

На правах рукописи

ПЛАТОВА ЕЛЕНА ВАЛЕНТИНОВНА

**РЕАКЦИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ С БЕЛЫМ
ФОСФОРом. ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФИТОВ И ГИПОФОСФИТОВ
ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ**

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
Иванов Борис Евгеньевич

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.

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- β -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- β -гидроксиэтиламмониев и N-метилпиперидил- β -гидроксиэтиламмония 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 α -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

гипофосфита β -гидроксиэтилтриметиламмония (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

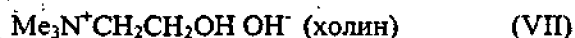
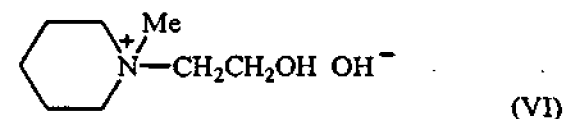
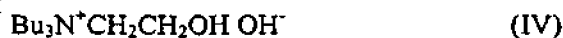
Реакции четвертичных аммониевых оснований с белым фосфором.

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 аналогах спиртовой группы – предшественника алкоголятной функции и близко расположенного от нее катионного тетраалкиламмониевого центра может существенно изменить ход реакции с P₄ 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.

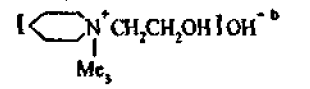
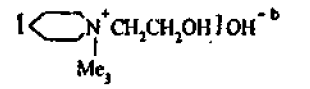


Условия и основные результаты взаимодействия белого фосфора с гидроксидами тетраалкиламмониев (I-VII) представлены в таблице 1:

В спектрах ЯМР ³¹P реакционной смеси, образующейся при взаимодействии P₄ с 35%-ным и 15%-ным водными растворами (Et)₄N⁺OH⁻ (I) и с 5.4 %-ным водным раствором (Bu)₄N⁺OH⁻ (II) зафиксированы сигналы, соответствующие гипофосфиту и фосфиту тетраалкиламмония в примерно равных концентрациях. Отмечается также выделение фосфина.

Таблица I

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

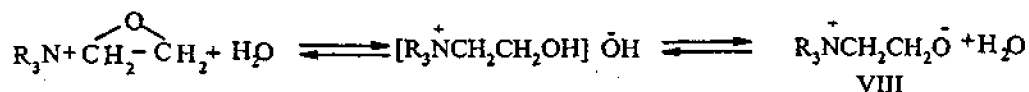
№ п/п	Четвертичное аммониевое основание	Реагенты, моль/моль P ₄				Соотношение продуктов: гипофосфит:фосфит: т.фосфо-нит	Выход полиорган офосфида, % масс. на P ₄	Конверсия P ₄ в растворимы е соединения в PH ₃ , %
		R ₄ N ⁺ OH ⁻	Амин	Этилен- оксид	Вода			
I	35% раствор Et ₄ N ⁺ OH ⁻	4	-	-	60	78:22	0	100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

^a выделение фосфина, ^b R₄N⁺OH⁻ синтезировался in situ, ^c для гомогенизации системы добавлялся изопропанол, ^d 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.

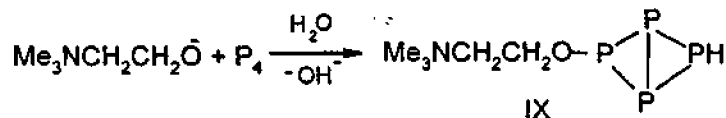
Что же касается гидроксидов четвертичных аммониевых катионов с β-гидроксиэтильной группой (III-VII), то, как нами и предполагалось, они реагируют с белым фосфором несколько по-другому. Взвеси полиорганофосфидов в зависимости от соотношения реагентов и других условий протекания процесса либо остаются 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 β-гидроксиэтилтриалкиламмониев – продукты взаимодействия окиси этилена с водными растворами третичных аминов - в водных растворах представляют собой равновесную систему, включающую триалкиламмонииалкоксидный цвиттер-ион (VIII).



Поэтому взаимодействие белого фосфора с соединениями (III-VII) проводилось как с предварительно полученными гидроксидами β-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 триалкиламмониеэтоксид-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 P₄ будет анионная функция цвиттер-иона (VIII), что приведет к обычному для реакций P₄ с анионами раскрытию молекулы P₄ 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}P . Образование этого аниона можно представить как следствие P-β-гидроксиэтилирования гипофосфитного аниона в его P(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}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 P₄. 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

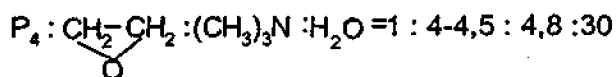
Таблица 2

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

Растворитель	pK _a растворителя	Соотношение продуктов, %		Выход полиорганофосфида, % масс. на P ₄
		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 P₄) 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 P₄ с водным раствором холина были доказаны методами спектроскопии ЯМР ¹H, ³¹P, ИК, данными элементного анализа и встречным синтезом. В спектре ЯМР ³¹P 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 (δ , м.д.) 3.17 с (9H, CH_3N), 3.47 м (2H, CH_2N), 3.80 м (2H, CH_2O). ИК спектр (ν , 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 эквимольных 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).

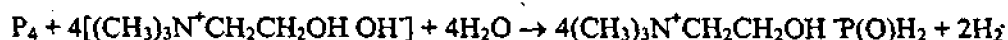
Фосфитный продукт в спектре ЯМР ^{31}P имеет сигнал с δ_p 4.8 м.д., $^1J_{PH}$ 558 Гц. Спектр ЯМР 1H в D_2O (δ , м.д.): 2.98 с (18H, CH_3N), 3.31 м (4H, CH_2N), 3.78 м (4H, CH_2O); в спектре ЯМР ^{31}P отсутствует спин-спиновое расщепление, характерное для фрагмента $POCH_2$. На основании этих спектральных данных и элементного анализа выделенного продукта, он представляет собой бис- β -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.

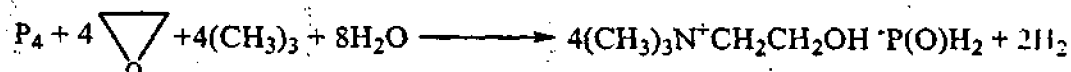
Проведенные исследования позволили предложить промышленности способ получения гипофосфита β -гидроксиэтилтриметиламмония, который выгодно отличается от известных способов получения солей гипофосфористей кислоты простотой и доступностью реагентов,

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:



или



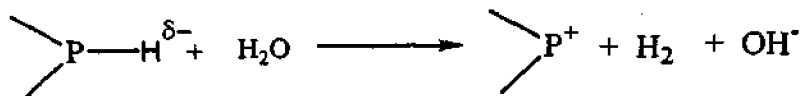
Таким образом, стехиометрия однозначно указывает, что вторым продуктом реакции является молекулярный водород. И нам удалось экспериментально (методами ГЖХ и фотоэлектронной спектроскопии) подтвердить, что в ходе взаимодействия холина с белым фосфором действительно выделяется молекулярный водород.

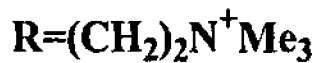
Возникают три вопроса, требующие ответа:

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?

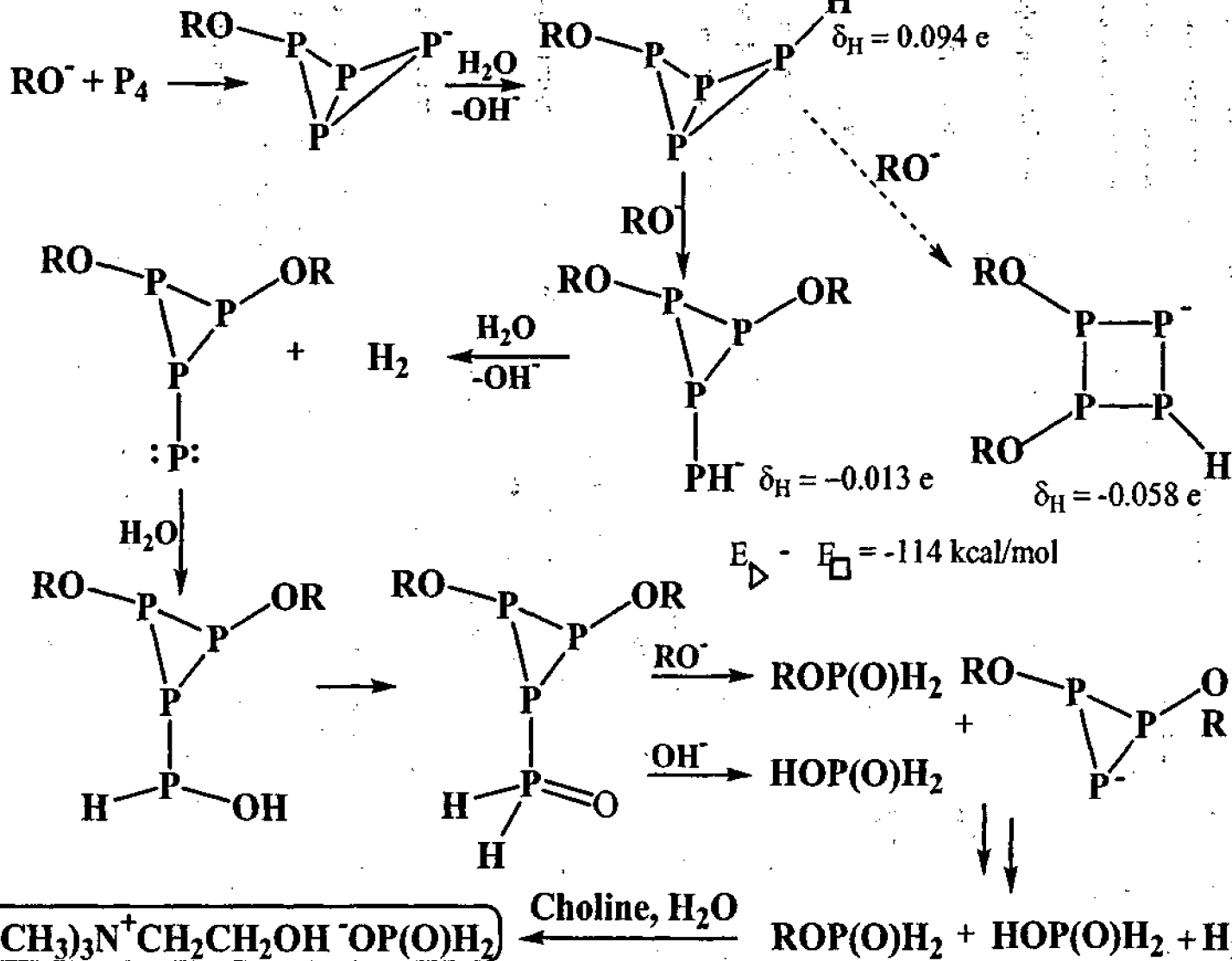
Схема представленная на странице 12 позволяет наметить подходы к ответам на эти вопросы.

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.





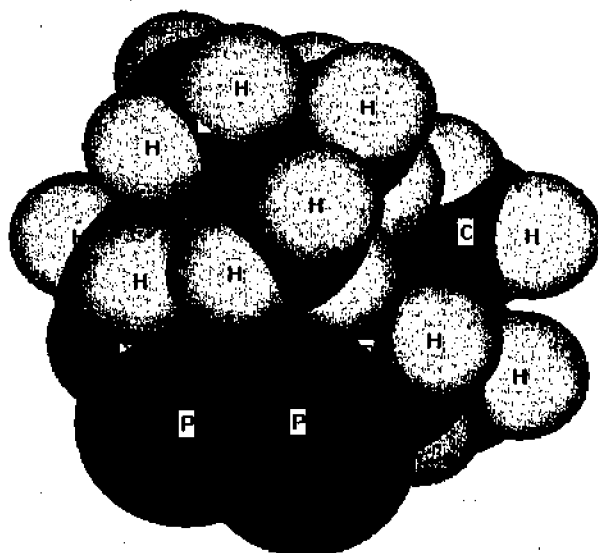
ab initio 6-31 d



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 анионоидным 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

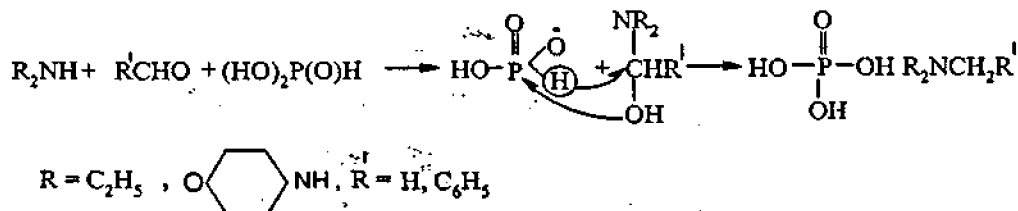
может сложиться в пользу последней реакции. Именно это мы и наблюдаем экспериментально.

При гидридном переносе водорода от фосфора к протону воды формируется фосфиниденовый центр – атом P(I). Внедрение его в молекулу воды начинает путь к конечному продукту – холиновая соль гипофосфористой кислоты наверняка получается как гидролизом холинового эфира этой кислоты, так и нейтрализацией исходным холином свободной $\text{H}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$.

Замена триметиламмониевого катиона в холине на другой тризамещенный аммониевый центр может привести к столь сильному экранированию фосфидного 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 использованы 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-, моносодержащими 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 α -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}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 отдельного 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 Cu(I) , образующегося восстановлением 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 молярные соотношения P_4 :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 PH_3 . Однако, по данным спектроскопии ЯМР ^{31}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 – Ba(OH)_2 или 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.

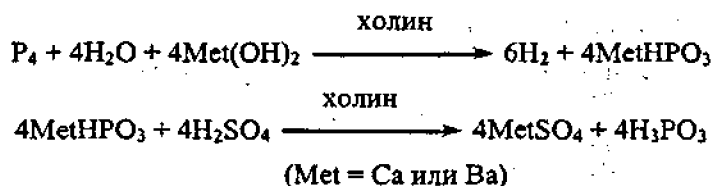
2. Удаление фильтрованием осадка фосфита металла. Фильтрат содержит холин. В случае использования $Ba(OH)_2$, холин может быть возвращен в процесс (рецикл).

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 тетрабутиламмониев, триэтил-, трибутил-, диметилбензил-β-гидроксиэтиламмониев и N-метилпиперидил-β-гидроксиэтиламония реагируют с белым фосфором подобно неорганическим щелочам, образуя смеси гипофосфитов и фосфитов перечисленных катионов, фосфин и полиорганосфосфид.
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 интермедиатах 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 α -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 β -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, МКИ⁶ 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, МКИ⁶ 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 ⁶ С 07F 9/02CF. Способ получения гипофосфитов β-оксиалкилтриметиламмония. / 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 ⁶ С07 F 9/02, С07С211/63, С2 5ДЗ М₂. Гипофосфит β-оксиэтилтриметиламмония 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, МПК³ 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. Куршева, О.Г. Синяшин // 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.

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.

