позволяет наметить подходы к ответам на эти вопросы.

Логично предположить, что генерирование молекулярного водорода в реакции  $P_4$  с холином в водной среде происходит за счет протонирования водой атома водорода в каком-то интермедиате со связью P-H (или в конечной молекуле  $PH_3$ ), если атом водорода в последних несет частичный отрицательный заряд (гидридоподобен) и, следовательно, возможен гидридный перенос.

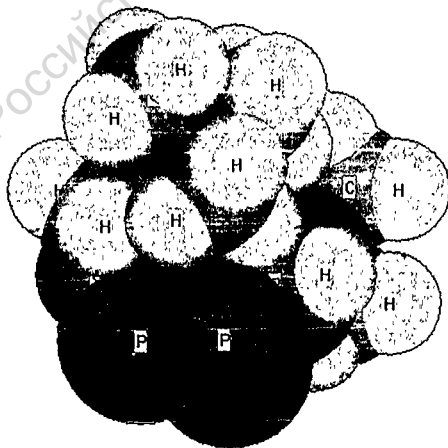




Однако квантово-химический расчет показал, что ни в фосфине, ни в продукте протонирования первичного продукта взаимодействия  $P_4$  с гидроксид-анионом, ни с анионом холина атом водорода при атоме фосфора не несет частичного отрицательного заряда, наоборот, он заряжен слегка положительно, и поэтому не может служить источником молекулярного водорода.

Тем не менее, как показал квантово-химический расчет, на пути реакции белого фосфора с анионами действительно образуются частицы с анионидным атомом водорода. Это четырехфосфорные анионы, образующиеся во втором акте разрыва связи P-P под действием, например, аниона холина. Анион с трехчленным циклом термодинамически значительно выгоднее аниона с четырехчленным циклом и, следовательно, образуется по преимуществу первый из них.

В соответствии с привычными и вполне логичными схемами, применяемыми при рассмотрении механизмов реакций белого фосфора с нуклеофилами в протонодонорных средах, следовало бы с уверенностью ждать протонирования фосфидного центра в рассматриваемом интермедиате. Но рассмотрение пространственной модели этого интермедиата (типа модели Стюарта-Бриглеба, радиус атомов на которых пропорционален ван-дер-ваальсовским радиусам) позволяет убедиться, что фосфидный центр очень сильно пространственно экранирован холиновыми остатками и подход к нему молекулы воды затруднен. Гидридоподобный же атом водорода при фосфидном центре стерически почти не затруднен.



Поэтому конкуренция между обычным протонированием фосфидного атома фосфора и протонированием гидридоподобного атома водорода с образованием молекулы водорода

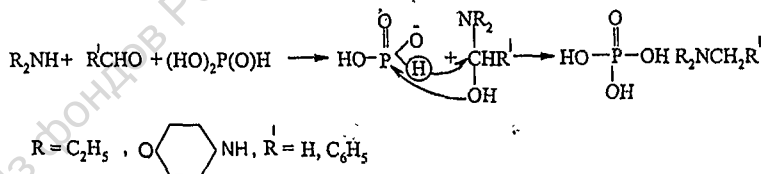
может сложиться в пользу последней реакции. Именно это мы и наблюдаем экспериментально.

При гидридном переносе водорода от фосфора к протону воды формируется фосфинидный центр – атом P(I). Внедрение его в молекулу воды начинает путь к конечному продукту – холиновой соли гипофосфористой кислоты наверняка получается как гидролизом холинового эфира этой кислоты, так и нейтрализацией исходным холином свободной  $H_2P(O)OH$ .

Замена триметиламмониевого катиона в холине на другой тризамещенный аммониевый центр может привести к столь сильному экранированию фосфинидного центра, что сильно затрудняется подход воды уже и к гидридному водороду, что приводит к ингибированию образования молекулярного водорода, и реакция направляется по другим путям, приводящим, в частности, к выделению фосфина.

Таким образом, мы получили приблизительные ответы на все обозначенные выше вопросы.

Нам удалось также распространить развитые выше представления о гидридном переносе водорода от фосфора на фосфорсодержащие анионы со связью P–H. Способность водорода фрагмента P–H к гидридному сдвигу была доказана для реакций в системах: вторичный амин - альдегид - фосфористая кислота. В качестве аминов использовались диэтиламин, морфолин; в качестве альдегидов – водный раствор формальдегида и бензальдегид. Единственным продуктом являлся фосфат третичного аммония, образующийся по нижеприведенной схеме. После обработки полученных солей щелочью были выделены соответствующие третичные амины, строение которых было подтверждено физико-химическими методами и данными элементного анализа.



В этих реакциях фосфористая кислота может быть заменена своими ди-, моноватерными солями.

Таким образом, в условиях изученных нами тройных конденсаций основным процессом является окисление фосфитного аниона до фосфатного за счет гидридного переноса водорода от фосфора к позитивированному атому углерода  $\alpha$ -гидроксиалкиламмониевого катиона. Квантово-химический расчет *ab initio* в высоких базисах, в том числе с учетом электронной корреляции, показал, что в противоположность самой фосфористой кислоте, где

атом водорода во фрагменте P–H позитивирован. в ее анионе ситуация обратная – атом водорода в том же фрагменте несет частичный отрицательный заряд (табл. 3), и, следовательно, он способен к гидридному переносу, что мы и наблюдали экспериментально по образованию третичных аминов из вторичных.

Таблица 3

Расчет *ab initio* заряда на атоме водорода во фрагменте P–H

Объект	Метод расчета		
	6-31G(2d)	6-31++G(2d)	6-31++G(2d)//mp2
Фосфористая кислота	+0.053	+0.121	+0.133
Моноанион фосфористой кислоты	-0.114	-0.069	-0.048
Дианион фосфористой кислоты	-0.305	-0.387	-0.378

На основе разработанного нами способа получения холингипофосфита, совместно с НИЦ ВПО "Химпром" им. С.М. Кирова (г. Волгоград), было выпущено три опытно-промышленные партии холингипофосфита. Они были проанализированы методом спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$ . Соотношение холингипофосфита и дихолинфосфита для всех партий находилось в интервале 2.6 – 3.0:1.

Все образцы опытно-промышленных партий содержали также исходный холин (13–30%), который нежелателен при использовании холингипофосфита в качестве восстановителя в процессах химического никелирования. Поэтому эти партии были нами доработаны посредством введения необходимого количества белого фосфора для более полного превращения холина в холингипофосфит. Содержание холина в доработанных партиях не превышало 6%. Испытания показали, что доработанные таким образом промышленные партии холин-гипофосфита пригодны для химического никелирования в радиоэлектронной промышленности.

В промышленных условиях первостепенное значение имеет контроль хода процесса и качества конечного продукта, причем способами, адаптированными именно к производственным условиям, как завода-производителя, так и лабораторий потребителей продукта. Существующие методы раздельного определения гипофосфита и фосфита при их совместном присутствии в щелочной среде – иодометрия, перманганатометрия, броматометрия и хроматометрия – сложны и трудоемки. Они не позволили нам получать достаточно надежные и воспроизводимые результаты, тем более в присутствии органических компонентов – холина и его катиона.

Более перспективными оказались два ускоренных цериметрических метода – окисле-

ние гипосфит- и фосфит-анионов сульфатом церия отдельно при соответствующем регулировании температуры и цериметрическое определение количества иона  $\text{Cu(II)}$ , образующегося восстановлением  $\text{Cu(II)}$  гипофосфитом и фосфитом также при разных температурах. Проведенная нами подробная экспериментальная оценка этих двух подходов позволила сделать вывод о преимуществах второго из них по экспрессности, трудоемкости, точности и воспроизводимости. Медь-моделированное цериметрическое определение холингипофосфита и дихолинфосфита в их холинсодержащих смесях было адаптировано к производственным условиям и использовано как заводской лабораторией для контроля производства при выпуске опытно-промышленных партий холингипофосфита, так и при контроле его качества у производителя и у потребителя. Этот метод был также успешно применен нами и к определению гипофосфита и фосфита натрия в их смесях.

### 3. Получение фосфористой кислоты на основе реакции белого фосфора и водного раствора холина

В результате взаимодействия белого фосфора с холином и водой наряду с холингипофосфитом образуется и некоторое количество дихолинфосфита. Учитывая увеличение промышленных потребностей в фосфористой кислоте нами была поставлена задача получения ее из дихолинфосфита. С этой целью были найдены условия, при которых в реакции холина с белым фосфором преимущественно образуется дихолинфосфит и разработан способ получения из него фосфористой кислоты с рециклом холина.

Для неорганических реакций известно, что при конкуренции между возможным образованием гипофосфита и фосфита образованию последнего способствует сильно щелочная среда. Были изучены условия получения фосфористой кислоты, основанные на окислении гипофосфит-иона до фосфит-иона в сильнощелочной среде (45 – 50%-ный раствор холина) и найдены оптимальные мольные соотношения  $\text{P}_4:\text{холин}:\text{H}_2\text{O} = 1:8:(20-30)$ . Температуру реакции поддерживали в интервале 50 – 80°C в течение 8-10 часов. Как и при синтезе холингипофосфита наблюдалось интенсивное выделение водорода и образование реакционноспособного полимерного органофосфида, при этом не зафиксировано образования  $\text{PH}_3$ . Однако, по данным спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$ , реакционная смесь содержит и гипофосфит, и фосфит. Таким образом, несмотря на значительный избыток холина и щелочную среду, достичь 100%-ного образования дихолинфосфита не удалось.

Для более полного перехода гипофосфит-иона в фосфит-ион нами был разработан способ окисления в присутствии гидроксидов щелочноземельных металлов –  $\text{Ba(OH)}_2$  или  $\text{Ca(OH)}_2$ , наличие которых способствует смещению равновесия реакции в сторону образования фосфитов, т.к. происходит выведение фосфита бария или кальция из реакционной среды



в виде осадка.

Предложенный способ включает следующие основные операции:

1. Взаимодействие элементарного фосфора в присутствии гидроксида бария или кальция с триметиламином, окисью этилена и водой, либо с холином и водой при температуре 50-85° С, при этом выпадает осадок фосфита бария или кальция.

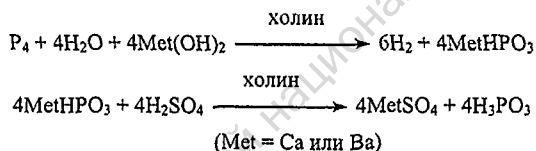
2. Удаление фильтрованием осадка фосфита металла. Фильтрат содержит холин. В случае использования Ва(ОН)<sub>2</sub>, холин может быть возвращен в процесс (рецикл).

3. Разложение фосфита бария или кальция избытком серной кислоты с получением раствора фосфористой кислоты и сульфата бария.

4. Очистка фосфористой кислоты от избытка сульфат-ионов рассчитанным количеством гидроксидом бария. Полученный раствор фосфористой кислоты имеет концентрацию 3-5%.

5 Концентрирование очищенного раствора фосфористой кислоты до требуемой величины.

Стехиометрия процесса такова:



Предложен и опробован способ регенерации холина из содержащих его растворов обработкой их щелочными агентами.

Разработанный нами способ получения фосфористой кислоты дает высокий выход фосфористой кислоты (80-89%) высокой чистоты по фосфору.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что белый фосфор, реагируя с водным раствором гидроксида триметил-β-гидроксиэтиламония (холина), дает почти исключительно гипофосфит холина, молекулярный водород, но не фосфин. В то же время водные растворы гидроксидов тетраэтил- и тетрабутиламониев, триэтил-, трибутил-, диметилбензил-β-гидроксиэтиламониев и N-метилпиперидил-β-гидроксиэтиламония реагируют с белым фосфором подобно неорганическим щелочам, образуя смеси гипофосфитов и фосфитов перечисленных катионов, фосфин и полиорганофосфид.
2. Установлена существенная роль, в механизмах образования гипофосфитной и фосфитной структур при взаимодействии белого фосфора с холином, пространственного

экранирования триметиламмониевым заместителем фосфидного центра в ключевых интермедиах и гидридного переноса в них от атома фосфора к протону воды с образованием молекулярного водорода.

3. Изучена реакция алкилирования аминов, обусловленная гидридным переносом водорода от фосфора фосфитных анионов к позитивированному атому углерода  $\alpha$ -гидроксиалкиламмониевого катиона, которая имеет место в ходе изученных нами конденсаций в тройных системах вторичный амин - альдегид - фосфористая кислота или ее натриевые соли. Эти конденсации приводят к фосфатам третичного аммония.
4. Разработан новый экологически приемлемый и технологичный способ получения гипофосфита  $\beta$ -гидроксиэтилтриметиламмония (холингипофосфита) из белого фосфора, холина и воды, либо белого фосфора, триметиламина, этиленоксида и воды, характеризующийся полной конверсией  $P_4$ , на 95% превращающегося в холингипофосфит и исключая образование фосфина. Проведена оптимизация получения холингипофосфита из белого фосфора указанными выше способами по соотношению реагентов, температуре, растворителю и продолжительности процесса. Выпущены опытно-промышленные партии холингипофосфита.
5. Разработана и адаптирована к производственным условиям ускоренная цериметрическая методика определения холингипофосфита, дихолинфосфита и холина при их совместном присутствии, а также гипофосфита и фосфита натрия в их смесях.
6. Разработан способ получения фосфористой кислоты с выходом до 89% на основе белого фосфора, триметиламина, окиси этилена и воды в присутствии гидроксидов щелочноземельных металлов.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Фридланд Н.С., Иванов Б.Е., Крохина С.С., Платова Е.В. Взаимодействие белого фосфора с холином и водой. I. Реакции в различных средах. // Ж. орган. химии. – 1994. – Т.30, вып.10. – С.1462 – 1467.
2. А. с. 1616036 СССР, МКИ<sup>6</sup> С 01 В 25/165. Способ получения гипофосфита натрия /Б.Е. Иванов, С.С. Крохина, Е.В. Платова и др. (СССР). - № 4665778; заявл. 16.01.89; опубл. 20.01.96. Бюл. №2. –1 с.: ил.
3. А. с. 1616037 СССР, МКИ<sup>6</sup> С 01 В 25/165. Способ получения гипофосфита натрия /Б.Е. Иванов, С.С. Крохина, Е.В. Платова и др. (СССР). - № 4665779; заявл. 16.01.89; опубл. 27.01.96. Бюл. №3. –1 с.: ил.

4. А. с. 1594950. СССР, МКИ <sup>6</sup> С 07F 9/02CF. Способ получения гипофосфитов β-оксисилкитриметиламмония. / Б.Е. Иванов, С.С. Крохина, Е.В. Платова и др. (СССР). - № 4665941; заявл. 16.01.89; опубл. 27.01.96. Бюл. №3. -1 с.: ил.

5. А. с. 1614451 СССР, МКИ <sup>6</sup> С07 F 9/02, С07С211/63, С2 5ДЗ М<sub>2</sub>. Гипофосфит β-оксизетилтриметиламмония в качестве реагента-восстановителя при электрохимическом никелировании и способ его получения / Б.Е. Иванов, С.С. Крохина, Е.В. Платова и др. (СССР). - № 4637777; заявл. 16.01.89; опубл. 10.02.96. Бюл. №4. -1 с.: ил.

6. Пат. 2179152. РФ, МПК<sup>3</sup> С01В25/163. Способ получения фосфористой кислоты (Варианты). /Батыева Э.С., Платова Е.В., Бадеева Е.К. Заявлено 31.01.00; опубл. 10.02.02.

7. Иванов Б.Е. Интенсификация методов синтеза фосфорсераорганических соединений - эффективных добавок для резиновых смесей / Б.Е.Иванов, С.С. Крохина, Е.К. Бадеева, Е.В. Платова, Ф.Г. Насыбуллина, В.Б. Иванов, Г.И Федоров // Юбилейная научно-методическая конференция "III КИРПИЧНИКОВСКИЕ ЧТЕНИЯ" - Казань 2003. Материалы конференции. С. 454-455.

8. Батыева Э.С. Новые подходы к синтезу фосфорорганических соединений в рамках элементного фосфора / Э.С. Батыева, Е.В. Платова, Е.К. Бадеева, Л.И. Куршсва, О.Г. Сияшин // Международная конференция по органической химии "Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности", посвященная 145-летию теории строения органических соединений А.М. Бутлерова и 100-летию памяти о Ф.Ф. Бейльштейне - Санкт-Петербург 2006. Материалы конференции. С.478.

1006 А  
21768

№ 2 1 7 6 8

Из фондов Российской национальной библиотеки

*Отпечатано в ООО «Печатный двор».  
г. Казань, ул. Журналистов, 1/16, оф.207  
Тел: 272-74-59, 541-76-41, 541-76-51.  
Лицензия ПД №7-0215 от 01.11.2001 г.  
Выдана Поволжским межрегиональным  
территориальным управлением МПТР РФ.  
Подписано в печать 18.10.2006 г. Усл. п.л 1,19.  
Заказ № К-5467. Тираж 100 экз. Формат 60x84 1/16.  
Бумага офсетная. Печать - ризография.*